

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة مصطفى اسطمبولي معسكر
Université Mustapha Stambouli de Mascara



Faculté des Sciences Exactes
Département de Physique
Laboratoire de Physique Quantique, de la Matière
et de Modélisation Mathématiques (LPQ3M)

Thèse de Doctorat 3^{ème} cycle

Spécialité : Physique

Option : Matériaux pour les Energies nouvelles

Intitulé

Etude des matériaux semi-conducteurs pour les applications thermoélectriques

Présentée par : **Yakhou Houcem Eddine**

Devant le jury :

Président	Baltach Hadj	Professeur	Univ. Mascara
Directeur de thèse	Maachou Abdelkader	MCA	Univ. Mascara
Co-Directeur de thèse	Riane Houaria	MCA	Univ. Mascara
Examineur	Belfedal Abdelkader	Professeur	Univ. Mascara
Examineur	Rozal Habib	Professeur	Univ. Sidi Bélabes

Année Universitaire : 2021/2022

Abstract :

Based on first principle methods, structural, electronic and thermoelectric properties of cubic structures of spinel sulfides A_2BS_4 with ($A=Sc$ and Y ; $B=Cd$ and Zn), bi-alkali antimonite AB_2Sb with ($A=K, Cs$ and Rb ; $B=K$ and Na) and Zintl materials $NaXAs$ with ($X=Sn$ and Pb) have been investigated. We have calculated the lattice parameter a , the bulk modulus B , its pressure derivative B_0 and the density of states (DOS) by using the full potential-linearized augmented plane wave method within the density functional theory (DFT). The computations were done by treating the exchange-correlation potential with the generalized gradient approximation (GGA) and modified Becke-Johnson potential approximation (TB-mBJ) and by using new parameters of the original TB-mBJ proposed by Koller et al. This new parameterization yields band gaps in very good agreement with experiments. These compounds were found to be semiconductors and they have all direct bandgaps at the center of Brillouin zone (Γ). Furthermore, the thermoelectric parameters represented by the Seebeck coefficient, electrical and thermal conductivities were calculated employing the Boltzmann transport equations resolved in respect to DFT eigenvalues. Based on the reported results, the reported parameters recommend that these compounds are suitable candidates for thermoelectric applications.

Keywords: Spinel sulfides, bi-alkali antimonite, Zintl materials, TB-mBJ, thermoelectric, Boltzmann transport theory.



Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse de doctorat a été mené au sein du Laboratoire de Physique Quantique de la Matière et de Modélisation Mathématiques (LPQ3M), sous la direction du Dr. **MAACHOU Abdelkader**, Maître de Conférences-A- à l'Université Mustapha Stambouli de Mascara. Je lui exprime particulièrement toutes mes reconnaissances pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques, ses qualités humaines et sa constante disponibilité.

Je remercie également Dr. **RIANE Houaria**, Maître Conférencière-A- à l'Université Mustapha Stambouli de Mascara, codirecteur de la thèse de m'avoir aidé, sa collaboration est également efficace tout au long de ce travail.

J'adresse un très grand merci pour le professeur **SAHNOUN Mohammed** que je remercie infiniment pour m'avoir permis pendant ces années d'effectuer mes travaux de recherche au sein du laboratoire dans lequel j'ai passé des moments très remarquables au chemin de la recherche scientifique, des moments inoubliables dans ma vie durant lesquelles j'ai appris beaucoup de choses et durant lesquels j'ai eu mon expérience primitive, je le remercie surtout de m'avoir initié aux joies de la recherche scientifique.

J'exprime ma profonde gratitude à **Pr. BALTACH Hadj** de l'Université Mustapha Stambouli de Mascara, qui a honoré notre travail en acceptant la présidence du jury.

Mes remerciements s'adressent également aux **Pr. BELFEDAL Abdelkader** de l'Université Mustapha Stambouli de Mascara et **Pr. ROZAL Habib** de l'Université Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes; qui ont apporté tous leurs soins dans l'évaluation de ce travail.

J'associe mes remerciements à l'ensemble des membres du laboratoire LPQ3M. Je remercie tous les enseignants et mes collègues qui ont contribué directement ou indirectement à ma formation de doctorat 3^{ème} cycle, qui m'a soutenu et aidé du premier jour à ma classe primaire jusqu'à ce jour. J'adresse mes sincères gratitude à toute personne qui m'a aidé de loin ou de près pendant mon chemin de formation et surtout à dépasser les obstacles que j'ai rencontré.



Dédicaces

Louange à Allah le clément qui a éclairé mon chemin vers la science, qui m'a donné la volonté, la santé, la chance de poursuivre et de terminer cette thèse dans des bonnes conditions

Je dédie le fruit de mes études : A l'honorable et l'aimable chère mère Hasina, tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence et la source de la tendresse. La prière et la bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.

A mon cher père AbdelKader, rien au monde ne vaut les efforts fournis jours et nuit pour mon éducation et mon bien être, ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

A mes deux chères sœurs Nour El Houda et Khouloude.

A mes chers oncles Hocine, Mourad et Amine vous avez toujours été présents pour les bons conseils. Votre affection et votre soutien m'ont été d'un grand secours au long de ma vie professionnelle et personnelle.

A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin durant mes études.

Quand il y a le souci de réaliser un dessein, tous devient facile pour arriver à nos fins.

Les études sont avant tout, notre unique et seul atout

YAKHOU HOUCEM EDDINE.



SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES	i
LISTE DES TABLEAUX	iv
INTRODUCTION GENERALE	vi
Chapitre I : Principe de la thermoélectricité	01
I.1. Introduction.....	01
I.2.Aspects historiques.....	01
I.3. Applications, avantages et inconvénient.....	01
I.3.1. L'électricité à partir de la chaleur rejetée.....	02
I.3.2. L'électricité à partir de la chaleur humaine.....	04
I.3.3. La réfrigération thermoélectrique.....	05
I.4. Les effets thermoélectriques	05
I.4.1. Effet Seebeck.....	05
I.4.2. Effet Peltier	07
I.4.3. Effet Thomson	07
I.4.4. Équations fondamentales de la thermoélectricité.....	08
I.4.5. Relation entre les coefficients Seebeck, Peltier et Thomson.....	09
I.5. Principes de la conversion d'énergie par effet thermoélectrique.....	09
I.6. L'efficacité thermoélectrique	10
I.7. Propriétés physiques de quelques matériaux thermoélectriques	12

I.8. Influence de la température sur les matériaux thermoélectriques	12
I.8.1. Basses températures	12
I.8.2. Températures ambiantes	13
I.8.3. Températures intermédiaires	13
I.8.4. Hautes températures	13
I.9. Optimisation des propriétés thermoélectriques.....	13
I.9.1. Sélection des matériaux.....	13
I.9.2. La conductivité thermique.....	17
I.10. Conclusion.....	20
Chapitre II : Les matériaux thermoélectriques	21
II.1. Introduction	21
II.2. Matériaux thermoélectriques conventionnels	21
II.3. Approches non conventionnelles	22
II.3.1. Structures de basse dimension	22
II.3.2. Les nouvelles familles de matériaux	24
II.3.2.1. Les oxydes métalliques.....	24
II.3.2.2. Les phases semi-Heusler.....	26
II.3.2.3. Les skutterudites.....	27
II.3.2.4. Les clathrates.....	28
II.3.2.5. Les phases de Zintl.....	29
II.3.2.6. Les Spinelles	31
II.4. Nouvelles tendances dans les matériaux thermoélectriques	32
II.4.1. Direction de nano	32

II.4.2. Conception à partir l'atomes	34
II.4.3. Changement de focalisation du pic local ZT.....	34
II.4.4. Au-delà de l'effet Seebeck	34
II.4.4.1 Effet pyroélectrique.....	35
II.4.4.2 Effet thermo galvanique.....	35
II.4.4.3. Générateur à vapeur d'eau	35
II.5. Conclusion	36
Chapitre III : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et méthodes de calcul	37
III.1. Introduction	37
III.2. Approximation de Born-Oppenheimer	38
III.3. Approximation de Hartree	38
III.4. Approximation de Hartree-Fock.....	40
III.5. Approximation de Hartree-Fock-Slater.....	41
III.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	41
III.6.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	42
III.6.2. Équations de Kohn et Sham	43
II.6.3. Résolution des équations de Kohn-Sham.....	45
III.6.4. Fonctionnelle d'échange-corrélation	47
III.6.4.1. Approximations utilisées en DFT.....	47
A. Approximation de la densité locale LDA.....	47
B. Approximation du gradient généralisé GGA.....	49
C. Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ.....	50

III.6.5. Effets relativistes	52
III.7. Bilan	54
III.8. Classes des méthodes de calcul	55
III.8.1. Méthodes du pseudo-potentiel	55
III.8.2. Méthodes « tout-électrons »	57
III.9. Bases des méthodes de calcul	57
III.9.1. Choix du jeu des fonctions de base	58
III.9.2. Choix des fonctions d'onde	58
III.9.3. Traitement du potentiel	58
III.10. Méthodes de calcul implémentées dans le code de calcul «WIEN2k»	60
III.10.1. Méthode APW	60
III.10.2. Méthode LAPW	62
III.10.2.1. Principe de la méthode	62
III.10.2.2. Rôles des énergies de linéarisation $E_{l,i}$	64
III.10.2.3. Problème des états de semi-cœur	64
III.10.2.4. Méthode LAPW + Orbitales Locales (LAPW+LO).....	65
III.10.3. Méthode APW+lo	65
III.10.3.1. Principe de la méthode	65
III.10.3.2. La méthode APW+ lo+Orbitales Locales (APW+lo+LO)	66
III.10.4. Base mixte LAPW/APW +lo ou L(APW) +lo.....	66
III.10.5. Méthode FP-LAPW et les codes de calcul	67
III.11. Théorie de transport	67
III.11.1. Fondement de la théorie semi-classique de transport.....	68

III.11.2. Les coefficients de transport	70
Chapitre IV : Résultats et Discussion	74
Partie -I- les matériaux spinelles	74
IV.2. Présentation des matériaux spinelles étudiées.	74
IV.3. Propriétés physiques des spinelles à bas de sulfure A_2BS_4 ($A=Sc$ and Y ; $B= Cd$ and Zn)	75
IV.3.1. détails de calcul	75
IV.3.1.1. Optimisation des paramètres de calcul	75
a) Optimisation du nombre de points k	76
b) Optimisation du produit $Rmt \times Kmax$	78
c) Optimisation du paramètre $Gmax$	79
IV.3.2 propriétés structurales.....	81
IV.3.3. Propriétés électroniques.....	84
IV.3.3.1. structure de bande.....	84
IV.3.3.2. Densité d'états (DOS)	90
IV.3.4 Propriétés thermoélectriques	93
IV.3.4.1. Coefficient Seebeck	93
IV.3.4.2. Conductivité électrique	95
IV.3.4.3. Conductivité thermique.....	97
IV.3.4.5. Facteur de mérite	98
IV.4. conclusion.....	100
Partie -II- Les bi-Alkali AB_2Sb ($A= K, Cs$ et Rb ; $B= K$ et Na)	102
IV.5. Introduction	102

IV.5. Propriétés physiques des matériaux bi-Alkali AB ₂ Sb (A= K, Cs et Rb ; B= K et Na).....	102
IV.5.1. Détails de calcul	102
IV.5.2. Propriétés structurales et stabilités	105
IV.5.3. Propriétés électroniques	106
IV.5.3.1. structure de bande.....	106
IV.5.3.2 Densité d'états (DOS)	109
IV.5.4 Propriétés thermoélectriques.....	112
IV.5.4.1. Coefficient Seebeck.....	112
IV.5.4.2. Conductivité électrique.....	113
IV.5.4.3. Conductivité thermique.....	113
IV.5.4.4. Facteur de mérite.....	114
IV.6. conclusion.....	115
 Partie -III- Les Zintl NaXAs (X = Sn et Pb).....	117
 IV.7. Introduction.....	117
IV.8. Propriétés physiques des matériaux Zintl NaXAs (X = Sn et Pb).....	117
IV.8.1. Détail de calcul.....	117
IV.8.2. Propriétés structurales.....	118
IV.8.3. Propriétés électroniques.....	122
IV.8.3.1. La structure de bande.....	122
IV.8.3.2. la densité d'états.....	125
IV.8.4. Propriétés thermoélectriques.....	127

IV.8.4.1. Coefficient Seebeck.....	127
IV.8.4.2 Conductivité électrique.....	128
IV.8.4.3. Conductivité thermique.....	129
IV.8.4.4. Facteur de mérite.....	130
CONCLUSION GENERALE	131

LISTE DES FIGURES

Figure	TITRE	PAGE
Figure I-1	Conception d'un générateur thermoélectrique produisant de l'électricité de la chaleur perdue au niveau du pot d'échappement d'un véhicule (source BMW).	03
Figure I-2	Montre Thermique Seiko : (a) le produit ; (b) coupe transversale; (c) modules thermoélectriques ; (d) schéma d'un module thermoélectrique. (source Seiko).	04
Figure I-3	Schéma explicatif de l'effet Seebeck	05
Figure I-4	Schéma de principe d'un couple TE avec matériaux de type P (conduction par trous h+) et n (électrons e-) ; I est le courant utilisé ou créé	06
Figure I-5	Schéma explicatif de l'effet Peltier	07
Figure I-6	Les Schéma explicatif de l'effet Thomson	08
Figure I-7	Schéma explicatif de Thermocouple.	10
Figure I-8	Module connecté en série électriquement et en parallèle thermiquement.	10
Figure I-9	Variations à 300 K du pouvoir thermoélectrique α , de la résistivité électrique ρ , des conductivités thermiques totale κ , de réseau κ_r , et électronique κ_e ainsi que du facteur de mérite Z en fonction de la concentration de porteurs n.	14
Figure I-10	Représentations graphiques du calcul de la conductivité électrique (a) et du produit $\sigma \alpha $ (b) dans le cadre du modèle de Boltzmann. Les aires en bleu sont proportionnelles à σ et à $\sigma \alpha $.	16
Figure II-1	Evolution du facteur ZT en fonction de la température des matériaux conventionnels de type n et de type p.	22
Figure II-2	Représentation schématique de l'évolution de la densité d'états en fonction de la dimension du système. Les quatre images représentent des exemples de systèmes à 3 (lingot), 2 (super-réseaux), 1 (nanofils) et 0 (plots) dimension.	24
Figure II-3	Structure cristallographique du composé stoechiométrique NaCoO ₂ . Les atomes de sodium sont représentés en bleu ciel, les atomes de cobalt en violet et les atomes d'oxygène en rouge. Les atomes de cobalt se situent au centre d'octaèdres formés par les atomes d'oxygène. Cette figure permet de souligner le caractère lamellaire de ce composé où alternent des couches de CoO ₂ et de sodium.	25
Figure II-4	Structure cristallographique d'un composé semi-Heusler de type MNiSn (avec M = Zr, Hf ou Ti). En bleu, les atomes M, en rouge les atomes de nickel et en vert les atomes d'étain.	27
Figure II-5	Structure cristallographique d'un composé Skutterudites.	28
Figure II-6	Structure cristallographique des composés de type A ₁₄ MP ₁₁ tel que Yb ₁₄ MnSb ₁₁ . Les atomes A, M et P sont en vert, rouge et bleu, respectivement. Les complexes tétraédriques sont en bleu ciel transparent	29
Figure III-1	Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique DFT.	45
Figure III-2	Partition de l'espace selon la méthode APW	48
Figure III-3	Organigramme du code Wien2k	55
Figure IV.1	Structure cristalline des composés à bas de sulfure A ₂ BS ₄ (A=Sc and Y ; B=Cd and Zn).	61
Figure IV-2	Courbe de $E_{tot}(Ry)$ en fonction de nombre de points k Pour Sc ₂ CdS ₄ , Y ₂ CdS ₄ , Sc ₂ ZnS ₄ et Y ₂ ZnS ₄ .	64

Figure IV-3	Courbe de $E_{\text{tot}}(\text{Ry})$ en fonction du produit $R_{\text{mt}} \times K_{\text{max}}$ Pour Sc_2CdS_4 , Y_2CdS_4 , Sc_2ZnS_4 et Y_2ZnS_4 .	66
Figure IV-4	Courbe de $E_{\text{tot}}(\text{Ry})$ en fonction du paramètre G_{max} . pour Sc_2CdS_4 , Y_2CdS_4 , Sc_2ZnS_4 et Y_2ZnS_4 .	67
Figure IV-5	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé spinelles à bas de sulfure A_2BS_4 ($\text{A}=\text{Sc}$ and Y ; $\text{B}=\text{Cd}$ and Zn) avec GGA-pbe.	70
Figure IV.6	les différents cas du matériau (métal, isolant, semi-conducteur).	72
Figure IV-7	la structure des bandes d'énergie décomposés spinelles à bas de sulfure A_2BS_4 ($\text{A}=\text{Sc}$ and Y ; $\text{B}=\text{Cd}$ and Zn) par GGA-PBE.	73
Figure IV-8	la structure des bandes d'énergie decomposés spinelles à bas de sulfure A_2BS_4 ($\text{A}=\text{Sc}$ and Y ; $\text{B}=\text{Cd}$ and Zn) par TB-mBJ.	74
Figure.IV.8.a	Densités d'états partielles (PDOS) et totales (TDOS) de Sc_2CdS_4 et Y_2CdS_4 calculées par l'approximation mBJ-GGA	77
Figure.IV.8.b	Densités d'états partielles (PDOS) et totales (TDOS) de Sc_2ZnS_4 et Y_2ZnS_4 , calculées par l'approximation mBJ-GGA	78
Figure IV.9.	évolution du coefficient de Seebeck de Sc_2CdS_4 , Y_2CdS_4 , Sc_2ZnS_4 et Y_2ZnS_4 en fonction de la température.	81
Figure IV.10.	évolution de la conductivité électrique de Sc_2CdS_4 , Y_2CdS_4 , Sc_2ZnS_4 et Y_2ZnS_4 en fonction de la température.	82
Figure IV.11.	Evolution de conductivité thermique de Sc_2CdS_4 , Y_2CdS_4 , Sc_2ZnS_4 et Y_2ZnS_4 en fonction de la température.	83
Figure IV-12.	évolution du facteur de mérite de Sc_2CdS_4 , Y_2CdS_4 , Sc_2ZnS_4 et Y_2ZnS_4 en fonction de la température.	85
Figure V.1.	Structure cristalline des composés bi-Alkali AB_2Sb ($\text{A}=\text{K}$, Cs et Rb ; $\text{B}=\text{K}$ et Na).	88
Figure V.2.	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé bi-Alkali CsK_2Sb , K_2RbSb et KNa_2Sb avec GGA-pbe.	90
Figure V.3.	la structure des bandes d'énergie de composés bi-Alkali CsK_2Sb , K_2RbSb et KNa_2Sb par GGA-PBE.	91
Figure V.4.	la structure des bandes d'énergie de composés bi-Alkali CsK_2Sb , K_2RbSb et KNa_2Sb par TB-mBJ.	92
Figure. V.5.	la densité d'états total (TDOS) et partielle (PDOS) pour CsK_2Sb calculées par la méthode mBJ-GGA.	94
Figure. V.6.	la densité d'états total (TDOS) et partielle (PDOS) pour RbK_2Sb calculées par la méthode mBJ-GGA.	94
Figure. V.7.	la densité d'états total (TDOS) et partielle (PDOS) pour KNa_2Sb calculées par la méthode mBJ-GGA	95
Figure V.8.	évolution de la coefficient Seebeck de CsK_2Sb , K_2RbSb et KNa_2Sb en fonction de la température.	96
Figure V-9.	évolution de la conductivité électrique de CsK_2Sb , K_2RbSb et KNa_2Sb en fonction de la température.	97
Figure V-10.	Evolution de conductivité thermique de CsK_2Sb , K_2RbSb et KNa_2Sb en fonction de la température.	98
Figure V.11.	évolution du facteur de mérite de CsK_2Sb , K_2RbSb et KNa_2Sb en fonction de la température.	99
Figure VI.1.	Structure cristalline des composés Zintl NaXAs avec ($\text{X}=\text{Ge}$ et Pb).	103
Figure VI.2.	Variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a pour les composés	104

	Zintl NaXAs avec (X = Ge et Pb).	
Figure VI.3.	Variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a pour les composés Zintl NaXAs avec (X = Ge et Pb).	105
Figure VI.4.	la structure des bandes d'énergie des deux matériaux Zintl NaXAs avec (X = Ge et Pb) par GGA-PBE.	107
Figure VI.5.	la structure des bandes d'énergie des deux matériaux Zintl NaXAs avec (X = Ge et Pb) par TB-mBJ.	108
Figure VI.6.	Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de NaSnAs	109
Figure VI.7.	Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de NaPbAs	110
Figure VI.8.	L'évolution de la coefficient Seebeck de NaSnAs et NaPbAs en fonction de la température.	112
Figure VI.9.	L'évolution de la conductivité électrique de NaSnAs et NaPbAs en fonction de la température.	113
Figure VI.10.	évolution de la conductivité thermique de NaSnAs et NaPbAs en fonction de la température.	114
Figure VI.11.	Evolution du facteur de mérite de NaSnAs et NaPbAs en fonction de la température	115

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	TITRE	PAGE
Tableau I-1	Propriétés thermiques et électriques de quelques matériaux thermoélectriques	12
Tableau II-1	Facteur de mérite adimensionnel de diverses skuttérudites de type n et p.	27
Tableau IV.1.	les positions atomiques de Sc_2CdS_4 , Y_2CdS_4 , Sc_2ZnS_4 et Y_2ZnS_4 .	62
Tableau. IV-2	Les valeurs : R_{mt} , $R_{mt} * K_{max,lmax}$, G_{max} et K_{points} des composés spinelles à bas de sulfure A_2BS_4 ($\text{A} = \text{Sc}$ and Y ; $\text{B} = \text{Cd}$ and Zn).	68
Tableau IV-3	Calcul des valeurs des paramètres a , du module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') pour spinelles à bas de sulfure A_2BS_4 ($\text{A} = \text{Sc}$ and Y ; $\text{B} = \text{Cd}$ and Zn) avec les données expérimentales disponibles pour la comparaison.	71
Table IV.4	Valeurs des gaps (en eV) calculés avec le potentiel mBJ avec différents paramétrages du Sc_2CdS_4 , Y_2CdS_4 , Sc_2ZnS_4 and Y_2ZnS_4 .	75
Tableau V.1.	Les valeurs : R_{mt} , $R_{mt} * K_{max,lmax}$, G_{max} et K_{points} des composés bi-Alkali AB_2Sb ($\text{A} = \text{K}$, Cs et Rb ; $\text{B} = \text{K}$ et Na)	87
Tableau V.2.	les positions atomiques de CsK_2Sb , K_2RbSb et KNa_2Sb .	88
Tableau V.3.	Calcul des valeurs des paramètres a , du module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') pour les matériaux bi-Alkali CsK_2Sb , K_2RbSb et KNa_2Sb avec les données expérimentales disponibles pour la comparaison.	90
Tableau.V.4.	Valeurs des gaps (en eV) calculés avec le potentiel mBJ avec différents paramétrages du CsK_2Sb , K_2RbSb et KNa_2Sb .	93
Tableau VI.1.	Les valeurs : R_{mt} , $R_{mt} * K_{max,lmax}$, G_{max} et K_{points} de NaXAS ($\text{X} = \text{Pb}$ et Sn).	102
Tableau .VI.2.	Paramètres du réseau, le module de compressibilité B et sa dérivée B' des deux matériaux Zintl NaXAs avec ($\text{X} = \text{Ge}$ et Pb).	105
Tableau .VI.3	Valeurs des gaps (en eV) calculés avec le potentiel mBJ avec différents paramétrages du NaSnAs et NaPbAs .	108

NOMENCLATURE

Les abréviations les plus couramment utilisées:

DFT : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité « *En anglais : DensityFunctionalTheory* ».

LDA: Approximation de la Densité Locale « *En Anglais : Local Density Approximation* ».

GGA: Approximation du Gradient Généralisé « *En anglais : Generalized Gradient Approximation* »).

GGA-PBE : Approximation du Gradient Généralisé de Perdew, Burke et Ernzerhof.

mBJ : Potentiel de Becke et Johnson modifié « *En anglais : modified Becke Johnson Potentiel* »).

APW : Ondes Planes Augmentées « *En anglais : AugmentedPlane Wave* ».

LAPW : Ondes Planes Augmentées Linéarisées « *En anglais : LinearizedAugmentedPlane Wave* ».

FP-LAPW : Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel complet « *En anglais: Full PotentialLinearizedAugmentedPlane Waves* ».

SCF : Champ Auto-Cohérente « *En Anglais : Self-Consistent Field* ».

IBZ : Zone de Brillouin Irréductible « *En anglais : IrreducibleBrillouin Zone* ».

Exc : Energie d'échange-corrélation « *En anglais : Exchange-Correlationenergy* ».

EOS: Equation d'état « *En anglais: Equation Of State* ».

BS : Structures des Bandes. « *En anglais: Band Structure* ».

VB : bande de valence « *En anglais: Valence Band* ».

CB : bande de conduction « *En anglais: Conduction Band* ».

DOS : Densités des Etats «*En anglais : DensityOf States* ».

TDOS : Densité d'états totale « *En anglais: Total DensityOf State* ».

PDOS : Densité d'états partielle « *En anglais: Partial DensityOf State* »

Introduction

générale

Introduction Générale

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.

Ainsi, le développement de nouvelles sources d'énergie non polluantes est retenu comme stratégie incontournable pour relever ces défis énergétiques et environnementaux, quels que soient les efforts que la communauté internationale pourra faire dans la maîtrise de la demande d'énergie.

Jusqu'à maintenant, l'énergie électrique est la source la plus utilisée dans les différents domaines, dans les plus grandes usines ou même les plus petits appareils électronique.

Les matériaux thermoélectriques sont des composés capables de convertir un gradient de température en une différence de potentiel électrique (c'est l'effet Seebeck, qui permet la génération d'électricité) et inversement (c'est l'effet Peltier, qui permet la réfrigération). Dans le contexte énergétique actuel où la déperdition de chaleur dans les activités humaines (industrie, secteur automobile...) est responsable d'un gâchis énergétique considérable (plusieurs dizaines de pourcent selon les secteurs), le développement de matériaux thermoélectriques apparaît comme une solution intéressante. Outre la récupération de chaleur, l'application des matériaux thermoélectriques dans le domaine de la réfrigération (dont la démocratisation mondiale ne fait que progresser) permettrait la fabrication de dispositifs silencieux et dépourvus de gaz polluants.

La découverte des nouveaux matériaux semi-conducteurs et son utilisation a stimulé beaucoup de recherches dans le domaine des sciences des matériaux et a ouvert la voie à énormément de découvertes aussi intéressantes que variées sur les matériaux semi-conducteurs

Tous ces travaux ont permis l'apparition d'une succession de nouveaux matériaux et de nouvelles technologies qui ont conduit à un nombre considérable d'industries et d'applications commerciales qui sont directement liées aux propriétés très particulières de ces matériaux. En outre, la demande de plus en plus forte en matériaux nouveaux est liée au développement des technologies du laser et du transistor, à la miniaturisation des composants électroniques et aux récentes découvertes en nanotechnologie. Parmi ces matériaux, les matériaux spinelles, les Heuslers, Les Zintl sont en plein essor à l'heure actuelle, grâce à leurs propriétés électriques, comme la piézoélectricité, la pyroélectricité, la ferroélectricité, ainsi qu'à leur stabilité thermique et chimique [1].

La simulation numérique consiste à reprendre par le calcul numérique le fonctionnement d'un système préalablement décrit par un ensemble de modèles (c'est-à-dire par la modélisation numérique). Elle s'appuie sur des méthodes mathématiques numériques et des informations spécifiques. Les principales étapes de la réalisation d'une étude par simulation numérique sont communes à de nombreux secteurs de la recherche.

La simulation par ordinateur est un moyen permettant de contourner certaines difficultés de l'approche théorique; elle est un outil de choix là où l'expérience est confrontée à des impossibilités. Cette approche à mi-chemin entre la théorie et l'expérience a permis d'obtenir, dans de nombreux domaines, des résultats importants.

La simulation numérique à l'échelle atomique permet d'évaluer les propriétés physiques d'un système de particules en interaction. Les trois principales méthodes sont la dynamique moléculaire, la simulation Monté Carlo et les méthodes ab-initio. Ces méthodes, parfois lourdes à mettre en œuvre et relativement coûteuses en temps de calcul, ont l'avantage de conduire à des résultats exacts dans le cadre d'une description donnée du système. Nous citerons entre autres la nature, les propriétés des particules et le modèle énergétique ...

Le terme ab-initio est un terme latin. Ce nom est utilisé pour montrer que le calcul des propriétés est dérivé directement des principes théoriques sans la prise en compte de données expérimentales.

Les méthodes ab-initio permettent, en principe, de donner une estimation de quantités physiques mesurables comparables à l'expérience. Basées sur les principes de la mécanique quantique, elles donnent un calcul le plus exact possible de l'énergie d'un système constitué

de plusieurs atomes à partir de la structure électronique de chaque élément constitutif en résolvant l'équation de Schrödinger. Il existe néanmoins différentes approches faisant appel à différentes approximations.

Les méthodes les plus exactes, telles que la Monté Carlo Quantique (QMC) ou bien les méthodes post-Hartree-Fock sont limitées à un très faible nombre d'atomes inéquivalents (une dizaine d'atomes). Pour cette raison, elles sont beaucoup moins utilisées que les méthodes issues de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), qui a valu le prix Nobel de chimie à Walter Kohn en 1998. Les méthodes de la DFT permettent de traiter quelques dizaines à quelques centaines d'atomes tout en restant dans les limites de la précision des méthodes de type Hartree-Fock.

Les méthodes des ondes planes augmentées (LAPW et APW+lo) sont parmi les méthodes les plus performantes au sein de la théorie de la DFT. Elles sont incorporées dans le code de calcul du WIEN2k qui est employé aujourd'hui par plus de 2000 groupes de chercheurs pour étudier les propriétés des matériaux à l'échelle atomique (le site internet de ce progiciel est : www.wien2k.at).

Le code «WIEN2k » effectue des calculs tous-électrons et prend en considération les effets relativistes parmi d'autres.

Pour se faire, ce code de calcul a été mis à notre disposition : pour le calcul des propriétés structurales, électroniques et optiques ; aussi que les propriétés de transporten utilisant un code complémentaire dit BoltzTrap.

Notre travail consiste à calculer les propriétés structurales et électroniques des nouveaux matériaux semi-conducteurs A_2BS_4 ($A=Sc$ and Y ; $B= Cd$ and Zn), Les bi-Alkali AB_2Sb ($A= K, Cs$ et Rb ; $B= K$ et Na) et Les Zintl $NaXAs$ ($X = Sn$ et Pb) par la méthode LAPW qui est implémentée dans le code « WIEN2k », et calculer leur propriétés du transport à l'aide de code BoltzTrap.

La présentation de ces travaux va s'articuler autour de plusieurs chapitres.

Le premier chapitre présente une recherche bibliographique sur Le Principe de la thermoélectricité.

La deuxième chapitre présente Les matériaux thermoélectriques.

Au troisième chapitre, nous exposons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec ses principes théoriques et les approximations faites. Et nous traitons les différentes méthodes de calcul basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec les différentes approches pour le traitement des électrons et le potentiel qui nous ont servis pour étudier les propriétés structurales, électroniques et propriétés de transport thermoélectriques des matériaux étudiés.

Le dernier chapitre est consacré aux résultats des calculs et à leur interprétation. Ce chapitre présente les détails du calcul, ainsi qu'une discussion des résultats obtenus.

Enfin, nous terminons le mémoire par une conclusion générale.

CHAPITRE I

Principe de la thermoélectricité

Principe de la thermoélectricité

I.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].

I.2. Aspects historiques

La thermoélectricité a connu 2 principales périodes de développement. Une première de 1821 à 1851 et une seconde de la fin des années 1930 au début des années 1960.

- **1821** : Le physicien allemand Thomas Johann Seebeck découvre le premier effet thermoélectrique. Il remarqua qu'une aiguille métallique est déviée lorsqu'elle est placée entre 2 conducteurs de nature différentes liés à leur extrémité par des jonctions et que une des jonctions est maintenue à une température plus élevée que l'autre[4].
- Cet effet fut interprété comme une apparition d'un champ magnétique et servit même à expliquer le champ magnétique terrestre[4]. Ce n'est que plus tard que l'on démontrât que ce phénomène s'expliquait par l'apparition d'un courant électrique entre les jonctions froide et chaude.

- **1834** : Le physicien Français Jean Peltier découvre le second effet thermoélectrique[5], qui est en fait le phénomène inverse de l'effet Seebeck soit : si l'on applique un courant à un solide métallique on observe un déplacement de chaleur d'une face à l'autre. Là aussi les explications que fournit Peltier se trouvent incorrectes.
- **1838** : Heinrich Lenz explique les découvertes de Peltier. Si l'on fait passer un courant électrique dans un circuit conçu avec 2 matériaux différents et dont les raccords sont à la même température, la chaleur est absorbée à une jonction et restituée à l'autre. Cette démonstration fut effectuée à l'aide du couple thermoélectrique antimoine/bismuth. La jonction de ces 2 fils métalliques est placée dans une goutte d'eau : quand le courant passe dans un sens la goutte d'eau gèle, quand le courant passe dans l'autre sens, la glace fond[6-7].
- **1851** : William Thomson (lord Kelvin) relie les effets Seebeck et Peltier. Un matériau, soumis à un gradient thermique et parcouru par un courant électrique, échange de la chaleur avec le milieu extérieur. Inversement un courant électrique est généré par un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un flux de chaleur[8].
- **1865** : Robert Bunsen et Joseph Stefan montrent que les semi-conducteurs donnent également naissance à l'effet Seebeck avec un rendement très supérieurs à ceux obtenus avec les métaux[9-10].
- **1909** : Le scientifique Allemand Edmund Altenkirch effectue pour la première fois le calcul satisfaisant des propriétés des circuits thermoélectriques[11].
- **1950** : Abraham Ioffe découvre que les semi-conducteurs dopés ont un effet thermoélectrique plus élevé que les autres matériaux[12].
- **1990** : Regain d'intérêt pour la thermoélectricité dû aux préoccupations environnementales[13-14].

I.3.Applications, avantages et inconvénients

I.3.1.L'électricité à partir de la chaleur rejetée

Dans de nombreux secteurs d'activités industrielles ou même domestiques, une quantité importante de l'énergie produite est perdue sous forme de chaleur. L'effet Seebeck, par le biais des générateurs thermoélectriques, peut être avantageusement exploité pour transformer cette chaleur en énergie électrique. En effet, les efforts s'intensifient à travers le monde pour rendre possible la récupération de l'énergie thermique perdue dans les automobiles[15]. Dans ce domaine,

autour de deux tiers de l'énergie produite lors de la combustion du carburant sont rejetés sous forme de chaleur au niveau des pots d'échappements, du moteur et d'autres points chauds du véhicule, et seulement un tiers est utilisé pour l'automobile. Les générateurs thermoélectriques, même avec leur efficacité encore insuffisante, peuvent être compétitifs pour une utilisation avec des sources de chaleur aussi importantes. En fait, ils pourront récupérer l'énergie thermique rejetée et fournir une puissance électrique pour recharger la batterie, par exemple. Cela soulagera l'alternateur voire entraînera sa suppression. Le projet du constructeur allemand BMW, inscrit dans le programme 'Efficient Dynamics' et lancé en 2005, vise à doter la ligne d'échappement d'un générateur ou d'un ensemble des générateurs thermoélectriques Figure I.1 capable de générer suffisamment d'électricité à 125 km/h pour entraîner le véhicule sans recourir à l'alternateur. L'intégration des réfrigérateurs thermoélectriques pour la climatisation est aussi envisagée et un gain total de 10 % de carburant est attendu.



Figure I.1. Conception d'un générateur thermoélectrique produisant de l'électricité de la chaleur perdue au niveau du pot d'échappement d'un véhicule (source BMW).

D'autre part, dans les installations de cogénération destinées à la production simultanée d'énergie thermique et électrique à partir d'une même source d'énergie primaire (chaleur), les dispositifs thermoélectriques peuvent être utilisés. Dans le cas de la production traditionnelle, une grande partie de l'énergie primaire est libérée dans l'environnement. L'énergie contenue dans les combustibles à température de flamme élevée, comme le gaz naturel par exemple, est souvent utilisée pour des chauffages avec des faibles différences de température ΔT (chauffage domestique, chauffage d'eau...). La conversion thermoélectrique peut donc être exploitée pour une utilisation plus rationnelle de l'énergie primaire, et consécutivement, une réduction des coûts globaux des énergies produites. Pour les applications de cogénération domestique d'énergie, l'absence de vibrations, l'aspect silencieux et les faibles dimensions (quelques centimètres)

avantagent les générateurs thermoélectriques. La génération de faible puissance (de l'ordre du Watt) trouve ses applications dans le secteur de l'électronique portable (micro-ordinateur, téléphonie...) mais aussi pour l'alimentation de systèmes mécaniques miniaturisés (petits robots, robots d'exploration, avions, etc.). La génération dans la gamme de mWatt est essentiellement dévolue aux composants de la microélectronique (détecteurs, émetteurs, etc.).

Enfin, la génération thermoélectrique a trouvé ses premières applications dans l'espace. Les générateurs 'Radio-isotope Thermoelectric Generators' utilisaient comme source de chaleur des radio-isotopes pour alimenter un nombre d'instruments électriques des sondes spatiales Galileo et Ulysse.

I.3.2.L'électricité à partir de la chaleur humaine

L'une des premières applications utilisant des générateurs thermoélectriques est celle des montres de marque Seiko Thermic [16] (Figure I.2-a). Cette montre est constituée de 10 modules thermoélectriques, en tellure de bismuth (Bi_2Te_3). Le système génère suffisamment de puissance électrique à partir du gradient thermique entre l'air ambiant et le corps humain pour entretenir le mouvement mécanique de la montre. Le schéma illustrant le générateur est montré dans la figure I.2-d. La montre Seiko [17] produit une puissance électrique de $22 \mu\text{W}$; avec un gradient de température de 1.5 K dans les modules, la tension du circuit ouvert est de 300 mV et l'efficacité de conversion de 1%.

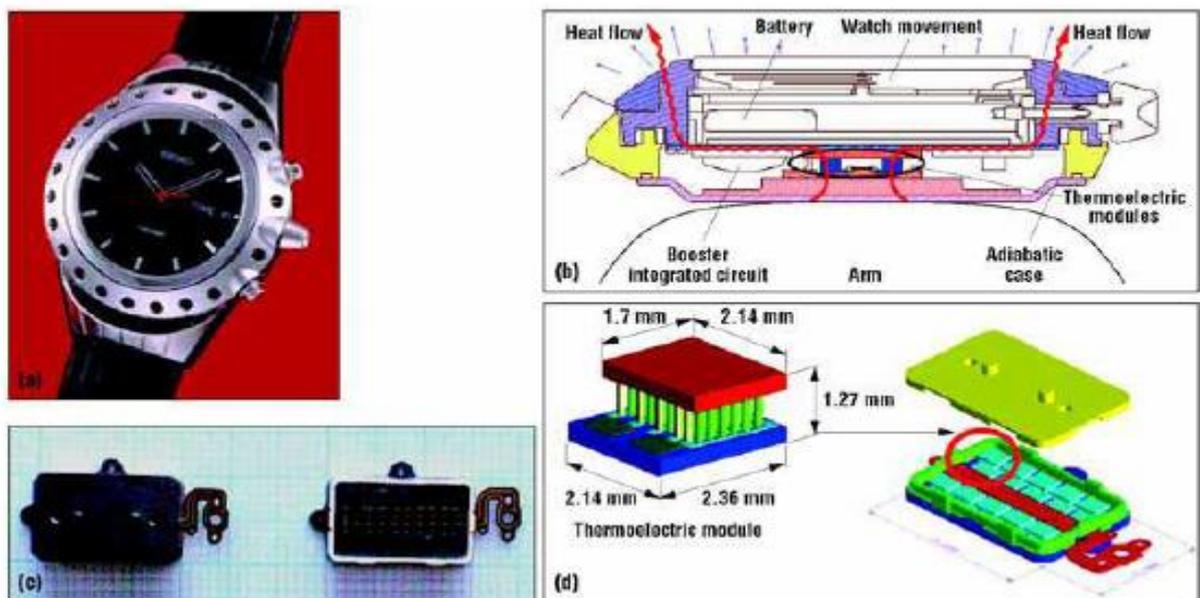


Figure I.2. Montre Thermique Seiko : (a) le produit ; (b) coupe transversale; (c) modules thermoélectriques ; (d) schéma d'un module thermoélectrique. (source Seiko)

Une autre montre thermoélectrique de marque Citizen [18] est aussi commercialisée depuis 2001. Le générateur fournit une puissance électrique de $13.8 \mu\text{W}$ pour une tension de 515 mV.

Une application concernant un système de communication sans fil a été développée par Douski *et al* [19]. Le dispositif est énergiquement autonome grâce à une puissance électrique de sortie de 1.6 mW fournie par un module thermoélectrique à travers un gradient de température entre l'environnement ambiant et le corps humain.

I.3.3. La réfrigération thermoélectrique

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.

I.4. Les effets thermoélectriques

I.4.1. 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 I.3.

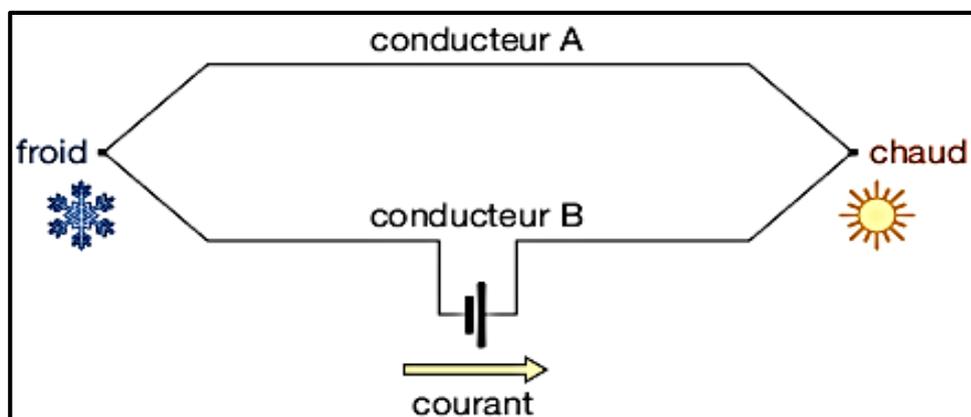


Figure I.3. Schéma explicatif de l'effet Seebeck.

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 I.4.

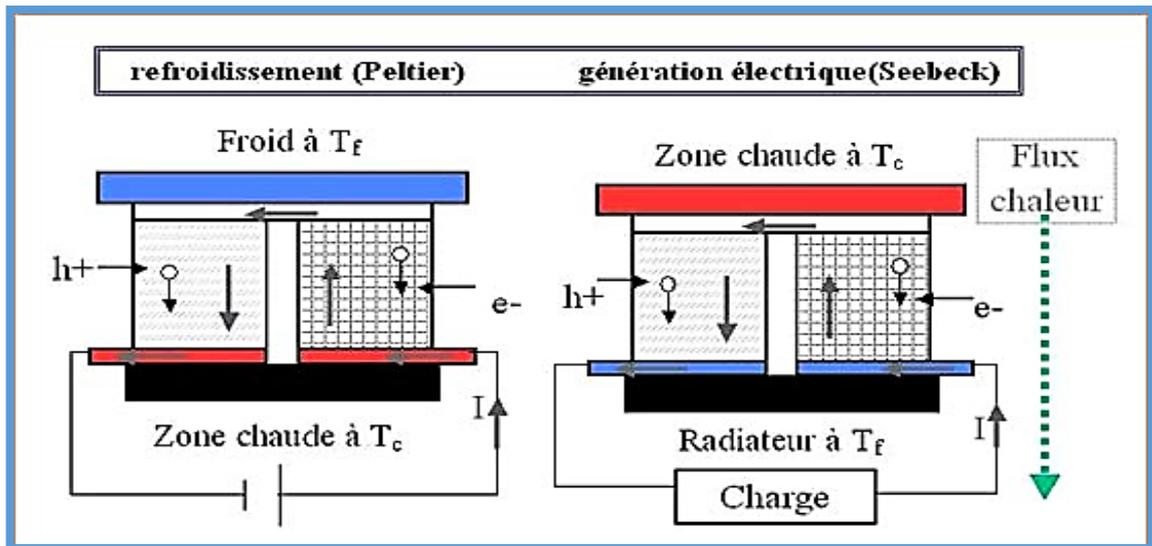


Figure I.4. Schéma de principe d'un couple TE avec matériaux de type P (conduction par trous h+) et n (électrons e-) ; I est le courant utilisé ou créé.

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.

$$S_{ab} = \frac{dV}{dT} \tag{I-1}$$

Où : S est le coefficient Seebeck, aussi nommé « Pouvoir Thermoélectrique » s'exprime en V.K⁻¹ (ou : μV.K⁻¹).

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

$$S_{ab} = S_a - S_b \tag{I-2}$$

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 fém mesurée l'écart de température entre les 2 jonctions.

I.4.2.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 I.5, selon :

$$\Pi_{ab} = \frac{Q}{I} \tag{I-3}$$

Où : Π est le coefficient de Peltier.

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 $T > T_1$

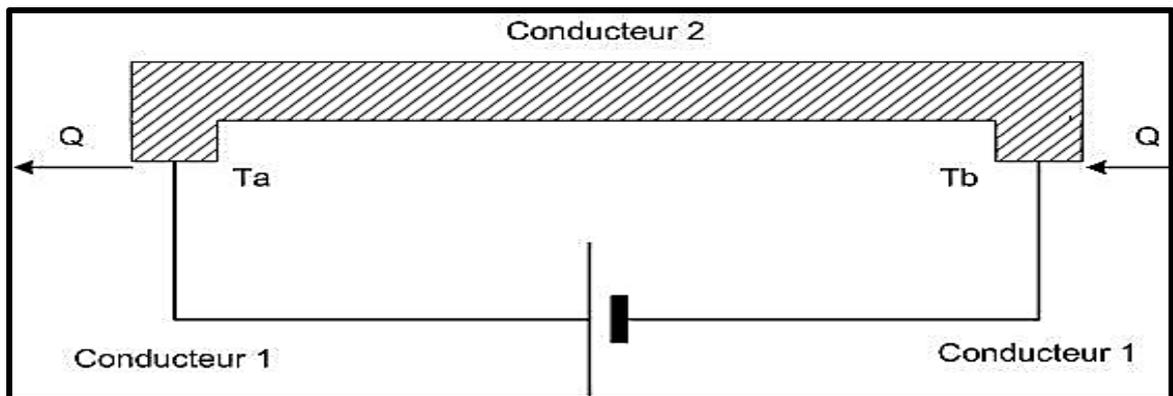


Figure I.5. Schéma explicatif de l'effet Peltier

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

I.4.3. Effet Thompson

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 :

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

Où : x est la coordonnée spatiale et τ 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 I.6.

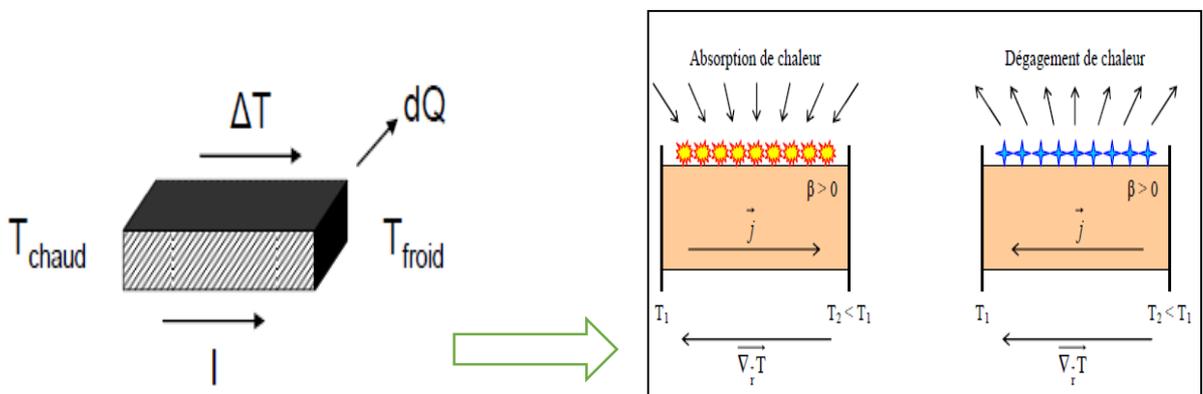


Figure I.6. Schéma explicatif de l'effet Thomson

I.4.4. 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 :

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

Où : E : Le champ électrique en l'absence de gradient thermique

q : La puissance thermique.

ρ : La résistivité électrique

λ : La conductivité thermique

S : Coefficient de Seebeck

π : Coefficient de Peltier

\vec{j} : Le flux de courant

∇T : Le gradient de température

A partir de ces équations, il devient possible de relier entre les trois coefficients thermoélectriques. Les relations de réciprocity d'Onsager [20] permettent d'aboutir à la relation entre les coefficients Seebeck et Peltier.

I.4.5. 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 :

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

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

I.5. 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 I.7.

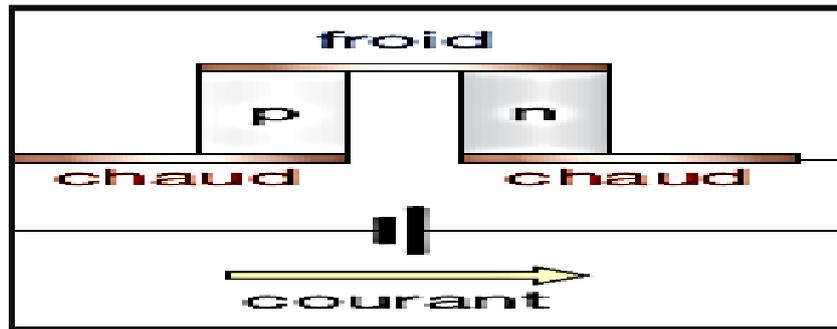


Figure I.7. Schéma explicatif de Thermocouple

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 I.8.

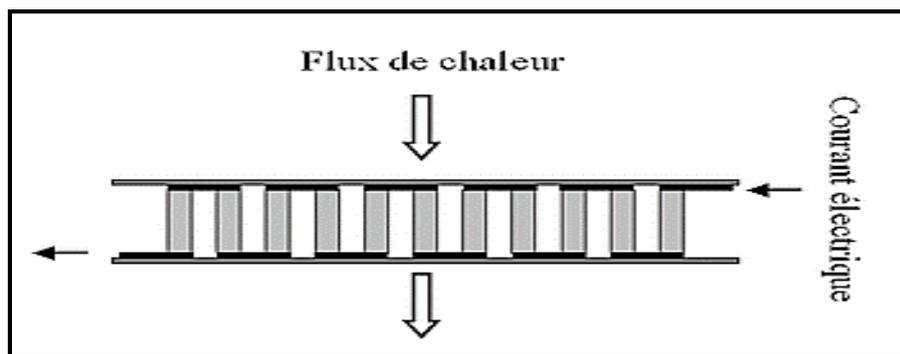


Figure I.8. Module connecté en série électriquement et en parallèle thermiquement

I.6. L'efficacité thermoélectrique :

Altankirch a montré qu'un bon matériau thermoélectrique doit posséder un fort coefficient Seebeck (S), une faible résistivité électrique (r) et une faible conductivité thermique (k). Ces propriétés sont liées entre elles par un facteur adimensionnel appelé facteur de mérite ZT et exprimé par l'équation suivante [21]:

$$ZT = \frac{S^2}{\rho \cdot k} \times T = \frac{PF}{k} \times T \quad (\text{I-8})$$

Ou $PF = \frac{S^2}{\rho}$ est le facteur de puissance, exprimé en $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$, et également utilisé pour comparer différents matériaux. Il est d'autant meilleur que le gap sera étroit pour les semi-conducteurs [22].

La conductivité thermique (k) résulte en général de deux contributions distinctes $k = k_e + k_r$: conductivité thermique électronique (k_e) due aux déplacements des porteurs de charge et conductivité thermique du réseau (k_r) due aux phonons.

Pour un module thermoélectrique constitué de deux matériaux, types p et n, le facteur de mérite peut être déterminé par la relation suivante [23]:

$$ZT = T \times \frac{(S_p - S_n)^2}{\left(\left(\frac{k_n}{\sigma_n} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{k_p}{\sigma_p} \right)^{\frac{1}{2}} \right)^2} \quad (\text{I-10})$$

Le rendement de la thermo génération (η) et le coefficient de performance en mode de réfrigération (ϕ) sont directement liés à la valeur de ZT . η est défini comme le rapport, toujours inférieur à l'unité, de la puissance électrique (W) générée par le module, qui doit être la plus élevée possible, sur la puissance thermique (Q_c) absorbée du coté chaud, que l'on souhaite minimiser. ϕ est caractérisé par le rapport de la puissance thermique émise du coté froid (Q_F), que l'on essaye de maximiser, divisée par la puissance électrique (W) fournie au module que l'on souhaite minimiser [24-25].

$$\eta = \frac{W}{Q_c} = \frac{T_C - T_F}{T_C} \times \frac{(1+ZT)^{\frac{1}{2}} - 1}{(1+ZT)^{\frac{1}{2}} + \frac{T_F}{T_C}} \quad (\text{I-11})$$

$$\phi = \frac{Q_F}{W} = \frac{T_F}{T_C - T_F} \times \frac{(1+ZT)^{\frac{1}{2}} - \frac{T_C}{T_F}}{(1+ZT)^{\frac{1}{2}} + 1} \quad (\text{I-12})$$

Avec $T = \frac{T_C + T_F}{2}$. Les expressions η et ϕ se présentent comme le produit de deux termes ; où le premier ($\frac{T_C - T_F}{T_C}$ ou $\frac{T_F}{T_C - T_F}$) correspond aux performances d'un dispositif idéal, appelée machine de Carnot. Comme toute machine thermique diatherme, les convertisseurs thermoélectriques obéissent aux lois de la thermodynamique, et donc leurs performances ne peuvent pas dépasser celles-ci.

Le second terme $\left(\frac{(1+ZT)^{\frac{1}{2}}-1}{(1+ZT)^{\frac{1}{2}}+\frac{T_F}{T_C}} \text{ ou } \frac{(1+ZT)^{\frac{1}{2}}-\frac{T_C}{T_F}}{(1+ZT)^{\frac{1}{2}}+1} \right)$ inférieur à l'unité, ne dépend, outre des températures

T_F et T_C , que des caractéristiques électriques et thermiques des deux types de matériaux thermoélectriques à travers le facteur de mérite ZT .

Un générateur, exploitant l'effet Seebeck, aura un rendement η d'autant meilleur que l'écart de température appliqué est grand. D'autre part, plus ZT sera élevé et plus grand sera η .

Un réfrigérateur, utilisant l'effet Peltier, aura un coefficient de performance ϕ d'autant meilleur, pour un rapport de température $\frac{T_C}{T_F}$ donné, si le facteur de ZT est élevé. Il produira des écarts de température plus importants si ce facteur est élevé.

I.7. Propriétés physiques de quelques matériaux thermoélectriques :

A titre d'exemple, un tableau récapitulant les propriétés thermiques et électriques de quelques éléments appartenant aux différentes familles de matériaux thermoélectriques.

Système	S (μVK^{-1})	$\sigma = \frac{1}{\rho}$ (S.cm^{-1})	K ($\text{W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$)	T(K)	ZT	Référence
Bi_2Te_3	~ - 240	~ 2500	~ 1.4	~ 298	~ 0.6	[26]
$\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}$	~ 170	~ 360	~ 1.15	~ 550	~ 0.5	[27]
$\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$	~ 235	~ 588	~ 3.6	~ 1150	~ 1.03	[28]
$\text{Ba}_8\text{Ga}_x\text{Ge}_{46-x}$	~ 300	~ 150	~ 1.1	~ 800	~ 1	[29]
$\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$	~ 185	~ 185	~ 0.7	~ 1200	~ 1	[30]
Mg_2Si	~ 200	~ 833		~ 823	~ 1	[31]

Tableau I.1. Propriétés thermiques et électriques de quelques matériaux thermoélectriques.

I.8. Influence de la température sur les matériaux thermoélectriques

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

I.8.1. 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. [32]

I.8.2. 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. [33] Le facteur de mérite de ce couple est au voisinage de 1. [34] Ceci est dû à une faible conductivité thermique de l'ordre de $1 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$.

I.8.3. 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. [35] Ces alliages sont appelés à être remplacés par les matériaux, aux performances plus élevées, de structure skutterudite.

I.8.4. Hautes températures :

Pour fournir l'électricité aux sondes spatiales [36], et dans les hautes températures (>1000K), les alliages utilisés sont à base de silicium et de germanium (SiGe).

I.9. Optimisation des propriétés thermoélectriques

I.9.1. Sélection des matériaux

Nous venons de voir qu'un bon matériau thermoélectrique doit avoir un pouvoir thermoélectrique élevé, une résistivité électrique faible (pour minimiser les pertes par effet Joule) et une conductivité

thermique faible (pour maintenir une différence de température appréciable aux bornes de celui-ci). Malheureusement, l'expression du facteur de mérite adimensionnel résume à elle seule les difficultés à optimiser les propriétés de transport d'un matériau thermoélectrique. En effet, les trois propriétés de transport intervenant dans la définition du ZT ne sont pas indépendantes les unes des autres mais dépendent en fait de la concentration de porteurs de charge, n , comme on peut le visualiser sur la Figure I.9. où sont schématiquement représentées les dépendances de S , ρ et κ en fonction de n à 300 K. On remarque sur cette figure que les facteurs de mérite les plus intéressants sont atteints dans la région où la concentration de porteurs se situe entre 10^{18} et 10^{19} porteurs/cm³. Cette région correspond aux semi-conducteurs fortement dopés [37-38].

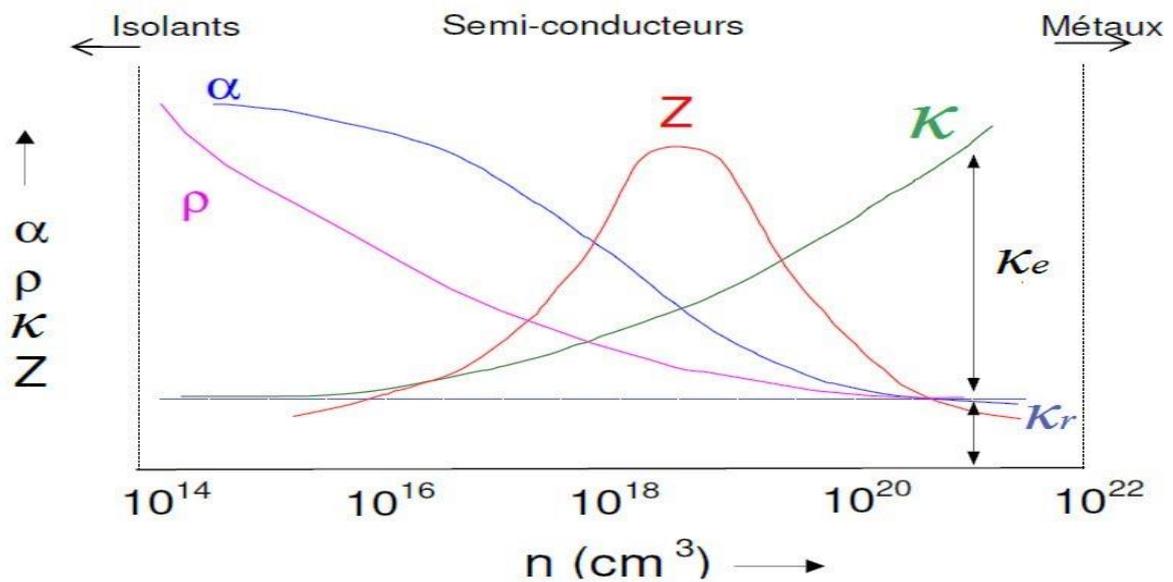


Figure I.9. Variations à 300 K du pouvoir thermoélectrique α , de la résistivité électrique ρ , des conductivités thermiques totale κ , de réseau κ_r , et électronique κ_e ainsi que du facteur de mérite Z en fonction de la concentration de porteurs n .

L'analyse mathématique de la variation du facteur ZT avec la température et la concentration de porteurs est très complexe puisqu'elle requiert en principe la connaissance détaillée des spectres d'énergie des phonons et des porteurs de charges ainsi que leurs mécanismes de diffusion. Néanmoins, des informations intéressantes peuvent être déduites à partir de l'équation de Boltzmann dans le cadre d'un modèle postulant la présence d'une seule bande parabolique et une dépendance polynomiale du temps de relaxation, $\tau(E)$, des porteurs de charges en fonction de l'énergie. La résolution de cette équation conduit dans un premier temps à l'expression de la conductivité électrique σ [38-39]:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \propto \int \tau(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) g(E) dE \quad (\text{I-13})$$

où E est l'énergie définie à partir d'un bord de bande (de conduction ou de valence), $\left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right)$ la dérivée première de la fonction de distribution de Fermi-Dirac f_0 et $g(E)$ la densité d'états. Afin de visualiser l'évolution de la conductivité électrique en fonction du niveau de Fermi, nous avons tracé la fonction $\tau(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) g(E)$ en supposant un temps de relaxation constant (cf. figure I.10-a). Nous voyons que plus le niveau de Fermi s'enfonce dans la bande de conduction (ou de valence) plus l'aire sous la courbe augmente (dernier quadrant) ce qui se traduit par une augmentation de la conductivité électrique. Ces variations sont en fait intimement liées à celles du pouvoir thermoélectrique. En effet, la résolution de l'équation de Boltzmann permet de déterminer l'expression du produit $\sigma |\alpha|$:

$$\sigma |\alpha| = \frac{|\alpha|}{\rho} \propto \int E \tau(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) (E - \mu) g(E) dE \quad (\text{I-14})$$

où μ représente le potentiel chimique. En supposant toujours un temps de relaxation constant, nous avons également tracé la fonction $E \tau(E) \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) (E - \mu) g(E)$ (cf. figure I.10-b). L'aire sous-tendue par la courbe (dernier quadrant) est de ce fait, directement proportionnelle à $\sigma |\alpha|$. Ainsi, pour le pouvoir thermoélectrique, l'effet observé pour la conductivité électrique est inversé. En effet, lorsque le niveau de Fermi augmente, les aires comptées positivement (les électrons sont alors qualifiés de « chaud ») pour $E > \mu$ et négativement (électrons dits « froids ») pour $E < \mu$ tendent à être égales et l'aire totale tend vers 0. Par conséquent, comme la conductivité électrique augmente avec μ , le pouvoir thermoélectrique en valeur absolue diminue. En revanche, lorsque μ se place au voisinage d'un bord de bande, l'aire augmente. Comme σ diminue lorsque μ diminue, il en résulte une augmentation du pouvoir thermoélectrique.

Il est par conséquent important pour obtenir un pouvoir thermoélectrique maximal d'obtenir un niveau de Fermi à quelques $k_B T$ tout au plus d'un bord de bande (conduction ou valence). Cependant, on remarque que, quelle que soit la position du niveau de Fermi, les électrons (ou trous) froids, c'est-à-dire dont l'énergie est inférieure au niveau de Fermi, auront tendance à diminuer le pouvoir thermoélectrique.

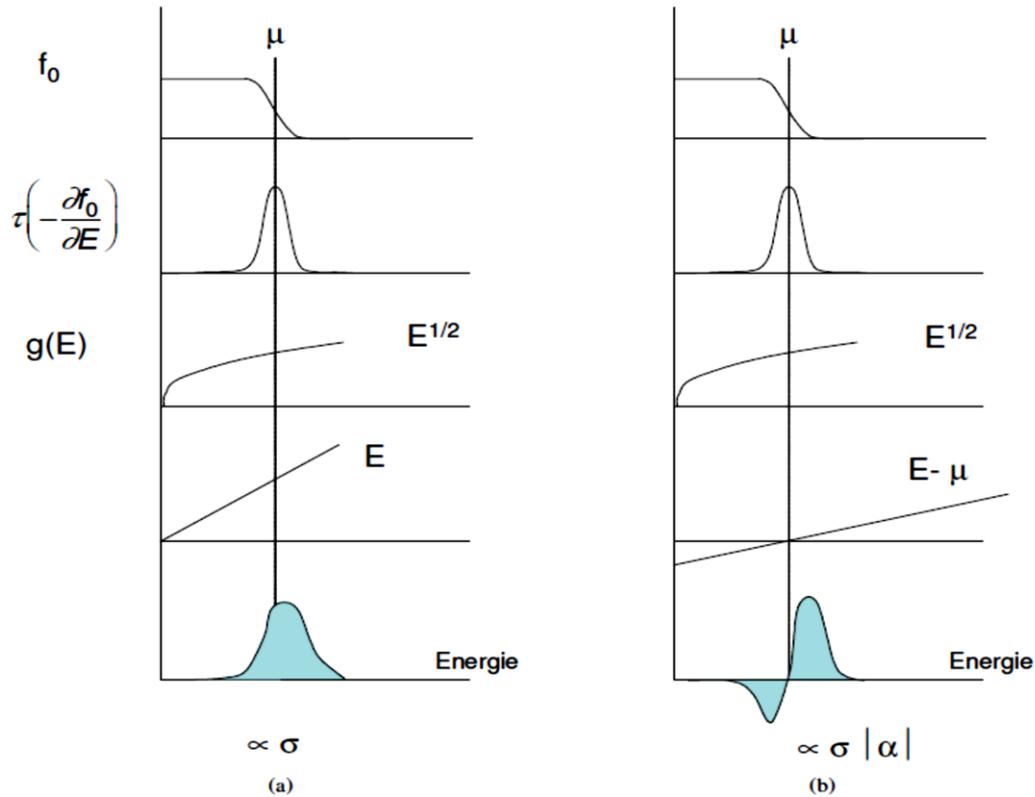


Figure I.10. Représentations graphiques du calcul de la conductivité électrique σ (a) et du produit $\sigma |\alpha|$ (b) dans le cadre du modèle de Boltzmann. Les aires en bleu sont proportionnelles à σ et à $\sigma |\alpha|$.

Ce modèle suggère également qu'un ZT élevé peut être obtenu en optimisant le paramètre β défini par l'expression suivante :

$$Z \propto \beta \propto \left(\frac{m^*}{m_0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\mu^*}{\lambda_r} \tag{I-15}$$

où m^* est la masse effective réduite des électrons ou des trous, m_0 la masse de l'électron dans le vide, μ^* la mobilité intrinsèque des porteurs de charge et λ_r la conductivité thermique de réseau. Ainsi, de fortes valeurs de β peuvent potentiellement conduire à des facteurs de mérite élevés. La relation (I-15) montre qu'il est également important d'un point de vue thermoélectrique d'optimiser la mobilité des porteurs de charge et leur masse effective. Malheureusement, ces propriétés tendent à être mutuellement incompatibles (généralement une forte mobilité est associée à une faible masse effective) et il devient alors délicat de retirer de ce modèle des informations supplémentaires pour l'optimisation d'un matériau thermoélectrique.

Face à ce constat, des critères empiriques basés sur quelques considérations physiques simples ont été avancés dans les années 50 afin de guider les recherches menées dans ce domaine.[40-41] Dans un premier temps, considérons l'optimisation des propriétés électriques. Un des premiers critères énoncés concerne la largeur de la bande interdite (ou 'gap') qui doit se situer entre 5 et 10 k_{BT} où T représente la température de travail. De faibles largeurs de gap aboutissent à une plus grande mobilité des porteurs de charge. En revanche, une largeur trop faible permettra aux porteurs minoritaires d'être thermiquement excités et de ce fait réduira de façon significative les performances thermoélectriques. En effet, une présence excessive de ces derniers contribuera non seulement à diminuer le pouvoir thermoélectrique (les contributions des électrons et des trous aux coefficients Peltier et Seebeck sont de signe opposé) mais également à augmenter la conductivité thermique électronique (contribution ambipolaire due à la création de paires électron-trou).

De plus, le produit $\left(\frac{m^*}{m_0}\right)^{\frac{3}{2}} \mu^*$ est susceptible d'être plus élevé dans des semi-conducteurs à structure de bande multi vallée, et ce sans affecter de façon appréciable la mobilité des porteurs de charge. De plus, une mobilité élevée peut être obtenue dans des composés constitués d'atomes ayant une faible différence d'électronégativité. En effet, de grandes différences impliquent un caractère ionique très marqué des liaisons atomiques et conduisent à une forte diffusion des porteurs par les phonons optiques.

Non seulement l'optimisation des propriétés électriques est essentielle, mais l'obtention d'une très faible conductivité thermique se révèle également fondamentale dans l'espoir d'atteindre des ZT élevés. Bien que ceci soit évident si l'on se réfère à l'expression du ZT , cette condition se reflète également dans l'expression du paramètre β où la conductivité thermique de réseau intervient. Plusieurs pistes permettant de diminuer la conductivité thermique, et qui se basent sur les expressions obtenues dans le cadre du modèle de Debye, ont également été suggérées.

I.9.2. La conductivité thermique

Dans les semi-conducteurs non magnétiques, la conductivité thermique λ se compose principalement de deux contributions [42] :

$$k = k_e + k_r \quad (\text{I-16})$$

La conductivité électronique est reliée à la conductivité électrique par la loi de Wiedemann-Franz:

$$k_e = LT\sigma \quad (\text{I-17})$$

Où T est la température en K et L le nombre de Lorentz exprimé en $V^2.K^{-2}$. Pour un gaz d'électrons libres, ce nombre est égal à :

$$L = \frac{1}{3} \left(\frac{\pi k_B}{e} \right)^2 = 2,45 \cdot 10^{-8} (V/K)^2 \quad (\text{I-18})$$

En revanche, pour les semi-conducteurs généralement étudiés en thermoélectricité, L dépend en toute rigueur des processus de diffusion des porteurs de charge ainsi que du niveau de Fermi.

La conductivité thermique de réseau k_r est usuellement traitée à partir de l'approximation de Debye. Dans ce modèle, k_r s'exprime par la relation :

$$k_r = \frac{k_B}{2\pi^2\nu} \left(\frac{k_B}{\hbar} \right)^3 T^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{\tau^{-1}(e^x - 1)^2} dx \quad (\text{I-19})$$

où $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ est un paramètre sans dimension, ω la pulsation des phonons, k_B la constante de Boltzmann, \hbar la constante de Planck réduite, θ_D la température de Debye, ν la vitesse du son et τ le temps de relaxation des phonons. L'expression précédente peut toutefois s'écrire plus simplement pour mettre en évidence les grandeurs essentielles permettant d'étudier ses variations. Ainsi, dans un cristal diélectrique parfait, si l'on suppose que la vitesse du son et le temps de relaxation sont indépendants de la pulsation ω , la conductivité thermique est alors fonction de l'évolution de la chaleur spécifique à volume constant C_v , du libre parcours moyen des phonons l , et de la vitesse du son ν :

$$k_r = \frac{1}{3} C_v \nu l \quad (\text{I-20})$$

Plusieurs pistes peuvent ainsi être envisagées pour réduire la conductivité thermique. Intéressons-nous tout d'abord aux propriétés cristallographiques requises. La première idée repose sur une sélection de matériaux constitués d'atomes de masse atomique élevée.[40] En effet, la présence d'atomes de forte masse molaire conduit à des vitesses du son plus faibles et par conséquent à de faibles valeurs de la conductivité thermique de réseau selon la relation I- 20. De façon similaire, il est préférable de s'orienter vers des matériaux présentant une température de

Debye θ_D faible. En effet, ce paramètre est non seulement directement proportionnel à la vitesse du son mais intervient également dans les processus Umklapp (diffusion phonon-phonon), processus résistifs qui diminuent la conductivité thermique de réseau. Ainsi, une température de Debye inférieure à 300 K pourra être synonyme d'une faible valeur de k_r à des températures proches de la température ambiante. De plus, l'expérience montre que s'intéresser à des composés possédant une maille cristalline complexe constituée d'un grand nombre d'atomes se révèle fructueux et permet d'atteindre de très faibles valeurs de k_r . Il est également intéressant de se tourner vers des structures où le nombre de coordination des atomes est élevé conduisant à la formation de polyèdres complexes. De nouvelles familles de matériaux ont permis de valider ces quelques critères et les plus intéressantes d'entre elles feront l'objet d'une description détaillée dans le prochain chapitre.

Il est également possible de dégager quelques pistes qui permettent de diminuer la conductivité thermique de réseau en agissant sur le libre parcours moyen des phonons via les processus de diffusion. Ainsi, les fluctuations de masse au sein d'une structure cristalline constituent une approche souvent employée dans le domaine de la thermoélectricité. Ceci peut être réalisé par le biais de la formation de solutions solides entre différents matériaux de même type ou par des substitutions iso-électroniques sur un ou plusieurs sites cristallographiques. L'idée sous-jacente à ce critère provient du fait que la longueur d'onde des phonons responsables de la conduction de la chaleur est bien plus courte que celle des électrons. Ces derniers sont donc susceptibles d'être moins affectés que les phonons par l'augmentation du désordre dans la structure cristalline.

Enfin, un nouveau critère a été récemment introduit par Slack [43] postulant que des atomes emprisonnés dans des cavités formées par les atomes de la structure et faiblement liés à ceux-ci pourraient fortement osciller autour de leur position d'équilibre. Une grande amplitude d'oscillation serait alors associée à une diffusion très importante des phonons (diffusion résonante) et conduirait à une nette diminution de la conductivité thermique de réseau.

Si nous résumons l'ensemble des critères énoncés précédemment, de nouveaux matériaux doivent présenter les caractéristiques suivantes afin d'être des candidats potentiels pour des applications thermoélectriques :

- avoir une densité de porteurs de charge comprise entre 10^{18} et 10^{19} porteurs/cm³ à température ambiante (entre 10^{19} et 10^{21} porteurs/cm³ à plus haute température),
- pour une température de travail T , posséder une largeur de bande interdite comprise entre 5 et $10 k_B T$,
- posséder une maille cristalline complexe avec un nombre d'atomes de masse atomique élevée et éventuellement des atomes faiblement liés au réseau afin de minimiser la conductivité thermique de réseau,
- être constitué d'atomes ayant de faibles différences d'électronégativité afin d'augmenter la mobilité des porteurs de charges et de ce fait, de minimiser la résistivité électrique,
- posséder une structure de bande multi-vallée afin de maximiser le produit $(m^*/m_0)^{3/2} \mu^*$,
- présenter une masse effective des porteurs de charge élevée et une forte variation de la densité d'états au niveau de Fermi pour maximiser le pouvoir thermoélectrique.

I.10. Conclusion

Au cours de ce premier chapitre, nous avons présenté les bases théoriques nécessaires à la compréhension de la problématique de ce domaine de recherche. Bien que celle-ci puisse se résumer à l'optimisation du facteur ZT , toutes les considérations théoriques que nous avons développées montrent clairement les difficultés rencontrées dans cette thématique. Dans le cadre des concepts de la physique de la matière condensée, ces difficultés se cristallisent au travers de l'interdépendance des trois coefficients de transport qui définissent ce paramètre : une concentration de porteur élevée permettra d'obtenir une résistivité électrique faible mais aura tendance à diminuer le pouvoir thermoélectrique et augmentera la conductivité thermique électronique et par conséquent la conductivité thermique totale. Ceci résume en fait tout l'art de la thermoélectricité : il est essentiel d'obtenir le meilleur compromis possible entre ces trois grandeurs afin d'optimiser le facteur ZT . Comme nous allons le voir dans le chapitre suivant, de considérables efforts durant la dernière décennie ont néanmoins permis la découverte de nouvelles familles de matériaux attractives pour la thermoélectricité.

CHAPITRE II

**Les matériaux
thermoélectriques**

Les matériaux thermoélectriques

II.1. Introduction

Depuis les années 1950, de nombreux travaux ont été menés avec l'espoir de découvrir des matériaux présentant des facteurs ZT élevés. La plupart des matériaux thermoélectriques ayant connus un développement industriel important furent développés avant 1975. Très peu de composés avec un ZT supérieur à un étaient alors connus et il fallut attendre le début des années 1990 pour que de nouvelles approches théoriques viennent redynamiser ce domaine de recherche. Dès lors, des efforts considérables entrepris à travers le monde ont permis la découverte de nouvelles familles de matériaux qui ont validé les nouveaux concepts. De plus, l'avènement des nanotechnologies a contribué à la recherche et au développement de structures de dimension réduite à base de matériaux conventionnels. Ces systèmes suscitent de nos jours un vif intérêt tant du point de vue expérimental que théorique suite à des travaux qui ont montré que ceux-ci pouvaient présenter des valeurs de ZT plus élevées que celles d'un matériau massif. Bien que de très nombreuses publications soient parues ces dernières années sur la recherche et la découverte de nouvelles familles de matériaux potentiellement attractives pour la thermoélectricité, ce chapitre n'a pas pour objectif de présenter de façon exhaustive l'état de l'art des matériaux thermoélectriques. Nous nous focaliserons par conséquent sur les résultats les plus marquants de la décennie concernant les systèmes de basse dimension et les nouvelles familles de matériaux qui, pour la plupart, présentent des valeurs de ZT qui excèdent l'unité. Le lecteur souhaitant approfondir ses connaissances concernant les propriétés électriques et thermiques de ces différentes familles de matériaux est invité à consulter les excellentes revues existantes.[1,2]

II.2. Matériaux thermoélectriques conventionnels

Avant 1990 et le début d'une vaste campagne de recherche qui allait conduire à la découverte de nouveaux matériaux massifs, peu de matériaux ayant un ZT supérieur à l'unité étaient connus et ce, quel que soit le type de conduction considéré [3]. Cependant, ces matériaux dits conventionnels constituent encore aujourd'hui la partie active des modules commerciaux. Ce sont des semi-conducteurs à faible gap qui, pour la plupart, possèdent les propriétés requises présentées dans le chapitre I. Comme on peut le remarquer sur la Figure II.1, où les dépendances en température du facteur ZT des meilleurs matériaux thermoélectriques conventionnels de type n et p ont été portées, tous opèrent dans une gamme de température particulière.

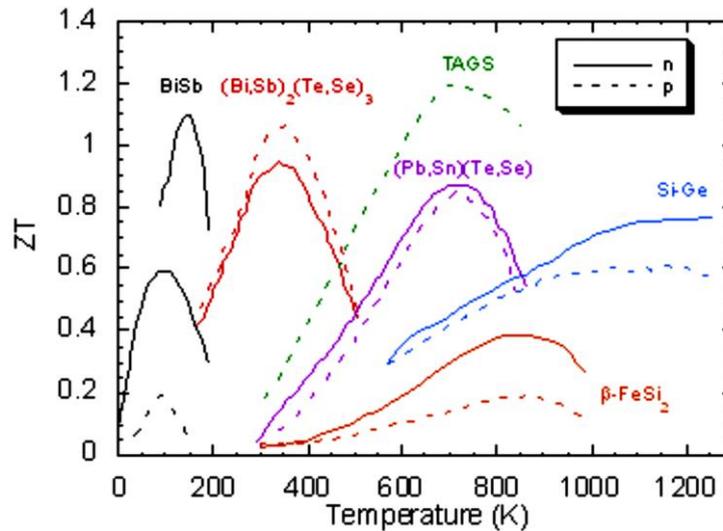


Figure II.1. Evolution du facteur ZT en fonction de la température des matériaux conventionnels de type n et de type p .

Il est intéressant de constater qu'à basse température, seules les solutions solides Bi-Sb de type n pourraient être envisagées dans l'élaboration d'un dispositif thermoélectrique. Malheureusement, à l'heure actuelle, aucun matériau thermoélectrique de type p ne parvient à atteindre des propriétés thermoélectriques similaires dans la même gamme de température et ceci constitue le principal obstacle au développement de dispositifs thermoélectriques pour des applications au voisinage de la température de l'azote liquide. Dans la gamme de température 200-400 K, et plus particulièrement à température ambiante, les composés à base de tellure de bismuth Bi_2Te_3 , ainsi que les composés isomorphes Sb_2Te_3 et Bi_2Se_3 , sont les matériaux les plus adaptés pour la réfrigération et la génération d'électricité et constituent toujours, et plus de soixante ans après leur découverte, les branches actives des dispositifs thermoélectriques commerciaux. De plus, à ce jour, ce sont les seuls composés connus qui permettent d'atteindre un ZT supérieur à l'unité à des températures proches de la température ambiante. Pour des applications au-delà de 450 K, il est nécessaire de se tourner vers les alliages à base de tellure de plomb PbTe , les composés à base de Bi_2Te_3 n'étant plus stables chimiquement. Ces composés ont été utilisés entre 1962 et 1975 dans des générateurs thermoélectriques pour le domaine spatial aussi bien aux Etats-Unis que dans les pays de l'ex- Union Soviétique. Ce type de dispositifs (appelé RTG, Radioisotope Thermoelectric Generator, la source chaude étant un radioisotope, généralement de l'oxyde de plutonium PuO_2) équipent encore aujourd'hui les sondes spatiales pour des missions au-delà de Mars et permettent de générer la puissance électrique requise pour le bon fonctionnement des appareils de contrôle et de mesure. Toutefois, depuis 1975, la NASA

n'emploie plus de composés à base de plomb mais des alliages Si-Ge, ces derniers étant susceptibles d'opérer à des températures bien plus élevées (jusqu'à 1300 K). [4]

II.3. Les oxydes métalliques

Les oxydes ont toujours suscité un vif intérêt pour des applications en génération d'électricité du fait de leur bonne stabilité chimique à haute température. Ils présentent également l'indéniable avantage d'être constitués d'éléments abondants ce qui conduit à un prix de revient relativement faible. Cependant, ces matériaux n'ont jamais émergé pour la conversion d'énergie jusqu'à la fin des années 90. En effet, en raison du caractère fortement ionique de leurs liaisons atomiques, les porteurs de charge se trouvent localisés ce qui leur confère de faibles mobilités (de l'ordre de $0,1$ à $1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Il en résulte une forte résistivité qui limite les valeurs du facteur ZT . Ainsi, le meilleur oxyde conventionnel connu est l'oxyde de zinc ZnO qui présente un ZT de $0,3$ à 1000 K lorsqu'il est dopé à l'aluminium (type n). [20] La situation a radicalement changé avec la découverte en 1997 du composé NaCo_2O_4 . [21] Ce dernier, qui possède une structure cristalline lamellaire (cf. figure II.3.) et une conduction assurée par les trous (type p), présente un fort pouvoir thermoélectrique ($100 \text{ } \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ à 300 K) ainsi qu'une faible résistivité électrique ($200 \text{ } \mu\Omega \cdot \text{cm}$ à 300 K). De plus, la nature de la structure cristalline où alternent des couches CoO_2 conductrices de la chaleur et des couches de Na dans lesquelles règnent un désordre élevé implique une faible conductivité thermique ($\sim 2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ à 300 K). [22] L'ensemble de ces propriétés a conduit à un facteur ZT d'environ $0,7$ - $0,8$ à 1000 K dans des échantillons monocristallins. [23]

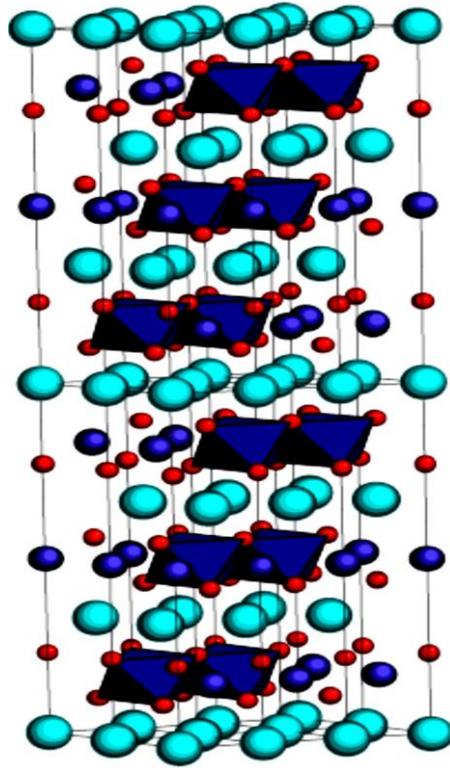


Figure II.2. Structure cristallographique du composé stoechiométrique NaCoO_2 . Les atomes de sodium sont représentés en bleu ciel, les atomes de cobalt en violet et les atomes d'oxygène en rouge. Les atomes de cobalt se situent au centre d'octaèdres formés par les atomes d'oxygène. Cette figure permet de souligner le caractère lamellaire de ce composé où alternent des couches de CoO_2 et de sodium.

Inspiré par cette surprenante découverte, la plupart des études ultérieures se sont tournées vers les oxydes lamellaires à base de cobalt tels que $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ou $\text{Bi}_2\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{O}_y$ [24-26]. La physique de ces oxydes métalliques n'est cependant pas gouvernée par les mêmes lois que celles des semi-conducteurs fortement dopés. Le pouvoir thermoélectrique notamment n'est plus d'origine diffusivité mais est lié à l'entropie de configuration orbitale et de spin (formule de Heikes généralisée). Du reste, l'origine exacte des fortes valeurs du pouvoir thermoélectrique rencontrées ainsi que l'influence des corrélations électroniques sur les propriétés de transport soulèvent encore aujourd'hui de nombreuses interrogations.[27,28] De plus, l'anisotropie prononcée de ces matériaux diminue les performances thermoélectriques lorsque le matériau est synthétisé sous forme polycristalline. Un des défis à relever réside par conséquent dans la synthèse de matériaux denses et parfaitement texturés.[29]

II.4. Les phases semi-Heusler

Les composés semi-Heusler cristallisent dans une structure cubique à face centrée (représentée Figure II.4.) appartenant au groupe d'espace $F43m$. La formule générale est $MM'X$ où M est un métal de transition, un métal noble ou une terre rare, M' un métal de transition ou un métal noble et X un métalloïde ou un métal de transition). Cette structure est intimement liée aux phases métalliques d'Heusler de formule $MM_2'X$. Alors que les phases d'Heusler possèdent des propriétés électroniques typiques des métaux, l'absence d'une partie des atomes M' (un atome M' par formule chimique) remplacés par un sous-réseau ordonné de lacunes, modifie grandement les propriétés de transport. Il est ainsi possible d'obtenir des propriétés semi-conductrices voire semi-métalliques.

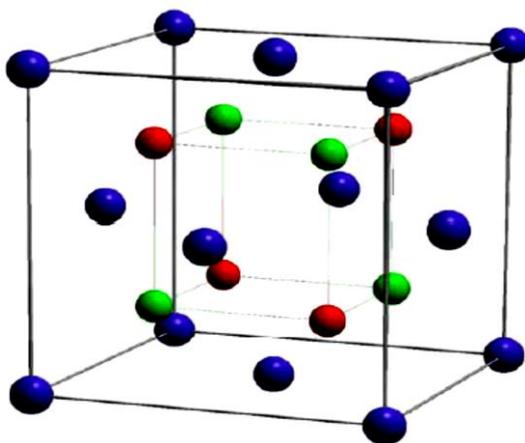


Figure II.3. Structure cristallographique d'un composé semi-Heusler de type $MNiSn$ (avec $M = Zr, Hf$ ou Ti). En bleu, les atomes M , en rouge les atomes de nickel et en vert les atomes d'étain.

Parmi tous les composés étudiés jusqu'à présent, les matériaux de type $MNiSn$ (où $M = Zr, Hf$ ou Ti) sont les plus intéressants d'un point de vue thermoélectrique.[30] La présence d'électrons de forte masse effective permet d'atteindre des valeurs du pouvoir thermoélectrique très élevées ($\sim 200 \mu V \cdot K^{-1}$ pour le composé $ZrNiSn$ à 300 K)[30,31] tout en maintenant une résistivité électrique relativement faible. Le facteur de puissance qui en résulte ($2 \mu W cm^{-1} K^{-1}$ à 300 K) fait de ces matériaux des candidats potentiels pour la génération d'électricité. De plus, le nombre considérable de substitutions et/ou de dopages possibles permet de moduler aussi bien les propriétés de transport que le type de conduction électrique. Cependant, la conductivité thermique de ces composés est trop élevée (de $\sim 6 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ jusqu'à $\sim 15 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ à 300 K, la contribution du réseau étant majoritaire)[31] pour espérer obtenir des ZT supérieurs à l'unité. Ceci est principalement dû à la faible complexité de la structure cristalline. De nombreux travaux ont alors été entrepris afin de diminuer la conductivité thermique de réseau en augmentant le désordre et les fluctuations de

masse par le biais de substitutions sur les différents sites cristallographiques. Cette approche s'est révélée fructueuse dans le cas du composé de type $n \text{Zr}_{0,5}\text{Hf}_{0,5}\text{Ni}_{0,8}\text{Pd}_{0,2}\text{Sn}_{0,99}\text{Sb}_{0,01}$ dont la conductivité thermique totale atteint $\sim 3,2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 800 K. Cette valeur, combinée à un fort pouvoir thermoélectrique ($\sim -150 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$) et à une faible résistivité électrique ($\sim 8 \mu\Omega\cdot\text{m}$), a permis d'obtenir un ZT de 0,7 à 800 K.[32] Notons enfin qu'un résultat très impressionnant, mais qui reste encore à ce jour à confirmer, a été annoncé dans le composé $\text{Ti}_{0,5}\text{Zr}_{0,25}\text{Hf}_{0,25}\text{Ni}\text{Sn}_{0,998}\text{Sb}_{0,002}$ avec une valeur du facteur ZT atteignant 1,5 à 700 K.[33]

Les composés semi-Heusler continuent d'être l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales. Nul doute que d'autres matériaux de cette famille pourront se révéler intéressants tant le nombre de substitutions possibles est important. Toutefois, l'optimisation du facteur ZT dépendra de façon drastique de la possibilité de diminuer davantage la conductivité thermique de réseau.

II.5. Les skutterudites

Les skutterudites, dont le nom tire son origine de la région de 'Skutterud' en Norvège, regroupent des composés binaires de la forme MX_3 (avec M un métal de transition de la colonne du cobalt ou le nickel, et X un pnictogène P, As, Sb) sont une famille dérivée du minéral CoAs_3 [34]. 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 [35].

Ces matières peuvent également se trouver sous la forme MX_6 ou M_4X_{12} avec une structure cubique contenant deux lacunes par maille Figure .II.5. 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.

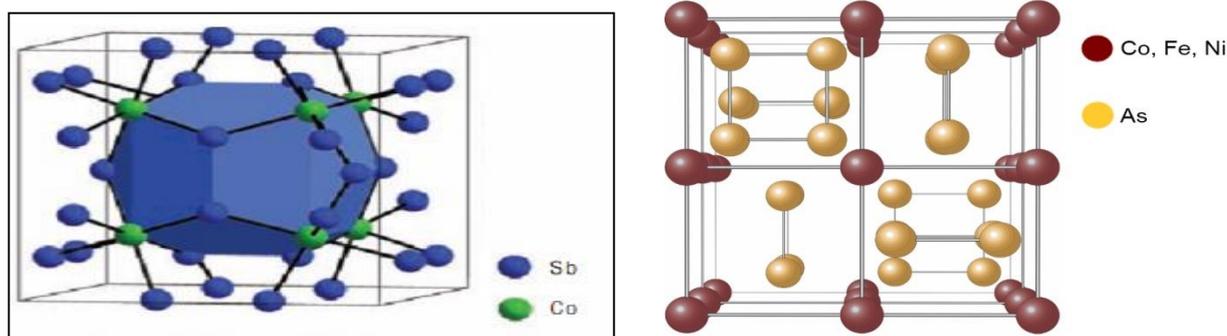


Figure II.4. Structure cristallographique d'un composé Skutterudites

Tableau II.1. Facteur de mérite adimensionnel de diverses skuttérudites de type *n* et *p*.

Composés	Type de conduction	ZT
$\text{La}_x\text{Fe}_{4-y}\text{Co}_y\text{Sb}_{12}$	P	ZT ~ 1 à 800 K pour $x \sim 1$ et $y \sim 0,5$ [36]
$\text{Ce}_x\text{Fe}_{4-y}\text{Co}_y\text{Sb}_{12}$	P	ZT ~ 1,4 à 900 K pour $x \sim 1$ et $y \sim 0,5$ [37]
$\text{Ba}_x\text{Co}_{4-y}\text{Ni}_y\text{Sb}_{12}$	n	ZT ~ 1,2 à 800 K pour $x \sim 0,3$ et $y \sim 0,05$ [38]
$\text{Ca}_x\text{Co}_{4-y}\text{Ni}_y\text{Sb}_{12}$	n	ZT ~ 1 à 800 K pour $x \sim 0,18$ et $y \sim 0,03$ [39]
$\text{Eu}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	n	ZT ~ 0,9 à 850 K pour $x \sim 0,27$ [40]
$\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	n	ZT ~ 1 à 800 K pour $x \sim 0,19$ [41]
$\text{K}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$	n	ZT ~ 1 à 800 K pour $x \sim 0,38$ [42]

II.6. Les clathrates

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 invités A (terres-rares ou des alcalino-terreux). 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 II.6. 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 augurer un bon comportement thermoélectrique.

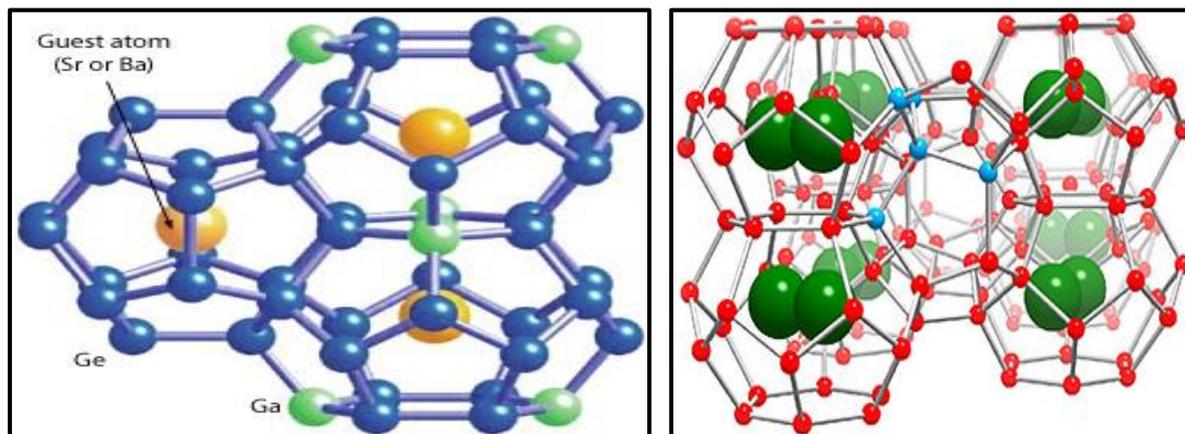


Figure II.5. Structure cristallographique d'un composé clathrates

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 [43], qui a été rapidement confirmé expérimentalement dans le type p $\text{CeFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ et $\text{LaFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ [44]. Ce succès a suscité un grand enthousiasme à la recherche de nouvelles skutterudites remplies 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 [45], qui partagent 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 [46].

II.7. Les phases de Zintl

Les phases de Zintl sont des composés qui se situent à la frontière entre les intermétalliques et les composés ioniques et possèdent de ce fait, des liaisons atomiques à caractère iono-covalent. Ces phases sont généralement constituées d'atomes des colonnes 1 et 2 (éléments alcalins et alcalino-terreux) et de métaux des colonnes 13 à 16 tels que Zn, Ga, In ou encore Al et Sb. D'un point de vue structural, 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.[47] Bien que ces matériaux possèdent des structures cristallines complexes, une propriété essentielle pour atteindre des ZT élevés, ce n'est que très récemment qu'a été considéré le potentiel de ces

composés pour des applications thermoélectriques. Parmi toutes les phases intermétalliques de Zintl répertoriées, les composés de type $A_{14}MP_{11}$ méritent une attention particulière. En effet, à l'heure actuelle, ces matériaux constituent une des familles les plus attractives d'un point de vue thermoélectrique.[48-51] Par conséquent, dans cette brève revue, nous nous limiterons à cette famille de matériaux. Les composés de type $A_{14}MP_{11}$ (où A représenté un élément divalent tel que Ca, Ba, Sr mais également Eu et Yb, M un métal de transition tel que Mn, Zn, In, Al, Ga ou encore Nb et P un pnictogène tel que Sb, Bi, As ou P)[52] cristallisent dans une structure tétragonale centrée (groupe d'espace $I41/acd$) comprenant 208 atomes. Afin de souligner le concept de Zintl-Klemm, cette structure est usuellement décrite par le biais des complexes anioniques : 14 cations A^{+2} , des complexes tétraédriques MPn_4^{9-} , des chaînes linéaires Pn_3^{7-} et 4 anions Pn^{3-} (cf. Figure II.7).

Le nombre élevé de compositions et de substitutions potentielles offre la possibilité d'obtenir une grande variété de propriétés électroniques qui ont été intensivement étudiées au cours de ces dernières années. Si certains composés présentent des propriétés semi-conductrices et diamagnétiques, l'addition d'éléments magnétiques tels que Eu ou Yb aboutit à l'apparition de transitions magnétiques (ferromagnétique ou antiferromagnétique) voire de magnétorésistance géante. [53-64]

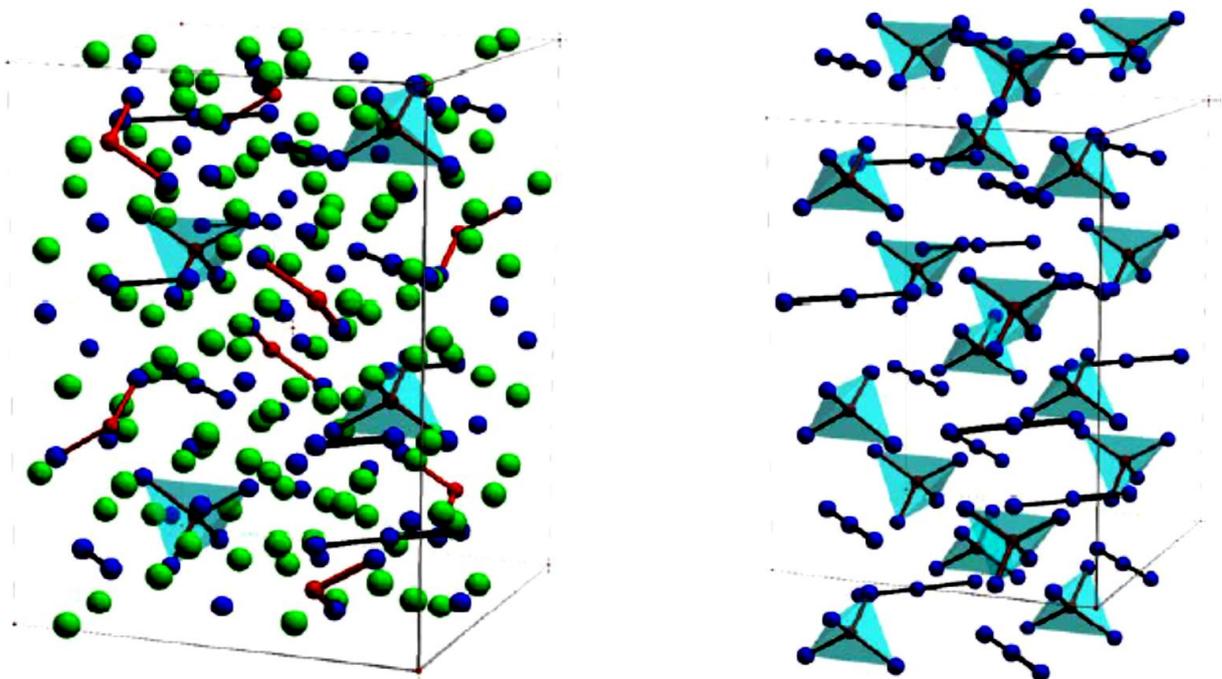


Figure II.7. Structure cristallographique des composés de type $A_{14}MP_{11}$ tel que $Yb_{14}MnSb_{11}$. Les atomes A, M et P sont en vert, rouge et bleu, respectivement. Les complexes tétraédriques sont en bleu ciel transparent.

La structure cristalline complexe ainsi que les innombrables possibilités de substitutions font également de ces matériaux des candidats potentiels pour des applications thermoélectriques. Malheureusement, la plupart des composés synthétisés possèdent une grande sensibilité à l'air, limitant l'étude de leurs propriétés de transport. Toutefois, le composé $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ possède des propriétés thermoélectriques très intéressantes qui permettent d'atteindre un ZT supérieur à l'unité à 1200 K, [48-51] surpassant les propriétés des alliages conventionnels Si-Ge utilisés dans les modules thermoélectriques à cette température. Si les propriétés électriques de ce matériau sont comparables à celles des solutions solides Si-Ge (une résistivité électrique de $54 \mu\Omega\cdot\text{m}$ et un pouvoir thermoélectrique d'environ $180 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ à 1200 K), la très faible valeur de la conductivité thermique ($0,7 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 1200 K, valeur majoritairement due au réseau) constitue la propriété la plus remarquable de ce composé. Cette famille de matériaux met en valeur le fort potentiel des phases de Zintl pour la thermoélectricité.

II.8. Les Spinelles

Les composés spinelles sont caractérisés par une formule chimique générale de la forme A_2BX_4 , où A et B: cations ; X = O, S, Se, Te) [65]. Cette famille de matériaux se cristallise dans la structure cubique à face centrée (CFC) sous un groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (N. 227) [66]. La maille conventionnelle du composé spinelle cubique contient 8 unités formulaires ($Z=8$) : 32 anions X, 8 cations A et 16 cations B. Les 32 atomes X forment un réseau cubique à faces centrées. Le réseau CFC formé par les atomes d'oxygène contient 32 sites octaédriques, dont 16 (sites $16d$) occupées par les cations B, et 64 sites tétraédriques, dont 8 (sites $8a$) occupées par les cations A.

En plus, il existe un paramètre interne u décrivant la déviation de l'anion (atome d'oxygène) dans la direction cristallographique $\langle 111 \rangle$. Nous avons deux possibilités différents pour le choix de l'origine dans le groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (#227), cela provoque un changement des positions des atomes. Il existe deux équivalents ayant un point de symétrie $-3m$ et $-43m$ qui sont les deux choix possibles de l'origine de la cellule unitaire. Si l'origine est au point de symétrie $-3m$, les positions atomiques sont comme suit : A : $8a$ ($1/8, 1/8, 1/8$), B : $16d$ ($1/2, 1/2, 1/2$) et X : $32e$ (u, u, u) ; le paramètre interne u décrivant la déviation de l'anion (atome d'oxygène) dans la direction cristallographique $\langle 111 \rangle$. Dans un spinelle cubique idéal, le paramètre interne u est égal à 0.25. Si l'origine est au point de symétrie $-43m$, les positions atomiques sont A : $8a$ ($1/8, 1/8, 1/8$), B : $16d$ ($1/2, 1/2, 1/2$) et X : $32e$ (u, u, u) ; le paramètre interne u dans ce cas est égale à 0.375.

Les spinelles possèdent de propriétés physiques intéressantes, telles que la thermoélectricité, le magnétisme, la supraconductivité, la ferroélectricité ... etc. Ceci offre à cette famille des matériaux un champ large dans les applications technologiques, telles que comme les dispositifs photovoltaïques, les cellules solaires, les batteries à base du lithium et les capteurs [67-70]. En plus, un certain nombre des membres de cette famille de matériaux possède une large bande interdite (plus de 3 eV). La transparence de ces composés dans les conditions normales, leur transmissibilité dans le spectre visible et leurs excellentes propriétés électriques les rendent des potentiels candidats pour des applications dans le domaine des oxydes conducteurs transparents (TCO : Transparent Conducting oxides), des dispositifs optoélectroniques, tels que les écrans plats et les dégivreurs de pare-brise [71].

II.9. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit de façon non exhaustive l'état de l'art des meilleures familles de matériaux thermoélectriques connues à ce jour. Si la plupart des composés dits conventionnels n'atteignent que très rarement un ZT supérieur à l'unité, la découverte de nouvelles familles de matériaux a conduit à un regain d'intérêt pour cette discipline. Cette dernière décennie a également été le théâtre de considérables efforts dans le domaine des structures de dimension réduite, des résultats expérimentaux probants ayant démontré la véracité des théories développées dans cette nouvelle branche de la thermoélectricité. De plus, si le potentiel des clathrates et des skuttérudites pour des applications thermoélectriques en génération d'électricité n'est plus à démontrer, les phases de Zintl, récemment apparues dans le paysage de la thermoélectricité, suscitent à l'heure actuelle un vif intérêt. Leur structure cristalline complexe et la liberté d'ajuster finement les propriétés électriques par le biais de nombreuses substitutions constituent des caractéristiques essentielles en vue d'atteindre des ZT élevés.

CHAPITRE III

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et méthodes de calcul

" Toute la science exacte est dominée par l'idée d'approximation."

Bernard Russel

III.1. Introduction

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les noyaux et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger [1] :

$$H\psi = E\psi. \quad (\text{III-1})$$

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction (répulsion ou attraction) suivant la charge des particules (noyau, électron).

$$H_{total} = T_n + V_{n-n} + V_{e-n} + V_{e-e} + T_e. \quad (\text{III-2})$$

Où :

$$T_n = -\sum_i \frac{\hbar}{2M} \nabla_i^2. \text{ L'énergie cinétique des noyaux,}$$

$$V_{n-n} = \sum_{i<j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}. \text{ L'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux,}$$

$$V_{e-n} = -\sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|}. \text{ L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons,}$$

$$V_{e-e} = \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \text{ L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons,}$$

$$T_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2. \text{ L'énergie cinétique des électrons.}$$

La solution de l'équation (II-2) conduit à la résolution d'un problème à N corps.

Il y a plusieurs théories (on cite : la théorie de la DFT et la théorie de Hartree-Fock comme exemples très utilisés) pour résoudre ce problème ; mais toutes ces théories sont basées sur deux approximations fondamentales, vu l'impossibilité de résoudre le problème de façon exacte. Ces approximations sont :

- Approximation des noyaux gelés (ou approximation de Born-Oppenheimer),
- Approximation des électrons indépendants (ou approximation de Hartree).

III.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est trop grande à celle des électrons. Les noyaux sont donc lourds et par la suite sont fixes. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux V_{n-n} devient une constante qu'on peut choisir comme une nouvelle origine des énergies. L'hamiltonien total devient [2,3] :

$$H_{total} = T_e + V_{e-n} + V_{e-e}. \quad (\text{III-3})$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est qualifiée d'adiabatique, car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau [4].

On pourra toujours introduire ultérieurement T_n et V_{n-n} pour aborder le problème des vibrations du réseau (phonons), mais en supposant qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre le système électronique d'une part et les modes de vibration d'autre part.

III.3. Approximation de Hartree

L'approximation de Hartree considère les électrons comme indépendants, chacun d'eux évoluant dans le champ créé par tous les autres. A chaque électron correspond une orbitale et la fonction d'onde totale s'écrit comme un produit de fonctions d'onde à une particule, orthogonales entre elle [5,1] :

$$\psi(R_I, r_i) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \dots \psi_{Ne}(r_{Ne}) = \prod_{i=1} \psi_i(r_i) \quad (\text{III-4})$$

L'équation de Schrödinger à une particule, appelée équation de Hartree [6], s'écrit sous la forme :

$$h_i \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}). \quad (\text{III-5})$$

Où l'hamiltonien h_i à un électron s'écrit

$$h_i = -\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + V_i(\vec{r}). \quad (\text{III-6})$$

Où :

$V_{ext}(\vec{r})$ représente à la fois le potentiel dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des autres électrons-noyaux dans le système, et

$$V_i(\vec{r}) = \int d^3\vec{r}' \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (\text{III-7})$$

est le potentiel de Hartree pour le $i^{\text{ème}}$ électron qui remplace l'interaction coulombienne électrons-électrons avec tous les autres électrons.

La densité d'électrons $\rho_i(\vec{r})$ dans l'équation (III-7) est donnée par

$$\rho_i(\vec{r}) = \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{III-8})$$

Où la somme est faite sur les N_e états mono-électronique occupés.

En substituant les équations (III-6), (III-7) et (III-8) dans (III-5) ; on trouve les équations de Hartree pour un système mono-électroniques :

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \int d^3\vec{r}' \frac{|\varphi_i(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}). \quad (\text{III-9})$$

Le potentiel de Hartree $V_i(\vec{r})$, donné par l'équation (III-7), qui détermine les fonctions d'ondes mono-électroniques $\varphi_i(\vec{r})$, est exprimé en termes de ces mêmes fonctions d'ondes selon l'équation de (III-8). C'est la raison pour laquelle cette approche est appelée approximation du champ self consistante.

Mais, trouver une solution auto-cohérente avec la formulation de Hartree est une tâche très ardue, surtout si le nombre d'électrons N_e mis en jeu est très grand. Très souvent la densité mono-électronique $\rho_i(\vec{r})$ est supposé égale à la densité électronique totale $\rho(\vec{r})$.

$$\rho_i(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_e} |\varphi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{III-10})$$

Ainsi, le potentiel subit par chaque électron est le même, mais on introduit une interaction de chaque électron avec lui-même, ce qui est incorrect surtout pour des systèmes localisés tels que les atomes.

III.4. Approximation de Hartree-Fock

En 1930 Fock [7] a montré que les solutions de l'hamiltonien de Hartree [6] violent le principe d'exclusion de Pauli car elles ne sont pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons quelconques. L'anti-symétrisation de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

$$\emptyset(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \vec{r}_{i+1}, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}) = -\emptyset(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \vec{r}_{i+1}, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{N_e}). \quad (\text{III-11})$$

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas ; car l'électron i occupe précisément l'état i .

Hartree et Fock ont Généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un « déterminant de Slater »

$$\emptyset(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) = \frac{1}{\sqrt{N_e}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_1(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \varphi_2(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_2(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{N_e}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_{N_e}(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) & \dots & \varphi_{N_e}(\vec{r}_{N_e} \vec{\sigma}_{N_e}) \end{vmatrix}. \quad (\text{III-12})$$

Où $\vec{\sigma}$ représente le spin.

La fonction \emptyset donnée par l'équation (III-12) conduit aux équations de Hartree-Fock Pour un système à une particule :

$$\left(-\frac{1}{2} \Delta_i + V_{ext}(\vec{r}) + \sum_{j \neq i}^{N_e} \int d^3 \vec{r}' \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) \varphi_i(\vec{r}) - \sum_{j \neq i}^{N_e} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int d^3 \vec{r}' \frac{\varphi_j(\vec{r}') \varphi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}). \quad (\text{III-13})$$

Ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons.

Les interactions électrons-électrons produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'approximation de Hartree, qui sont appelés termes d'énergie de corrélation selon Wigner [8].

III.5. Approximation de Hartree-Fock-Slater

Slater [9] approxime le terme d'échange en supposant qu'il possède un caractère local contrairement à l'*AHF*. Ce potentiel d'échange s'écrit sous la forme :

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{4\pi} \right)^{1/3}. \quad (\text{III-14})$$

Où α est un paramètre sans dimension et $\rho(\vec{r})$ la densité de charge. Dans ses calculs, Slater pose $\alpha = 1$, ce qui correspond à un gaz homogène sans interaction. Cette méthode X_α de Slater soulève deux points essentiels : premièrement la simplicité de ce potentiel par rapport à l'*AHF* (due au fait qu'il est local), deuxièmement, il donne une forme simple du terme d'échange-corrélation. Toutefois le choix de ce potentiel pratiquement intuitif conduit à des résultats pas toujours satisfaisants.

De nos jours, l'une des plus importantes approximations dans le cadre du schéma mono-électronique est *l'approximation de la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)* qui présente la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un corps dans un champ effectif.

III.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

III.6.1. Etat fondamental

La DFT permet de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état de base d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec les noyaux. Elle a été élaborée dans les années 1960 par Hohenberg et Kohn [1]. L'idée de Hohenberg et Kohn fut d'étendre le principe du cas idéal d'un gaz homogène d'électrons à tout système électronique .

Aujourd'hui, on préfère une formulation légèrement plus générale et plus rigoureuse due à Lévy [8]. Considérons un système de N_e électrons en interaction, soumis à un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$, l'hamiltonien est alors

$$H_{el-el} = T + V_{el-el} + \sum_{i=1}^{N_e} V_{ext}(\vec{r}_i) \quad (\text{III-15})$$

Où T et V_{el-el} sont respectivement les termes d'énergie cinétique et l'interaction entre électrons (en général coulombienne).

Pour des densités $\rho(\vec{r})$ obtenues à partir d'une fonction d'onde antisymétrique $\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N_e})$, Lévy a défini la fonctionnelle

$$F[\rho] = \min_{\phi \rightarrow \rho} \langle \phi | T + V_{el-el} | \phi \rangle \quad (III-16)$$

Où le minimum cherché est pris sur tous les ϕ qui donnent la densité $\rho(\vec{r})$. $F[\rho]$ est universelle dans le sens où elle ne dépend ni d'un système spécifique ni du potentiel extérieur.

L'état fondamental (EF) peut être déterminé par l'énergie E_{EF} , la fonction d'onde ϕ_{EF} et la densité ρ_{EF} . Ainsi les deux théorèmes de base de la DFT sont :

L'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\vec{r})$. Cette fonctionnelle peut s'écrire donc, sous la forme :

$$E[\rho] = \int d^3 r V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + F[\rho] \geq E_{EF} \quad (III-17)$$

Pour un potentiel V_{ext} et un nombre d'électrons N_e donnés, le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental :

$$\int d^3 r V_{ext}(\vec{r}) \rho_{EF}(\vec{r}) + F[\rho_{EF}] = E_{EF} \quad (III-18)$$

III.6.2. Equations de Kohn-Sham

Kohn et Sham (KS) [9] ont écrit l'énergie exacte de l'état fondamental d'un système en interaction dans un potentiel extérieur V_{ext} sous la forme d'une fonctionnelle dépendant seulement de la densité électronique $\rho(\vec{r})$:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \int d^3 r V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + \int d^3 r d^3 r' \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (III-19)$$

Où les quatre termes du nombre de droite de l'équation (III-17) signifient respectivement : l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons non-interagissant, l'énergie d'interaction avec le potentiel extérieur, l'énergie de répulsion électrostatique électrons – électrons, et le terme lié à l'échange (qui provient de la nécessité pour un système contenant des fermions d'avoir des fonctions d'ondes antisymétriques vis-à-vis de l'échange de n'importe quelle paire de fermions de même nature), la corrélation (i.e. le fait que statistiquement des électrons d'énergie quasi dégénérée puissent s'échanger et que dynamiquement les électrons peuvent « s'éviter » pour minimiser leur énergie).

Dans ce cas Kohn et Sham proposent de résoudre le système d'équations auto-cohérentes suivant qui permet de trouver la densité $\rho(\vec{r})$ qui minimise l'énergie du système

$$\begin{cases} H_{KS}\varphi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{1}{2}\Delta_i + V_{eff}(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i^{KS} \varphi_i(\vec{r}) \\ \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} f_i |\varphi_i(\vec{r})|^2 \end{cases} \quad (III-20)$$

ε_i^{KS} et $\varphi_i(\vec{r})$ étant respectivement les valeurs propres et les fonctions d'ondes propres monoélectroniques (dites de Kohn-Sham) à partir desquelles on détermine la densité électronique $\rho(\vec{r})$, V_{eff} est le potentiel efficace dans lequel se déplacent les particules.

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \quad (III-21)$$

$$\text{Où l'on a posé } V_H(\vec{r}) = \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \text{ et } V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\rho(\vec{r})} \quad (III-22)$$

En remplaçant dans l'équation (III-18), l'énergie cinétique et la densité électronique par celles trouvées en résolvant le système (III-18), on trouve l'énergie totale de l'état fondamental du système :

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^{N_e} \varepsilon_i - \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \int d^3\vec{r} V_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + E_{xc}[\rho] \quad (III-23)$$

On note que les transformations de Kohn-Sham sont des transformations exactes. Le problème de N_e électrons en interaction est remplacé par un problème de N_e électrons

indépendants interagissant avec la densité électronique totale, ce qui simplifié considérablement les calculs.

Dans la formulation de Kohn-Sham, tous les termes de l'énergie, et leur potentiel associé, peuvent être évalués, sauf celui d'échange-corrélation, qui est source de problèmes.

Ce terme $E_{xc}[\rho]$ n'est pas connu exactement même s'il apparaît comme un terme correctif. Dans tous les cas, on doit recourir à diverses approximations dont nous allons parler ensuite.

III.7. Les approximations utilisées en DFT

III.7.1. L'approximation de la densité locale LDA

L'approximation de la densité locale (LDA, local Density Approximation) est, historiquement, l'une des plus judicieuses approximations proposées pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange corrélation. C'est une approximation assez radicale qu'il faut pour calculer $E_{xc}[\rho]$. Elle a été proposée par Kohn et Sham [9] pour le cas d'un gaz d'électrons faiblement inhomogène, où la densité d'électrons (dans le schéma à une particule) varie peu de sa valeur dans le cas homogène. Dans cette approximation, la fonctionnelle peut s'écrire:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III-24})$$

Où $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule dans un système d'électrons homogène de densité $\rho(\vec{r})$, d'autres paramétrisations de fonctionnelles d'échange-corrélation ont été développées par Wigner [6], Vosko-Wilk-Nussair [10], Perdew-Zunger [11], à l'aide de calculs Monte-Carlo quantiques variationnels (VQMC, Variational Quantum Monte - Carlo) de Ceperley et Alder [12] sur le gaz d'électrons.

Les approximations de ce potentiel d'échange-corrélation sont cependant nettement meilleures si on fait usage des densités de spin, ce qui est la manière la plus aisée de tenir compte des règles de Hund. On obtient alors l'Approximation de la densité local de spin (LSDA, Local Spin Density Approximation) et la fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] \quad (\text{III-25})$$

$$\text{Avec : } \rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow} \quad (\text{III-26})$$

Où ρ_{\uparrow} et ρ_{\downarrow} désignent respectivement les densités d'électrons associées aux états de spin *up*(\uparrow) et *down*(\downarrow).

La plupart des paramétrisations de ces fonctionnelles LSDA ont été obtenues en calculant exactement l'énergie d'un gaz d'électrons infini pour différentes densités électroniques données [13], [14], [15]. Les formes analytiques de $\varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]$ ne font pas appel à des paramètres externes empiriques dans la procédure de paramétrisation.

III.7.2. L'approximation du gradient généralisé GGA

La LSDA donne un bon résultat pour un système avec une densité lentement variable.

Mais comme toute modélisation, la LSDA atteint ses limites lorsqu'il s'agit de traiter des systèmes dont la densité $\rho(\vec{r})$ varie localement, à travers son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$.

Les premières tentatives d'approximations consistaient à calculer systématiquement toutes les corrections des gradients de la forme $|\nabla\rho(\vec{r})|$, $|\nabla\rho(\vec{r})|^2$, $\nabla^2\rho(\vec{r})$, de la LDA.

Cette approche a été appelée l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA, Generalized Gradient Approximation) dans laquelle $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ dépend de manière générale comme une fonction de la densité d'électrons et également de sa variation local. $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est donné par :

$$E_x^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} f_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \quad (\text{III-27})$$

Où f_{xc}^{GGA} dépend en particulier de la GGA utilisée.

En pratique, les fonctionnelles GGA traitent séparément la partie échange et la partie corrélation. L'énergie d'échange qui est facile à calculer peut être écrite de la manière suivant :

$$E_x^{GGA}[\rho] = E_x^{LDA} - \sum d^3\vec{r} \rho_{\sigma}(\vec{r})^{4/3} F_x(x_{\sigma}) \quad (\text{III-28})$$

$$\text{Avec : } x_\sigma = \frac{|\nabla\rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}} \quad (\text{III-29})$$

Pour le spin σ , le terme x_σ représente le gradient de densité réduit. La puissance 4/3 au dénominateur pour ρ_σ a été introduite pour lui donner un caractère sans dimension. En fait, ρ_σ peut être considéré comme une mesure de l'inhomogénéité du système.

Dans la fonctionnelle GGA de Perdew-wang 91 (PW 91) [16] l'énergie d'échange est décomposée en deux termes distincts :

$$E_x^{PW91}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \frac{1}{2} (E_{x,\uparrow}^{PW91}[2\rho_\uparrow] + E_{x,\downarrow}^{PW91}[2\rho_\downarrow]) \quad (\text{III-30})$$

Car l'énergie d'échange ne concerné que les électrons de même spin. Chaque terme est calculé d'après l'équation (III-27) dans laquelle la fonctionnelle $F_x(x_\sigma)$ est déterminée par l'expression suivante :

$$F_x(x_\sigma) = \frac{1 + 0.19646x_\sigma \sinh^{-1}(7.7956x_\sigma) + (0.2743 - 0.1508e^{-100x_\sigma^2})x_\sigma^2}{1 + 0.19645x_\sigma \sinh^{-1}(7.7956x_\sigma) + 0.004x_\sigma^4} \quad (\text{III-31})$$

$$\text{Avec: } x_\sigma = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{4/3}} \quad (\text{III-32})$$

Ceci est raffinement par rapport à l'équation (III-28).

L'approximation PW91 qui corrige à la fois l'échange et la corrélation a montré ses performances pour les atomes, les molécules et les surfaces [17]. De nombreuses autres expressions pour les fonctionnelles GGA existent dans la littérature [18], [19]. Ces différentes GGA diffèrent des unes des autres sur la façon de paramétrer les termes de la LDA et la méthode de construction de $f_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla\rho)$. Elles dépendent aussi du choix des observables que L'on cherche à déterminer (structures électroniques, réactivité, structures de bande des systèmes périodiques). En physique, par exemple, la plus utilisée est celle proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof qu'on note généralement PBE [[19]. En chimie on utilise celle développée par Becke en 1988 [20], qu'on note BLYP (qui est une combinaison de la fonctionnelle d'échange de Becke et une

fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Parr (LYP) [21]. L'expression $F_x(x_\sigma)$ de la correction BLYP est la suivante :

$$F_x(x_\sigma) = \frac{x_\sigma^2}{1 + 6\beta x_\sigma \sinh^{-1} x_\sigma} \quad (\text{III-33})$$

Le paramètre β est déterminé de façon à reproduire dans la mesure du possible les énergies d'échanges exactes des gaze rares, calculées par la méthode de Hartree–Fock.

III.7.3. Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson [22], a été publiée par Tran et Blaha [23]. Il s'agit du potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans les dernière versions du code ab initio Wien2k.

Tran et Blaha [24] ont testé le potentiel d'échange proposé par Becke et Johnson (BJ) [22] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c.-à-d. le potentiel effectif optimisé (PEO) « the optimized effective potential (OEP) ». Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la GGA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, Tran et Blaha [23] ont introduit une simple modification du potentiel BJ original et ont obtenu un bon accord avec d'autres approches plus coûteuses (à cause de leur grande auto-cohérence) telles que les fonctionnelles hybrides [24], [25], [26], [27] et la méthode GW [27], [28], [29]. Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha [23] a la forme suivante :

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

L'indice σ est la notation de spin. $\rho_\sigma(r)$ est la densité d'électrons : $\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{n_\sigma} |\psi_{i,\sigma}(r)|^2$, et le terme $t_\sigma(r)$ est la densité d'énergie cinétique : $t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla \psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}$ et le potentiel de Becke-Roussel (BR) [30] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange.

$$v_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left(1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{x_\sigma(r)} \right) \quad (\text{III-35})$$

Le terme x_σ dans l'équation (2.38) 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 :

$$b_\sigma(r) = \left[\frac{x_\sigma^3 e^{-x_\sigma}}{8\pi\rho_\sigma} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{III-36})$$

Le facteur c dans l'équation (III-33) représente la principale modification qui se trouve dans la formule de la fonctionnelle.

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III-37})$$

α et β sont des paramètres ajustables ($\alpha = -0.012$ (sans dimension) et ($\beta = 1.023 \text{ bohr}^{\frac{1}{2}}$) et V_{cell} est le volume de la maille unitaire. Pour $c=1$, nous avons la reproduction du potentiel Beck et Johnson original.

$$v_{x,\sigma}^{BJ}(r) = v_{x,\sigma}^{BR}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{III-38})$$

En variant c pour un matériau donné, il a été constaté que pour plusieurs solides, l'énergie de gap augmente d'une façon monotone par rapport à c [23]. 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) [31]. En s'inspirant du principe des fonctionnelles hybrides écrantées (Screened Hybrid Functional, HSE) [32], Tran et Blaha [23] ont utilisé l'équation (2.39) pour ajuster la valeur de c par rapport à la valeur de c_{opt} . Donc, l'équation (2.39) est considérée comme étant une sorte du potentiel hybride dont la valeur du potentiel d'échange «exacte» est donnée par c .

III.8. Le cycle auto-cohérent de la DFT

Ce processus commence par une superposition de densités atomiques pour construire la densité cristalline initiale $\rho^{int}(\vec{r})$, cette densité est utilisée par la suite pour calculer le potentiel $V(\vec{r})$ qui est utilisé dans la résolution des équations de Kohn et Sham d'une seule particule et la détermination de l'énergie de Fermi. Après cette étape, une nouvelle densité de sortie est créée et testée suivant certaines conditions de convergence. Si cette densité obéit à ces conditions, on

s'arrête, sinon on mixe les densités de sortie et d'entrée suivant l'équation (2.43) et le processus se répète jusqu'à la convergence.

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \tag{III-39}$$

On peut présenter ce cycle par le schéma ci-après: (Figure III.1)

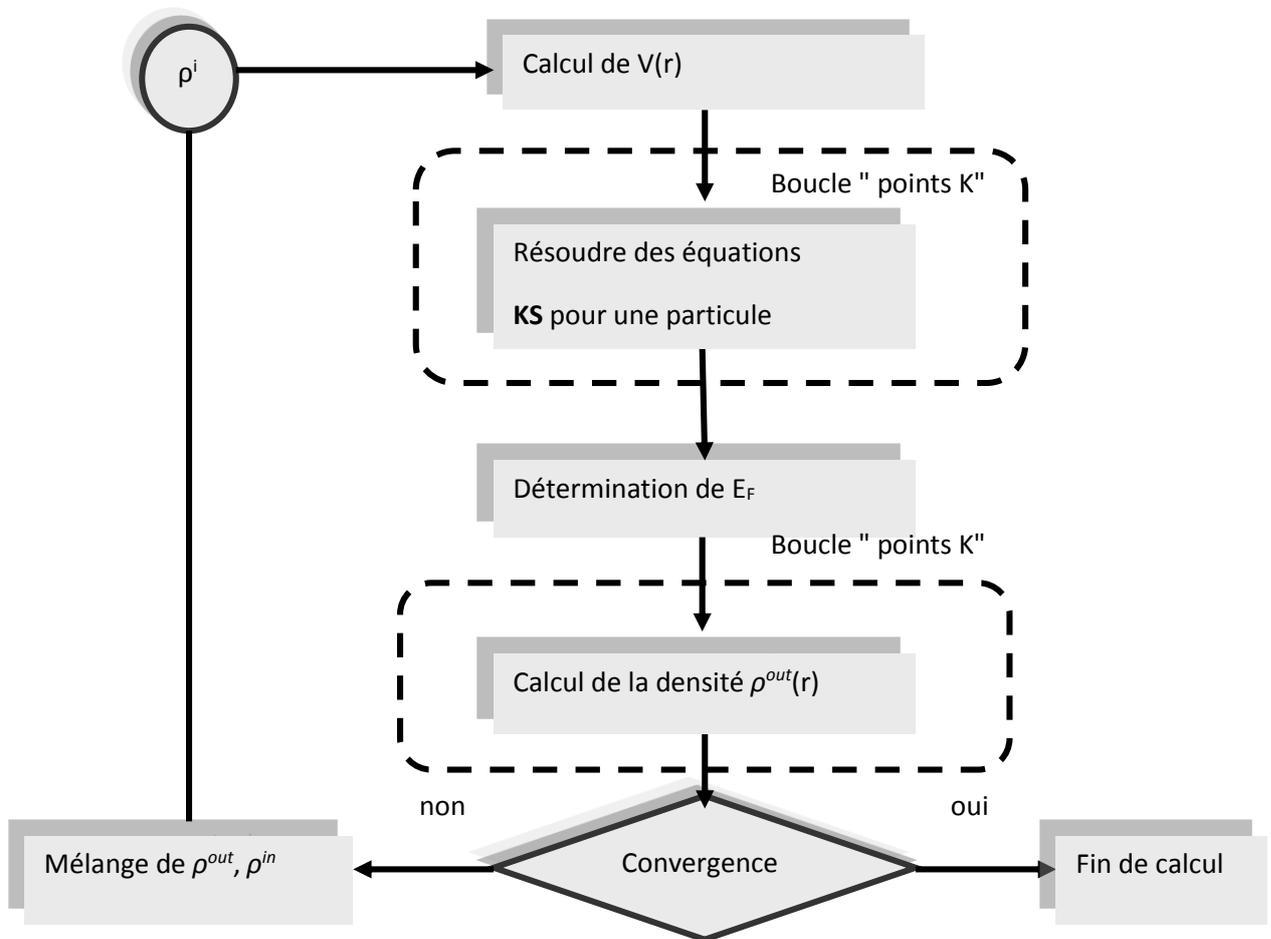


Figure III.1: Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité électronique DFT.

La résolution de l'équation de Schrödinger (III-1) pour un système (Ne+Nn) corps en interaction n'est pas le cas simple, cette équation reste trop complexe, donc il faut faire appel à quelque approches, parmi ces approches l'approximation de Born-Oppenheimer, Hartree et Hartree-Fock. Malheureusement ces approches restent toujours assez approximatives.

C'est pourquoi Hohenberg-Khon [1] ont développé la méthode de la fonctionnelle de la densité DFT qui présente en effet l'avantage de prendre en considération la corrélation électronique directement au sien de son formalisme, et qui permet de déterminer a l'aide de seule

connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système en interaction.

Mais la DFT permet de reformuler le problème pas de la résoudre, pour cela c'est l'approche de Kohn-Sham [9] qui s'est imposée, car le seul terme qu'elle laisse indéterminé est le plus petit de l'énergie total: le terme d'échange corrélation. Ce terme qui est traité ensuite par deux approximations très courantes l'approximation de la densité locale LDA [9], et l'approximation du gradient généralisé GGA [16].

En supposant connus les fonctionnelles d'échange et de corrélation, il est théoriquement possible de résoudre les équations de Kohn-Sham. Ce pendant une telle résolution est encore loin d'être évidente. Il va falloir donc recourir à des méthodes et des approches numériques parmi lesquelles on trouve LAPW [22].

III.9. La méthode des Ondes planes Augmentées (FP-LAPW)

La méthode LAPW (linearized Augmented Plane Wave) développée par Andersen [22] constitue l'une des bases les plus précises pour le calcul des solides cristallins. Elle correspond à une amélioration de la méthode dite des ondes planes augmentées (Augmented Plane Wave (APW)), élaborée par Slater [23], [24].

Dans cette méthode de construction d'une base appropriée pour la description du réseau cristallin, l'espace réel est partagé en différentes régions selon la forme prise par le potentiel. Dans chacune de ces régions, une base de fonctions d'onde optimale est choisie.

Dans la méthode LAPW, le potentiel et la densité de charge sont développés en :

- Des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique.
- Des séries de Fourier dans la région interstitielle.

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{LM} V_{LM}(r) Y_{LM}(r) & r \in S \\ \sum_K V_K \exp(ikr) & r \in I \end{cases} \quad (\text{III-40})$$

r est pris à l'origine de la cellule unité.

Ce qui est à l'origine du nom de la méthode FP-LAPW « full-potential LAPW ».

III.10. La méthode APW

L'élaboration de la méthode APW est basée sur l'observation de Slater que :

à proximité des noyaux, le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux d'un atome ; ils varient fortement mais selon une symétrie sphérique ;

entre les atomes, le potentiel et les fonctions d'onde sont tous deux plus lisses.

Par conséquent, l'espace peut être divisé en deux régions : (i) des sphères appelées « Muffin-Tin » englobant les atomes et (ii) une région interstitielle délimitant l'espace résiduel non occupé par les sphères (figure III.2) dans lesquelles deux catégories appropriées de bases sont utilisées :

des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères atomiques « Muffin-Tin » (région I).

des ondes planes pour la région interstitielle (région II).

Soit :

$$\phi_{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & \text{pour } r > R_{\alpha} & (i.e. \vec{r} \in II) \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha} u_l^{\alpha}(r, E) Y_{lm}(\hat{r}) & \text{pour } r < R_{\alpha} & (i.e. \vec{r} \in I) \end{cases} \quad (III-41)$$

Où Ω , $u_l^{\alpha}(r, E)$, $Y_{lm}(\hat{r})$, A_{lm}^{α} , et R_{α} représentent respectivement le volume de la cellule unitaire de simulation, la fonction radiale, l'harmonique sphérique, les coefficients du développement en harmoniques sphériques et le rayon de la sphère « Muffin-Tin ». La base APW est une base dépendante de \vec{k} , comme l'est la base d'ondes planes.

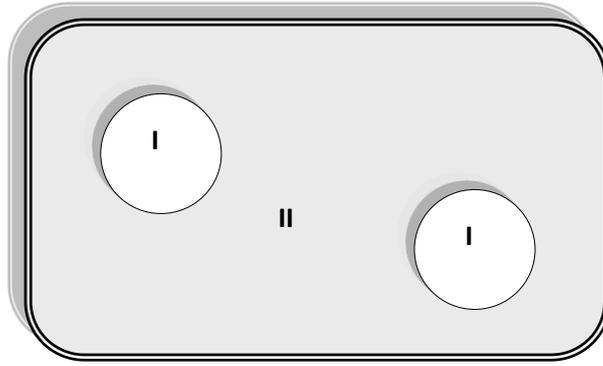


Figure III.2: Partition de l'espace selon la méthode APW :

I : zone « Muffin-Tin », II : Zone interstitielle.

La fonction $u_l^\alpha(r; E)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale dans le cas d'un atome libre α qui s'écrit sous la forme :

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

Dans laquelle $V^\alpha(r)$ représente la composante sphérique du potentiel à l'intérieur de la sphère « Muffin-Tin » et E_l représente l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies selon cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur [22]. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère comme on peut le remarquer à partir de l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 r u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 r u_2}{dr^2} \quad (\text{III-43})$$

Dans laquelle u_1 et u_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

Slater a justifié l'utilisation de ces fonctions en remarquant que :

les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant ;

les fonctions radiales sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique lorsque E_l est égale à une valeur propre.

De manière à assurer la continuité de la fonction $\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E)$, une condition de contrainte doit être appliquée. Elle correspond à exprimer les coefficients A_{lm}^{α} en fonction des $C_{\vec{K}}$ à partir du développement en harmoniques sphérique des ondes planes. Cette procédure conduit à la condition :

$$A_{lm}^{\alpha} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} u_l^{\alpha}(R_{\alpha})} \sum_{\vec{k}} C_{\vec{K}} j_l(\vec{k} + \vec{K} | R_{\alpha}) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{K}) \quad (\text{III-44})$$

De ce fait, les coefficients A_{lm}^{α} sont complètement déterminés par les coefficients $C_{\vec{K}}$ et les paramètres E_l qui constituent les coefficients vibrationnels dans cette méthode.

Les fonctions individuelles, étiquetées par \vec{K} , deviennent ainsi des ondes planes ajustées à des fonctions radiales dans les sphères « Muffin-Tin » et correspondent de ce fait à des ondes planes augmentées (Augmented Plane Waves).

Dans cette méthode les fonctions APWs constituent des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères mais uniquement pour l'énergie E_l . Il leur manque ainsi une certaine flexibilité pour rendre compte des modifications de la fonction d'onde lorsque la bande d'énergie dévie de cette valeur de référence. En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'énergie d'indice \vec{K} . Cela signifie que les bandes d'énergie (pour un point k donné) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

III.11. la méthode FP-LAPW

La méthode LAPW fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins. Cette procédure reprend la partition de l'espace en deux zones. L'amélioration apportée dans ce formalisme comparativement à la méthode APW concerne le fait que les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques, $u_l(r)Y_{lm}(\hat{r})$, et de leurs dérivées, $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(\hat{r})$, par rapport à l'énergie.

Les fonctions $u_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(\hat{r})$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = r \dot{u}_l(r) \quad (\text{III-45})$$

Dans un traitement non-relativiste, les fonctions radiales u_l et \dot{u}_l assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW :

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{r}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{k})\vec{r}} & r > R_{\alpha} \quad \left(\text{i.e. } \vec{r} \in II \right) \\ \sum [A_{lm}^{\alpha} u_l(r) + B_{lm}^{\alpha} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \quad \left(\text{i.e. } \vec{r} \in I \right) \end{cases} \quad (\text{III-46})$$

Où B_{lm}^{α} sont les coefficients correspondant à la fonction \dot{u}_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm}^{α} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire de u_l et \dot{u}_l reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APW constituées d'une seule fonction radiale. Les potentiels non sphériques à l'intérieur de la sphère « Muffin –Tin » peuvent désormais être traités sans difficulté.

La précision d'une base d'onde plane est déterminée par K_{\max} . Il n'est pas incorrect d'utiliser ce même critère pour les méthode APW et LAPW mais il est plus précis, dans le cadre de ces formalismes, de considérer le produit $R_{\alpha}^{\min} \cdot K_{\max}$ dans lequel R_{α}^{\min} représente le plus petit rayon de MT.

La méthode LAPW a pour objectif d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie E_l au centre des bandes. Cependant, dans les matériaux caractérisés par des états de semi-cœur, intermédiaires entre un état de valence et un état de cœur, le choix d'une seule valeur d'énergie E_l peut s'avérer insuffisant. Dans ce cas de figure, la méthode LAPW+LO, établie par Singh [25] offre un meilleur traitement du problème comparativement à une résolution à partir de la méthode LAPW.

III.12. La méthode LAPW+LO

Une première façon de remédier à cette déficience de la méthode LAPW consiste à utiliser deux fenêtres d'énergie et à résoudre séparément les équations séculaires associées. Cependant, il existe, pour cette méthodologie, un risque de rencontrer des problèmes d'orthogonalité entre les fonctions propres des deux fenêtres.

Une seconde méthode, plus intéressante, appelée LAPW+LO [26], correspond à l'utilisation d'une troisième catégorie de fonctions de base. Ces fonctions sont des orbitales locales notées « LO » :

$$\phi_{\alpha',LO}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_{\alpha} \left(\text{i.e. } \vec{r} \in II \right) \\ \left(A_{lm}^{\alpha',LO} u_l^{\alpha'}(r, E_I) + B_{lm}^{\alpha',LO} \dot{u}_l^{\alpha'}(r, E_I) + C_{lm}^{\alpha',LO} u_l^{\alpha'}(r, E_{LO}) \right) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_{\alpha} \left(\text{i.e. } \vec{r} \in I \right) \end{cases} \quad (\text{III-47})$$

Cette méthodologie permet de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une fenêtre d'énergie unique. Une orbitale locale est définie pour un l et un m données et également pour un atome α' donné. Le ' ' indique que tous les atomes dans la cellule unitaire sont considérés et non plus uniquement les atomes inéquivalents. Au-delà du traitement des états de semi-cœur, ces orbitales locales « LO » peuvent être également utilisées pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

III.13. La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW concernait la dépendance de la base vis-à-vis de l'énergie. Cette dépendance a été éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, de sorte que les méthodes APW et LAPW+LO sont toutes deux caractérisées par une limitation importante. Sjustedt, Nordstrom et Singh [27] ont récemment apporté une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO.

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

méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant maintenant $u_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Etant donné qu'il a été démontré précédemment qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité vibrationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base «APW+ lo» est donc définie par l'association des fonctions suivantes :

des fonctions APWs pour un jeu d'énergies fixées, E_l^α :

$$\phi_{\vec{k}}^{\vec{r}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & r > R_\alpha & \left(\begin{array}{l} \text{i.e. } \vec{r} \in II \end{array} \right) \\ \sum_{l,m} A_{lm}^\alpha u_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_\alpha & \left(\begin{array}{l} \text{i.e. } \vec{r} \in I \end{array} \right) \end{cases} \quad (\text{III-48})$$

Des orbitales locales :

$$\phi_{\alpha', lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha & \left(\begin{array}{l} \text{i.e. } \vec{r} \in II \end{array} \right) \\ (A_{lm}^{\alpha', lo} u_l^{\alpha'}(r, E_l) + B_{lm}^{\alpha', lo} \dot{u}_l^{\alpha'}(r, E_l)) Y_{lm}(\hat{r}) & r < R_\alpha & \left(\begin{array}{l} \text{i.e. } \vec{r} \in I \end{array} \right) \end{cases} \quad (\text{III-49})$$

Les orbitales locales ne sont plus notées « LO » comme dans le cadre de la méthode LAPW+LO mais « lo » de manière à les différencier. Les orbitales locales « lo » sont relativement similaires aux orbitales « LO » mais elles se distinguent de ces dernières par le fait que les coefficients A_{lm} et B_{lm} ne dépendent plus de \vec{k} et sont désormais déterminés par la condition que ces orbitales « lo » sont nulles en limite de sphère et normalisées. Ainsi, les orbitales APW et les orbitales « lo » sont toutes deux continues en limite de sphère tandis que leurs dérivées premières sont discontinues.

Cette base donne des résultats aussi satisfaisants que la méthode LAPW+LO tout en permettant de réduire le produit R_α^{\min} . K_{\max} d'une valeur environ égale à un. Cela correspond à une diminution de la taille de base d'environ 50% qui permet d'abaisser le temps de calcul d'un ordre de grandeur comparativement à la méthode LAPW+LO.

III.14. Le code Wien2k

Une application réussite de la méthode FP-APW+lo est le code WIEN2K, un code développé par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [2]. Wien2k consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le SHELL SCRIPT.

III.14.1. Définition des programmes

L'usage des différents programmes est utilisé dans la figure (III.2).

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

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

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

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Ce programme utilise la densité d'électron pour calculer le potentiel

$$V_{coul} = V_{Ne} + V_{ee}, \quad V_{zc} \quad \text{et} \quad V_{total} = V_{coul} + V_{zc}.$$

LAPW1 : Dans ce programme, la matrice H de l'hamiltonien de Kohn et Sham et la matrice de chevauchement S sont construits, les valeurs propres et les vecteurs propres sont aussi obtenus (dans des fenêtres prédéfinies).

LAPW2 : Ce programme Calcule les valeurs et les vecteurs propres (solution de l'équation de Kohn et Sham) trouvées par LAPW1, et les utilisent pour calculer l'énergie de Fermi et le développement de la densité du spin. Ceci est fait pour chaque état occupé et à chaque point k dans la zone de Brillouin. A partir de ces développements, les charges correspondantes (partielles) sont obtenues par intégration.

LCORE : Il est utilisé dans la résolution des états du cœur de la partie sphérique du potentiel total.

MIXER : Dans ce programme, les densités d'électron (d'entrée et sortie) sont combinées et mixées.

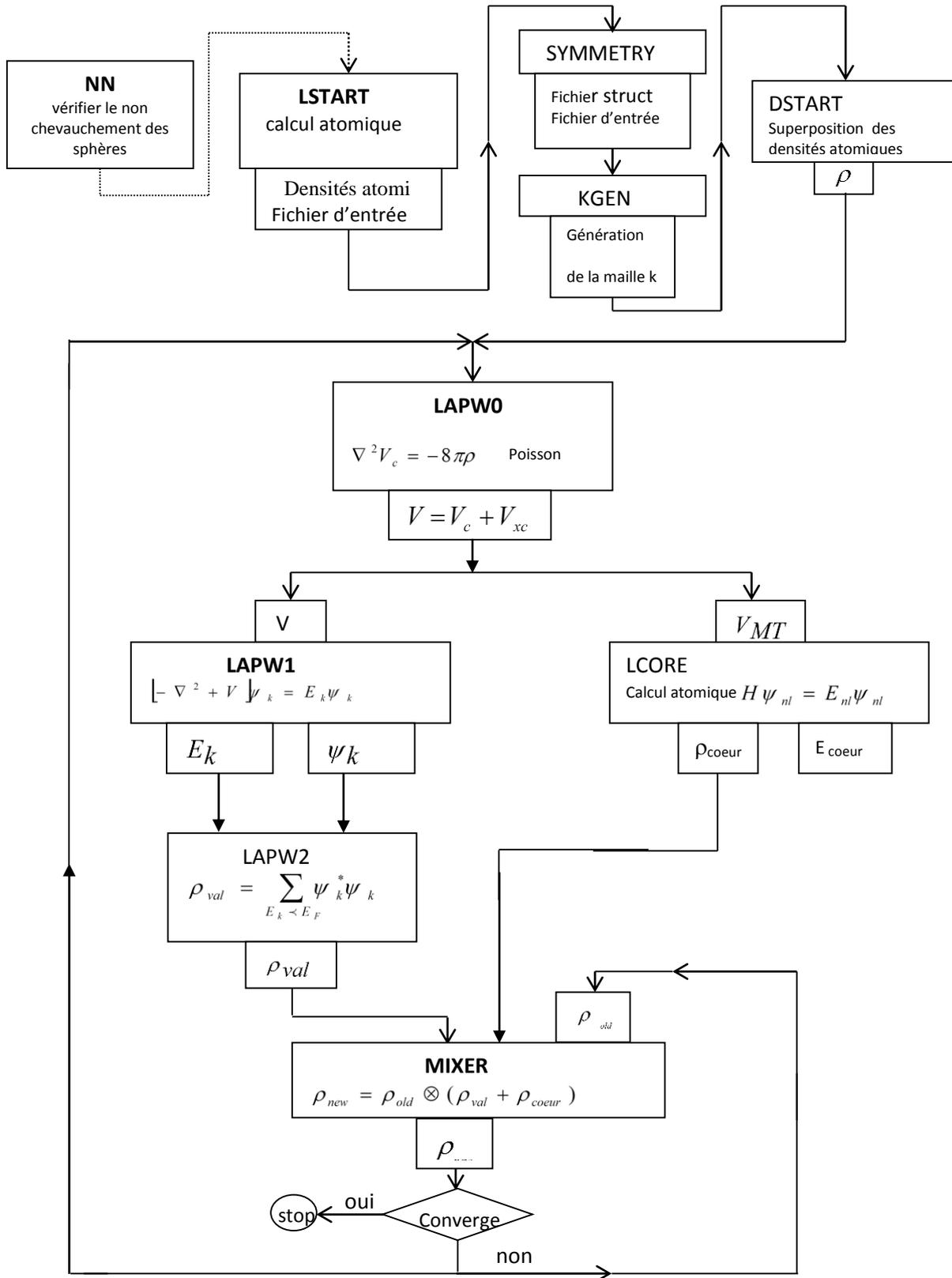


Figure III.3. Organigramme du code Wien2k [2].

Nous avons essayé d'exposer les principes généraux d'une méthode de premier principe LAPW [22] la méthode des ondes planes augmentées linéairement, qui est fondamentalement une modification de la méthode des ondes plane augmentées APW de Slater [21], [22]. Dans cette méthode, pour un cristal périodique, tout l'espace est divisé en deux régions: le premier est sphères Muffin-tin non chevauchées, et la deuxième c'est l'espace restant qui représente les régions interstitielles entre ces sphères. La fonction de base (LPAW) comprend des ondes planes dans la région interstitielle et augmentées dans les sphères.

Le but de la méthode LPAW est d'obtenir des énergies de bande précise au voisinage des énergies de linéarisation E_l . Dans des matériaux, il suffit de choisir les énergies E_l au voisinage du centre des bandes. Cependant, Ce n'est pas toujours possible car il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie. A cette conséquence que la méthode LPAW à subit des améliorations, parmi lesquels en trouve la méthode LAPW+LO, établir par Singh [26] qui offre un meilleur traitement de problème comparativement à une résolution à partir de la méthode LAPW. Ainsi que la Méthode APW+lo développer par Sjusted, Nordstromet Singh [27] qui est une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les avantages de LAPW et ceux de LAPW+LO.

III.15. Théorie de transport

La théorie de transport traite le flux des charges et le flux de chaleur qui passent à travers un matériau solide sous l'effet d'un champ externe (champ électrique et/ou gradient de température). Les mouvements des porteurs (électrons ou phonons) sont conduits par les champs externes mais résistent par les processus de diffusions internes entre eux et entre d'autres (quasi)-particules. Il existe des échanges d'énergie et de moment au sein des interactions, résultant de la conductivité électrique ou thermique finies. D'autre part, les interactions ont pour conséquence que la conduction des porteurs ne se fait pas dans leurs états d'équilibre. Il existe deux approches pour un tel transport en état hors équilibre, à savoir la théorie de Green-Kubo [39] et la théorie de transport semi-classique de Boltzmann [38]. La première concerne les coefficients de transport de la fonction de corrélation du flux de courant ou de chaleur, la seconde considère les effets des diverses diffusions dans les mécanismes des propriétés de transport, en termes de temps de relaxation.

La théorie de transport de Boltzmann a prouvé sa validité dans de nombreuses applications, où les coefficients de transport calculés peuvent être facilement comparés avec les résultats

expérimentaux. Dans cette section, on montre comment fusionner la structure électronique provenant de l'approche ab-initio par utilisation de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT dans la théorie de transport de Boltzmann, afin de dériver les coefficients de transport électroniques.

III.15.1. Fondement de la théorie semi-classique de transport

La théorie semi-classique de transport est basée sur la solution directe ou approximative de l'équation de transport de Boltzmann déterminée par la fonction de distribution semi-classique $f_n(r, k, t)$. Elle donne la probabilité de trouver une particule dans la région $(r, r + dr)$ et $(k + dk)$ au temps t . Les moments de la fonction de distribution nous donnent l'information sur la densité de particules, la densité de courant et la densité d'énergie.

La théorie de Boltzmann décrit le système d'électrons par l'introduction de la fonction de distribution qui est donnée par la fonction de Fermi où les électrons sont dans leurs états d'équilibre. Elle est explicitement dépendante de la bande n et du vecteur d'onde k qui sont les nombres quantiques des états électroniques. Dans les états hors équilibre, la fonction de distribution peut dépendre des coordonnées spatiales r et le temps t , et sera caractérisée par $f_n(r, k, t)$. La fonction de distribution $f_n(r, k, t)$ au voisinage de r , peut changer en raison des mécanismes suivants [38] :

La diffusion : les électrons de vitesse $v(k)$ restent au voisinage de r des régions adjacentes, tandis que les autres partent, à cause de la diffusion.

Les champs externes : les électrons sont entraînés par des forces générées par les champs externes, qui sont dans ce cas le champ électrique et le gradient de température.

Les collisions : les électrons sont dispersés d'un état à un autre par diverses interactions, incluant les interactions électron-phonon, électron-électron, électron-impureté et ainsi de suite.

Le taux total de la variation de la fonction de distribution est alors :

$$\dot{f} = \dot{f}_{diff} + \dot{f}_{champ} + \dot{f}_{coll}. \quad (\text{III-50})$$

Dans l'état d'équilibre \dot{f} disparaît, ainsi on arrive à :

$$\dot{f}_{diff} + \dot{f}_{champ} = -\frac{df}{dt_{coll}}. \quad (\text{III-51})$$

Si on introduit le temps de relaxation $\tau(k)$ pour décrire les effets de diffusion et on suppose que $f_n(r, k, t)$ s'approche de la distribution d'équilibre $f^0(k)$, ainsi :

$$\frac{\partial f}{\partial t_{coll}} = -\frac{f(k) - f^0(k)}{\tau(k)}. \quad (\text{III-52})$$

Comme f est une fonction de (r, k, t) , le taux de changement de distribution dû à la diffusion et au champ externe peut s'écrire :

$$-\dot{f}_{diff+champ} = \frac{\partial f}{\partial r} \frac{r}{dt} + \frac{\partial f}{\partial k} \frac{e\varepsilon}{\hbar}. \quad (\text{III-53})$$

Avec

$$\frac{r}{dt} = v(k) \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k}. \quad (\text{III-54})$$

Comme f s'écarte légèrement de f^0 , f est remplacée par f^0 dans l'équation ci-dessus. Par conséquent, on obtient facilement la relation de $\frac{\partial f}{\partial r}$ à partir de la définition de f^0 .

$$\frac{\partial f}{\partial r} = -\frac{\partial f^0}{\partial E} \left(\nabla \mu + \frac{E - \mu}{T} \right) \nabla T. \quad (\text{III-55})$$

En substituant l'équation (III-59) de nouveau dans l'équation (III-58) et en substituant les équations (III-57) et (III-58) dans l'équation (III-56), la fonction de distribution s'écrit alors :

$$f(k) = f^0(k) + \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) v(k) \tau(k) \left\{ e\varepsilon - \left(\frac{\partial \mu}{\partial t} + \frac{E - \mu}{T} \right) \nabla T \right\} \quad (\text{III-56})$$

III.16. Les coefficients de transport

Le déplacement des charges sous un champ électrique engendre un courant électrique, pour lequel la densité est donnée par [38,39] :

$$J_e = \frac{2e}{8\pi^2} \int v(k) f(k) dk. \quad (\text{III-57})$$

Où $f(k)$ est donnée par l'équation (III-60) qui constitue la fonction de distribution de Fermi-Dirac. De la même façon, la densité de courant de chaleur produite par les électrons, est obtenue par :

$$J_Q = \frac{2}{8\pi^2} \int v(k) [E - \mu] f(k) dk. \quad (\text{III-58})$$

Avec μ est le potentiel chimique. En substituant l'équation (III-61) dans les deux équations (III-61) et (III-62), et en négligeant le terme f^0 dans l'équation (III-61), on arrive à :

$$\begin{aligned} J_e &= \frac{2e}{8\pi^3} \int v(k)v(k)\tau(k) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) \left[e\varepsilon - \nabla\mu + \frac{E-\mu}{T}(-\nabla T) \right] dk \\ &= \frac{e^2}{4\pi^3} \int v(k)v(k)\tau(k) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) \left[\varepsilon - \frac{1}{e}\nabla\mu \right] dk + \frac{e}{4\pi^3\hbar} \int v(k)v(k)\tau(k) \left[\frac{E-\mu}{T} \right] (\nabla T) dk. \end{aligned} \quad (\text{III-59})$$

$$\begin{aligned} J_Q &= \frac{2}{8\pi^2} \int v(k)v(k)\tau(k) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) \left[e\varepsilon - \nabla\mu + \frac{E-\mu}{T}(-\nabla T) \right] (E-\mu) dk \\ &= \frac{e}{4\pi^3} \int v(k)v(k)\tau(k) \left[\varepsilon - \frac{1}{e}\nabla\mu \right] (E-\mu) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) dk + \frac{1}{4\pi^3\hbar} \int v(k)v(k)\tau(k) \left[\frac{E-\mu}{T} \right] (-\nabla T) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) dk \end{aligned} \quad (\text{III-60})$$

En définissant maintenant l'intégrale :

$$K_n = \frac{1}{4\pi^3\hbar} \int v(k)v(k)\tau(k)(E-\mu)^n \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E} \right) dk. \quad (\text{III-61})$$

Les équations 63 et 64 peuvent être exprimée en termes de K_n ,

$$J_e = e^2 K_0 \varepsilon + \frac{ek_1}{T} (-\nabla T). \quad (\text{III-62})$$

$$J_Q = eK_1 \varepsilon + \frac{k_2}{T} (-\nabla T). \quad (\text{III-63})$$

Quand il n'y a pas de gradient de température, c'est-à-dire $\nabla T = 0$ dans l'équation III-62, on obtient :

$$J_e = \sigma \varepsilon. \quad (\text{III-64})$$

où σ est la conductivité électrique, qui prend la forme :

$$\sigma = e^2 k_0. \quad (\text{III-65})$$

Lorsque le champ électrique est absent et seulement un gradient de température existe, on pourrait être tenté de penser que la conductivité thermique est simplement obtenue en le prenant comme coefficient du gradient thermique dans l'équation II-66, c'est-à-dire dans les conditions d'un champ électrique externe nul. C'est une question primordiale avant de s'assurer qu'aucun courant électrique ne passe à travers le matériau. Dans ce cas, la relation $J_e = 0$ dans l'équation II-66 devient valable. En substituant l'équation III-66 dans l'équation III. 63 pour éliminer les rendements des champs électriques.

$$J_Q = k(-\nabla T). \quad (\text{III-66})$$

où k est la conductivité thermique électronique :

$$k = \frac{1}{T} \left[K_2 - \frac{K_1^2}{K_0} \right]. \quad (\text{III-67})$$

Si on suppose qu'il existe un gradient de température à travers le matériau, dans une condition de circuit ouvert, alors il n'y a pas de courant électrique mais un champ électrique est produit :

$$\varepsilon = \frac{K_1}{eTK_0} \nabla T. \quad (\text{III-68})$$

A partir de la définition du coefficient de Seebeck, on obtient donc :

$$S = \frac{K_1}{eTK_0}. \quad (\text{III-69})$$

CHAPITRE IV

**les matériaux spinelles A_2BS_4
(A=Sc and Y ; B= Cd and Zn)**

IV.1. Présentation des matériaux spinelles étudiées.

Les spinelles à base de sulfure A_2BS_4 (A=Sc and Y ; B= Cd and Zn) sont structurés en spinelle et cristallisent dans le groupe spatial cubique ($Fd\bar{3}m$). La structure est tridimensionnelle. A^{3+} est lié à six atomes S^{2-} équivalents pour former des octaèdres AS_6 qui partagent les coins avec six tétraèdres BS_4 équivalents et les bords avec six octaèdres AS_6 équivalents. B^{2+} est lié à quatre atomes S^{2-} équivalents pour former des tétraèdres BS_4 qui partagent des coins avec douze octaèdres AS_6 équivalents. S^{2-} est lié à trois atomes A^{3+} équivalents et à un atome B^{2+} pour former un mélange de pyramides trigonales SA_3B à coins et arêtes déformés. La figure IV.1 montre la structure cristalline de A_2BS_4 .

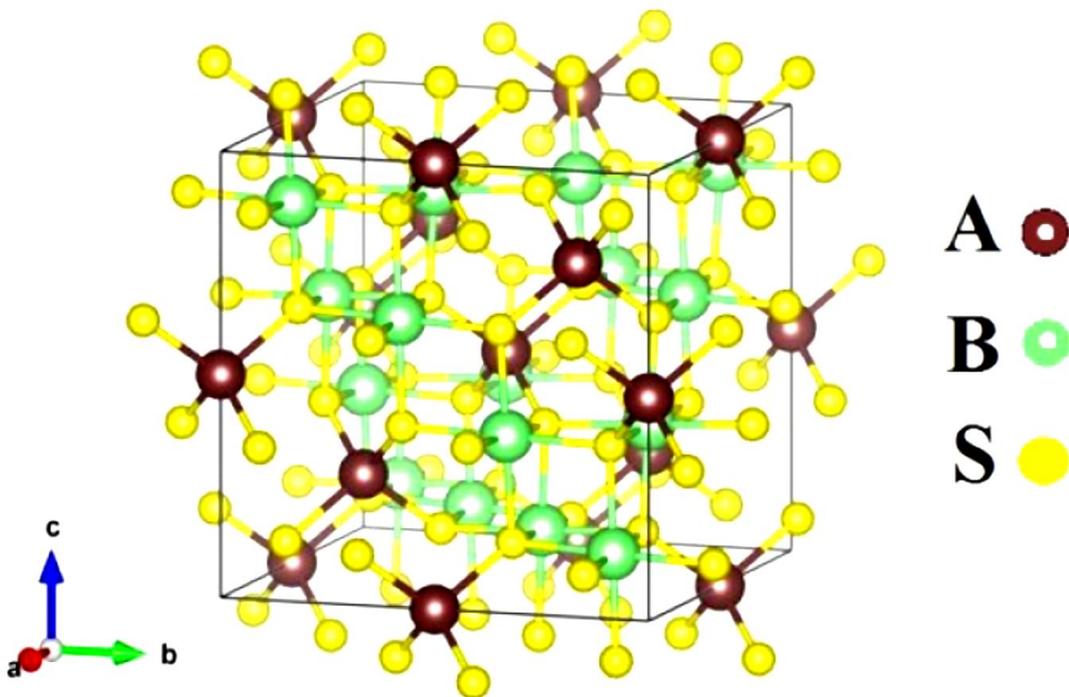


Figure IV.1: Structure cristalline des composés à base de sulfure A_2BS_4 (A=Sc and Y ; B= Cd and Zn).

IV.2. Propriétés physiques des spinelles à base de sulfure A_2BS_4 (A=Sc and Y ; B= Cd and Zn)

Dans le présent travail, nous avons étudié différents paramètres structuraux, les structures de bande, les densité d'états, Coefficient Seebeck, Conductivité électrique, Conductivité thermique et Facteur de mérite.

Les composés spinelles à base de sulfure A_2BS_4 (A=Sc and Y ; B= Cd and Zn) les positions atomique dans cette structure sont présentés dans le tableaux IV.1.

Tableau IV.1. Les positions atomiques de Sc_2CdS_4 , Y_2CdS_4 , Sc_2ZnS_4 et Y_2ZnS_4 .

	A (Sc ou Y)			B (Cd ou Zn)			S		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Sc2CdS4	0.5	0.0	0.0	0.125	0.125	0.125	0.489	0.261	0.489
Y2CdS4	0.5	0.0	0.0	0.125	0.125	0.125	0.493	0.257	0.493
Sc2ZnS4	0.5	0.0	0.0	0.125	0.125	0.125	0.495	0.255	0.495
Y2ZnS4	0.5	0.0	0.0	0.125	0.125	0.125	0.498	0.252	0.498

IV.2.1.Détails de calcul

Pour la détermination des propriétés physiques des spinelles à base de sulfure A_2BS_4 (A=Sc and Y ; B= Cd and Zn). Nous avons utilisé la version 2014 du code Wien2k[1], dans laquelle est implémentée la méthode des ondes planes augmentées totalement linéarisée (FP-LAPW). Le traitement du potentiel d'échange et de corrélation se fait par l'approximation PBEsol [2] et par l'approximation TB-mBJ[3]. Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés sous forme de combinaisons harmoniques sphériques autour des sites atomiques.

IV.2.1.1. Optimisation des paramètres de calcul

Elle consiste à réaliser un compromis entre une bonne précision et un temps de calcul minimum. L'optimisation se fait en utilisant un cycle SCF en se basant sur la convergence des grandeurs de base ayant rapport avec les propriétés à calculer [4]. Dans le cas des propriétés structurales, électroniques et optiques la grandeur de base est : l'énergie totale. Cette opération est appelée souvent « les tests de convergence » car elle vise à assurer la convergence de la grandeur

de base selon un critère qui sera choisi suivant la précision de calcul voulue. Le critère de convergence que nous avons choisi est : $ec = 0.0001$ Ry qui est la valeur par défaut.

Les paramètres optimisés sont les suivants [4] :

- Le nombre de points k dans la zone de Brillouin,
- Le produit $R_{mt} \times K_{max}$,
- Le paramètre G_{max} .

a) Optimisation du nombre de points k

Selon le théorème de Bloch, pour un système périodique, les intégrales sur le système infini dans l'espace réel sont remplacées par des intégrales sur la première zone de Brillouin finie dans l'espace réciproque. Ces intégrales sont effectuées en additionnant les valeurs de la fonction de l'intégrale (par exemple : la densité de charge) en un nombre fini de points dans la zone de Brillouin appelé la maille k -point. Le choix d'un maillage suffisamment dense de points d'intégration est crucial pour la pertinence des résultats et il est donc l'un des objectifs majeurs lors des tests de convergence.

Premièrement, l'énergie totale de la maille conventionnelle est calculée en fonction du nombre de points k . Pour les valeurs des autres paramètres, on prend les valeurs par défaut : le produit $R_{mt} \times K_{max}=7$, $G_{max}=12$. On commence à varier le nombre de points k de 50 à 500. L'optimisation se fait en faisant un cycle SCF avec un critère de convergence de l'énergie égal à 0.0001 Ry. La valeur du nombre de points k est choisie de telle sorte que la différence en énergie entre deux itérations successives soit inférieure à 0.001 Ry.

Les résultats obtenues sont représentés sur la figure suivante :

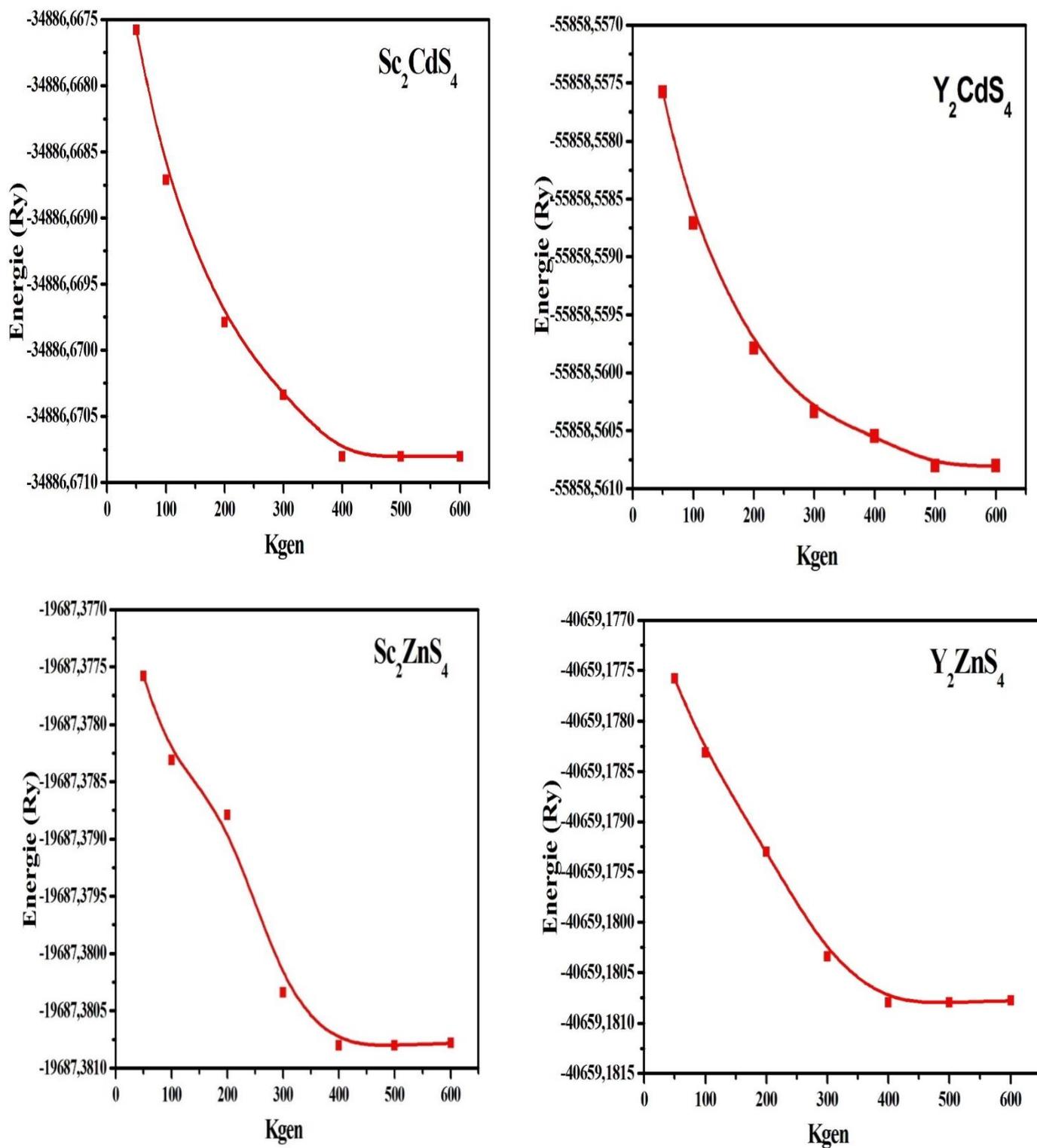


Figure IV-2 : Courbe de E_{Tot} (Ry) en fonction de nombre de points k Pour Sc_2CdS_4 , Y_2CdS_4 , Sc_2ZnS_4 et Y_2ZnS_4 .

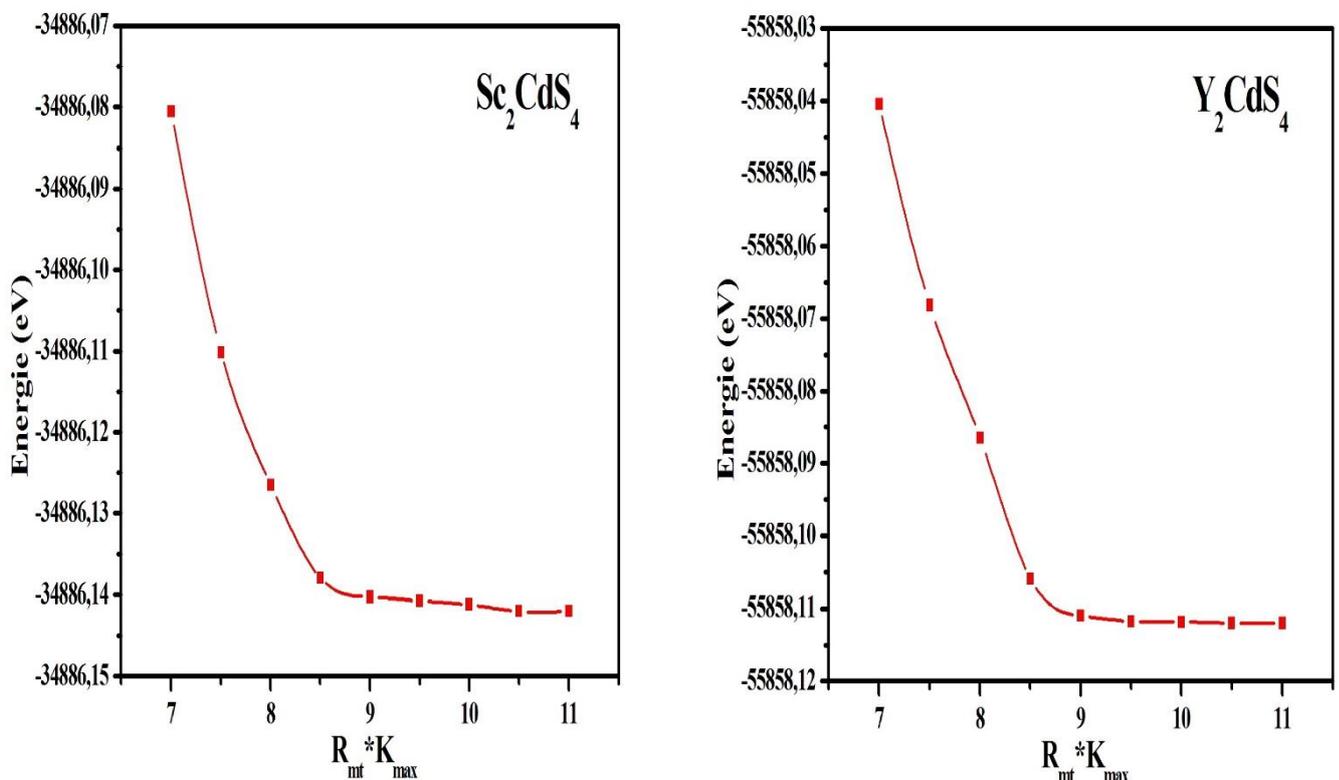
b) Optimisation du produit $R_{mt} \times K_{max}$

Le nombre de points k choisi dans la première zone de Brillouin est égal à 350 et 400 pour Sc_2CdS_4 , Y_2CdS_4 , Sc_2ZnS_4 et Y_2ZnS_4 respectivement.

On commence à varier le produit $R_{mt} \times K_{max}$. Ce produit étant une quantité sans dimension où R_{mt} désigne le rayon le plus petit des sphères muffin-tin et K_{max} désigne la coupure du module du vecteur du réseau réciproque et il est utilisé pour déterminer le nombre des ondes planes nécessaire pour le développement de la fonction d'onde dans la région interstitielle.

Pour chaque valeur du produit $R_{mt} \times K_{max}$, on fait un calcul SCF avec un critère de convergence d'énergie égal à 0.0001Ry. La valeur du produit est choisie de telle sorte que la différence en énergie entre deux itérations successives soit inférieure à 0.01Ry.

Les résultats obtenues sont représentés graphiquement sur la figure suivante :



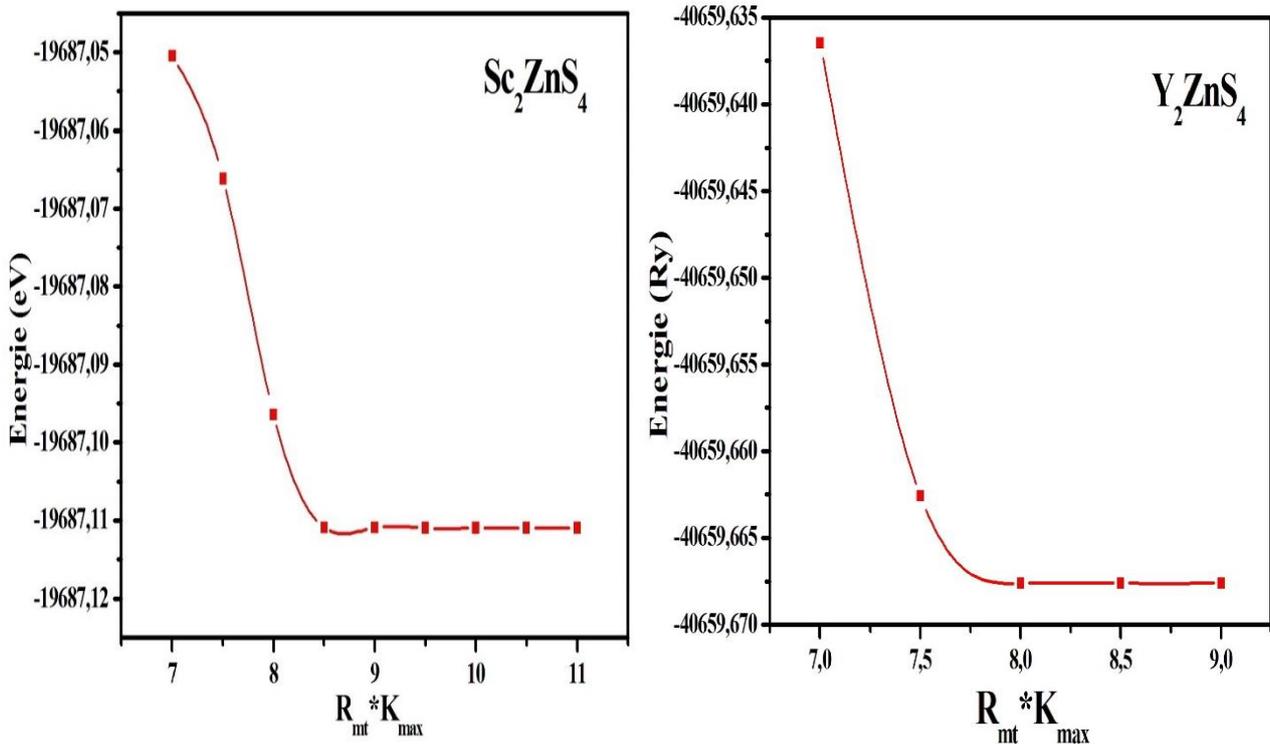


Figure IV-3 : Courbe de $E_{tot}(Ry)$ en fonction du produit $R_{mt} \times K_{max}$

Pour Sc_2CdS_4 , Y_2CdS_4 , Sc_2ZnS_4 et Y_2ZnS_4 ..

Il est à noter que le produit $R_{mt} \times K_{max}$ est un paramètre variationnelle ; et par conséquent, l'énergie totale varie de façon monotonique.

c) Optimisation du paramètre G_{max}

Le Paramètre G_{max} détermine la précision de développement de Fourier. Il est utilisé pour tronquer le développement en ondes planes du potentiel et de la densité. Pour chaque valeur de G_{max} , on fait un calcul SCF avec un critère de convergence de l'énergie égal à 0.0001Ry. La valeur de G_{max} est choisie de telle sorte que la différence en énergie entre deux itérations successives soit 0,000001Ry.

L'énergie totale pour chaque valeur de G_{max} est lue à la fin de l'exécution SCF. Ces résultats sont représentés sur la figure suivante :

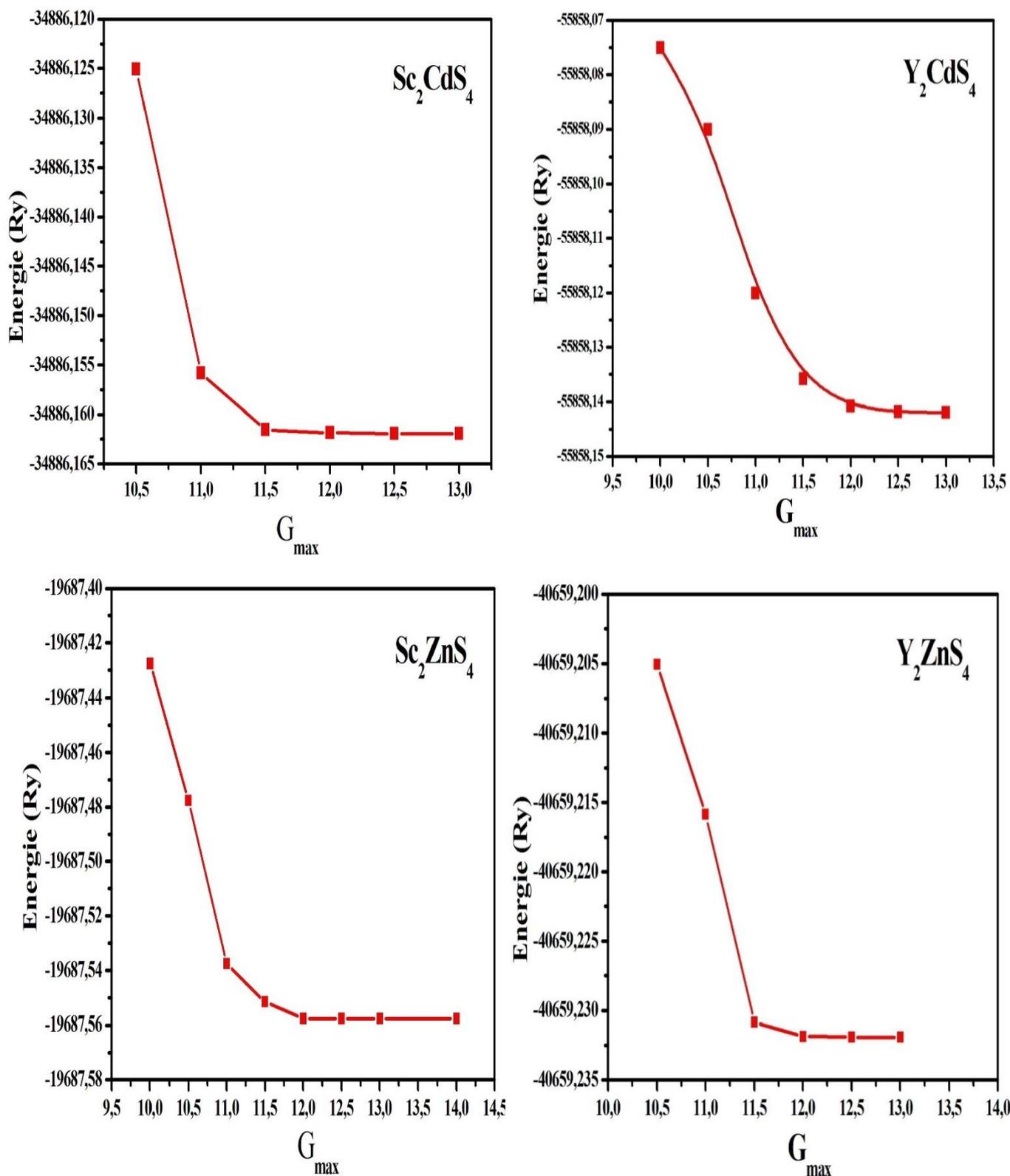


Figure IV-4 : Courbe de E_{tot} (Ry) en fonction du paramètre G_{max} .
pour Sc₂CdS₄, Y₂CdS₄, Sc₂ZnS₄ et Y₂ZnS₄..

Les paramètres sont recueillis pour les deux matériaux dans le tableau IV-2

Tableau. IV-2 : Les valeurs : R_{mt} , $R_{mt} * K_{max}$, l_{max} , G_{max} et K_{points} des composés spinelles à base de sulfure A_2BS_4 (A=Sc and Y ; B= Cd and Zn).

GGA-PBE et TB-mBJ	R_{mt} (u.a)					$R_{mt} * K_{max}$	l_{max}	G_{max}	K_{points}
	Sc	Y	Cd	Zn	S				
Sc2CdS4	2.5	-	2.5		2.05	9	10	11.5	500
Y2CdS4		2.5	2.5		2.8	9	10	12.5	500
Sc2ZnS4	2.5			2.35	1.92	8.5	10	12	500
Y2ZnS4		2.5		2.35	1.92	8	10	12	500

IV.2.2. propriétés structurales

Nous nous intéressons à décrire l'état fondamental des spinelles à base de sulfure A_2BS_4 (A=Sc and Y ; B= Cd and Zn). L'application de la méthode de l'énergie totale nous permet de déterminer les propriétés de l'équilibre statique (le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B et l'énergie totale d'équilibre E_0). Pour ces derniers, nous avons effectué un calcul de l'énergie totale E_{tot} pour plusieurs paramètres de maille au voisinage de celui trouvé expérimental ou théorique, et cela en utilisant l'approximation PBEsol [5].

Les états d'énergies fondamentales calculés sont tracés en fonction du volumes pour chaque matériau spinelle. Ces derniers sont représentés sur la figure IV-5. Les valeurs des paramètres de maille et du module de compressibilité a l'équilibre sont obtenues par l'ajustement des courbes d'énergies en fonction du volume à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [6]. Nos résultats sont comparés aux résultats théoriques et expérimentaux notés dans le Tableau IV-3.

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

$$B = \left(V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{V_0} \quad (IV.2)$$

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (IV.3)$$

Où

E_0 : représente l'énergie correspondante au volume V_0 .

B : le module de compressibilité qui est déterminé par la courbure de la courbe de l'équation (IV.1) selon l'équation (IV.2).

B' : la dérivée du module de compressibilité qui est déterminée par l'équation (IV.3).

V_0 : le volume de l'état fondamental correspondant aux paramètres de maille à l'état fondamental.

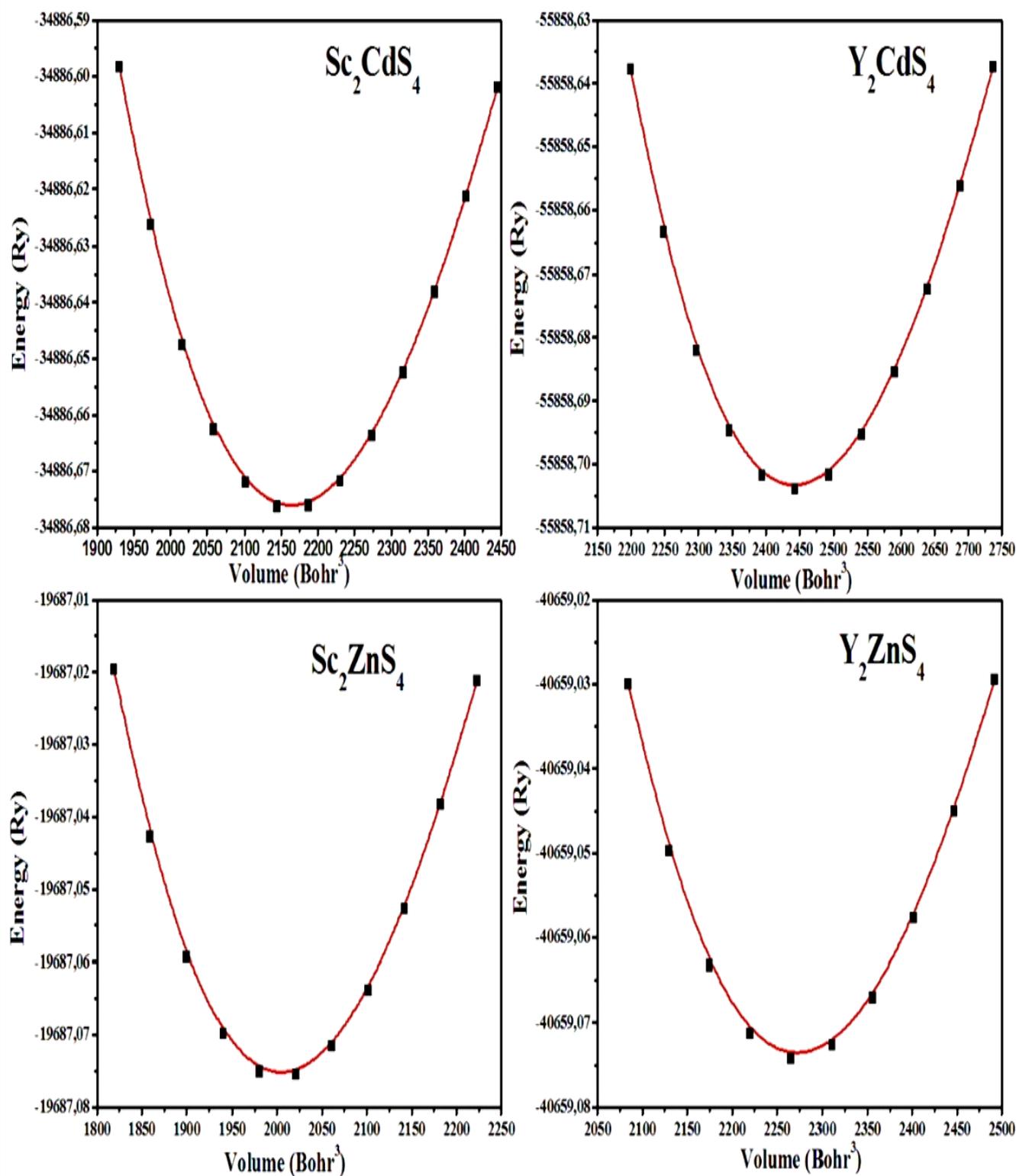


Figure IV-5 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés spinelles à base de sulfure A_2BS_4 (A=Sc and Y ; B= Cd and Zn) avec l'approximation GGA-pbe.

Tableau IV-3: Calcul des paramètres a, du module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') pour les spinelles à base de sulfure A_2BS_4 (A=Sc and Y ; B= Cd and Zn) avec les données expérimentales disponibles pour la comparaison.

Structure		Sc_2CdS_4	Y_2CdS_4	Sc_2ZnS_4	Y_2ZnS_4
Espace de groupe		Fd3m n°227			
Paramètres de maille	a(Å)	10.834	11.318	10.622	11.030
		10.736 [7]	11.216 [8]	10.478 [9]	-
Bulkmodulus	B0(GPa)	73.88	66.77	80.73	72.18
	B'	3.12	4.22	4.36	4.21

IV.2.3. Propriétés électroniques

Pour comprendre le comportement d'un matériau, il est nécessaire de connaître l'équation de dispersion $E=f(k)$ [10]. A cet effet, nous avons utilisé les paramètres structuraux trouvés de nos calculs.

Dans cette section, nous étudions les propriétés électroniques des composés spinelles à base de sulfure A_2BS_4 (A=Sc and Y ; B= Cd and Zn) en calculant leurs structures de bandes d'énergie et leurs densités d'états (DOS).

IV.2.3.1. structure de bande

Le solide est un système complexe qui contient un grand nombre d'atomes et d'électrons. L'atome comporte plusieurs niveaux d'énergie distincts, l'électron lié à cet atome se trouve nécessairement dans l'un de ces niveaux. Cependant, dans une structure cristalline, les niveaux d'énergie des atomes indépendants se rassemblent dans la structure globale du cristal pour former les bandes d'énergie « autorisées » et qui sont séparées par des zones « interdites ». Les niveaux et les bandes d'énergie sont représentés sur un diagramme vertical, suivant les énergies croissantes. Les deux bandes d'énergie : la bande de valence et la bande de conduction sont séparées par la bande interdite (gap). Le niveau de fermi constitue la ligne de séparation au-dessus de laquelle les niveaux d'énergie tendent à être vides et en dessous de laquelle les niveaux d'énergie tendent à être remplis. Il permet de déterminer les propriétés de conduction d'un matériau. En fonction de la largeur des

bandes et la position du niveau de fermi on aura soit un métal, soit un semi-conducteur, soit un isolant (Figure.IV.6).

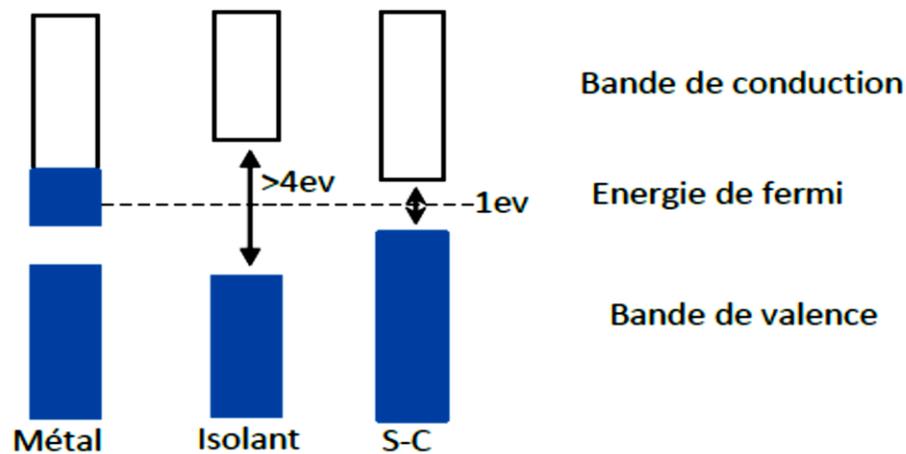


Figure IV.6. les différents cas du matériau (métal, isolant, semi-conducteur)

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. L'accès à la structure de bande est le paramètre essentiel pour la réalisation de dispositifs optoélectroniques. Le point critique de la structure de bande correspond à la valeur de l'énergie séparant le maximum de la bande de valence du minimum de la bande de conduction («gap du matériau »).

Une fois l'optimisation structurale effectuée, nous avons utilisé (paramètre de maille à l'état fondamental) pour effectuer un cycle self-consistant avec une grille de points spéciaux plus dense (3000 k point). Ce qui nous a permis de déterminer les bandes d'énergie de nos matériaux. Puisque l'approximation GGA ne donne pas de bons résultats pour déterminer la valeur du gap, nous avons utilisé la correction de Becke-Johnson (mBJ) qui donne des valeurs de gap assez proche de l'expérimentale (nous avons appliqué le potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJ) pour éviter la sous-estimation bien connue de l'approximation GGA sur la bande interdite (gap)) [11, 12].

Les figures.V.7-8 représentent les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin associées { l'état fondamental. Nous avons illustré le tracé de la structure de bande en utilisant deux méthodes : (GGA-PBE et mBJ-GGA).

Le tableau IV.4 donne les bandes interdites fondamentales (en eV) calculées avec le potentiel mBJ en utilisant différentes paramétrisations. D'après un ajustement de nos bandes interdites expérimentales, nous n'avons fixé qu'un seul paramètre libre B dans le modèle de Koller [Eqs. 1, 2, 3] pour chacun de nos composés dont les valeurs sont respectivement de 0,697, 0,670, 0,714, 0,687 pour Sc_2CdS_4 , Y_2CdS_4 , Sc_2ZnS_4 et Y_2ZnS_4 . Les seules valeurs expérimentales disponibles des bandes interdites ont été trouvées pour les trois premiers composés. Pour le dernier, la valeur de son paramètre est estimée et déduite de la différence entre les autres composés. Les bandes interdites calculées avec l'ajustement proposé à un paramètre du modèle de Koller sont données et comparées aux bandes interdites obtenues avec les paramètres TB-mBJ d'origine et avec les résultats expérimentaux. Ce nouveaux paramétrage donne des bandes interdites en très bon accord avec les résultats expérimentaux.

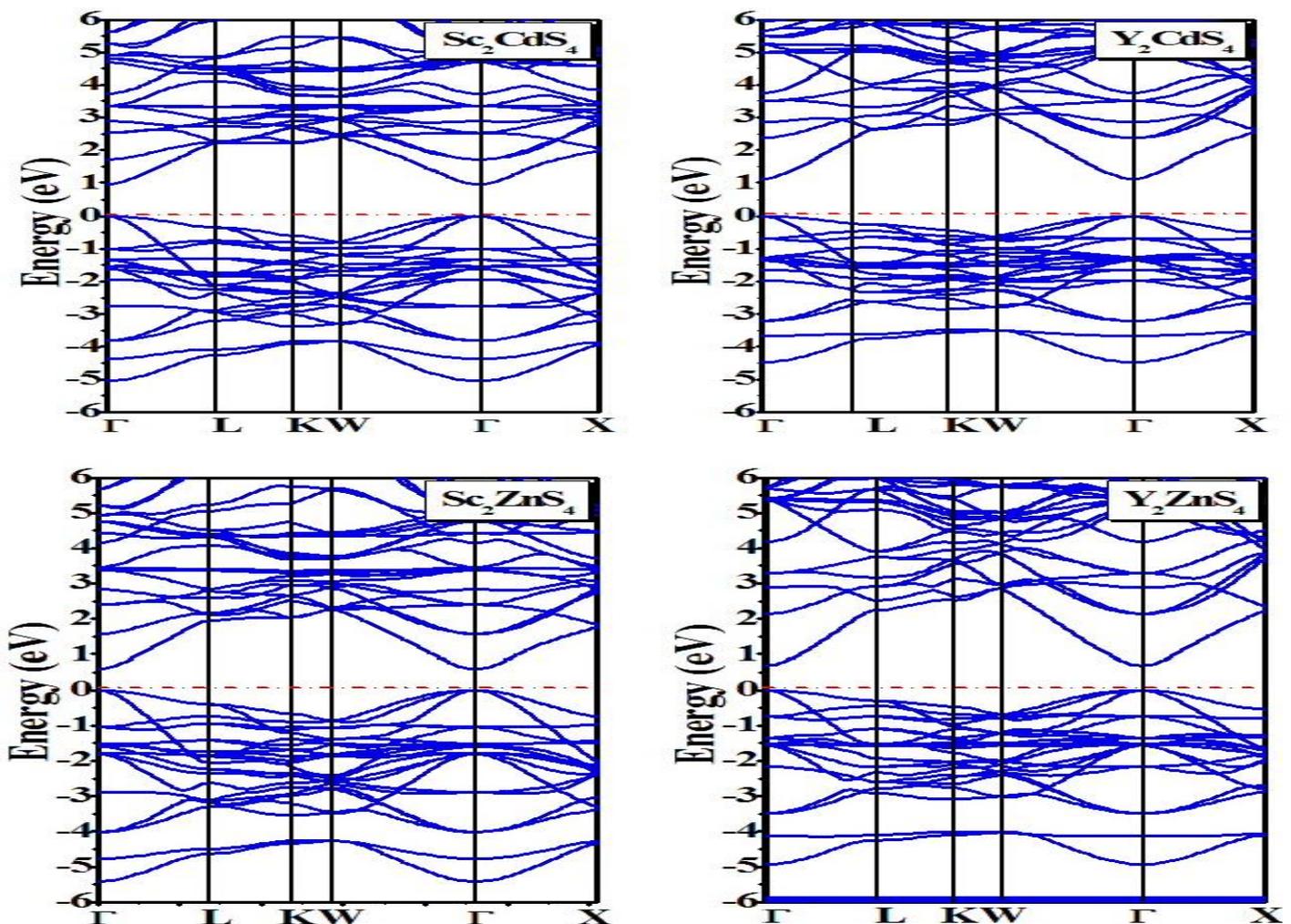


Figure IV-7 : la structure des bandes d'énergie des composés spinelles à base de sulfure A_2BS_4 (A=Sc and Y ; B= Cd and Zn) par GGA-PBE.

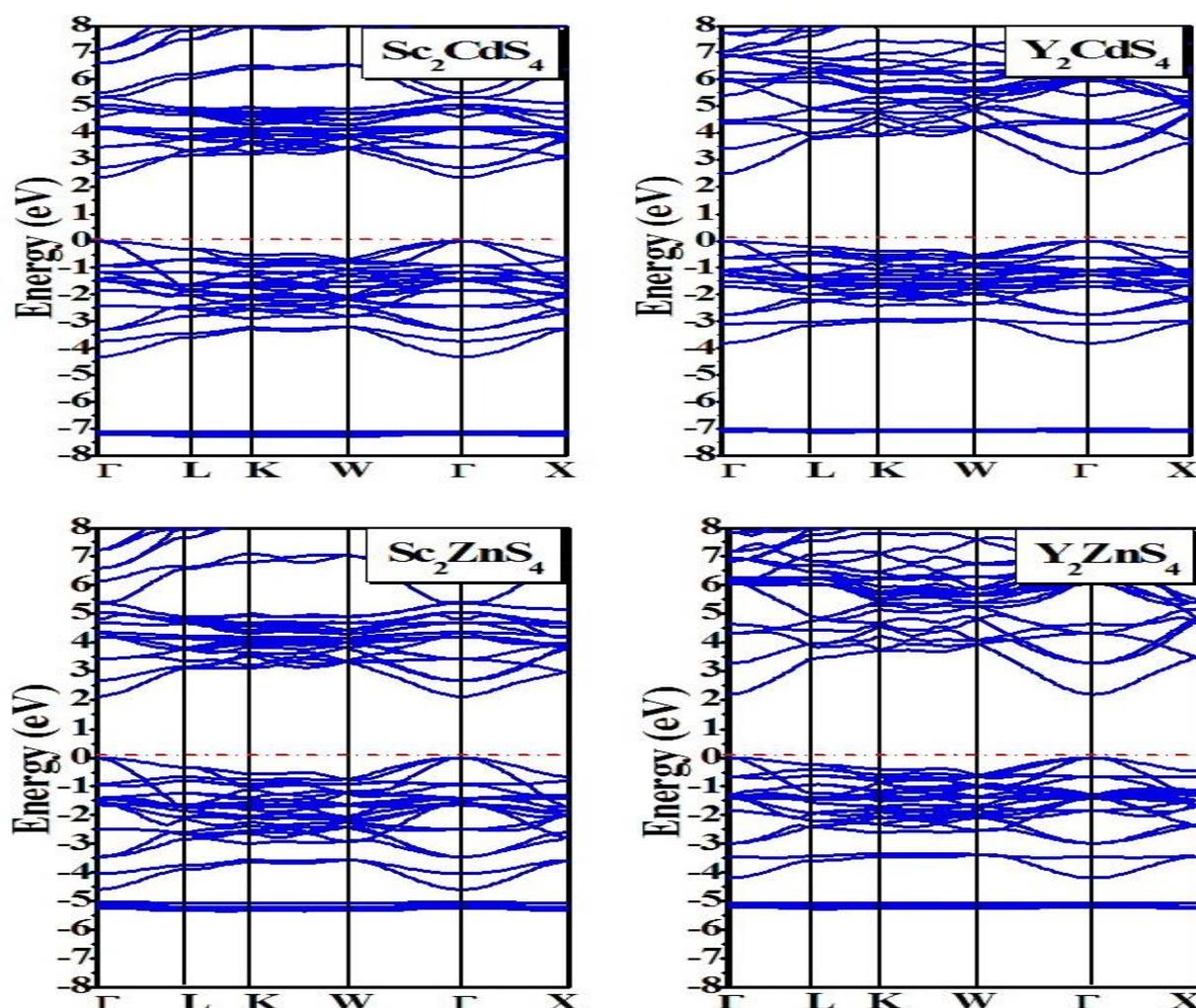


Figure IV-8 : la structure des bandes d'énergies des composés spinelles à base de sulfure A_2BS_4 (A=Sc and Y ; B= Cd and Zn) par TB-mBJ.

Nous constatons dans les figures précédentes que pour les quatre composés (Sc_2CdS_4 , Y_2CdS_4 , Sc_2ZnS_4 et Y_2ZnS_4) que le minima de la bande de conduction et le maxima de la bande de valence se situent au point de symétrie Γ . Par conséquent, ces matériaux spinels ont respectivement un gap direct dans la direction $\Gamma-\Gamma$ de valeurs 2.30 eV, 2.48 eV, 2.10 eV et 2.19 eV. Le gap obtenu par mBJ est plus grand que celui obtenu par GGA. Les gaps calculés avec l'ajustement proposé à un paramètre du modèle de Koller sont donnés et comparés aux bandes interdites obtenues avec les paramètres TB-mBJ d'origine et avec les résultats expérimentaux. Ce nouveau paramétrage donne des bandes interdites en très bon accord avec les expériences. Nous avons regroupé les résultats obtenus par les deux méthodes de calcul (GGA, mBJ) dans le tableau.IV.4.

Table IV.4 : Valeurs des gaps (en eV) calculés avec le potentiel mBJ avec différents paramétrages du Sc_2CdS_4 , Y_2CdS_4 , Sc_2ZnS_4 and Y_2ZnS_4 .

Paramétrisation	A	B	e	Gap (eV)			
				Sc_2CdS_4	Y_2CdS_4	Sc_2ZnS_4	Y_2ZnS_4
mbj-originaire	-0.012	1.023	0.5	1.91	2.24	1.58	1.83
mbj1	0.488	0.500	1	1.92	2.25	1.60	1.84
mbj2	0.267	0.656	1	2.03	2.38	1.69	1.94
mbj-present	0.267	0.697	1	2.30	-	-	-
	0.267	0.670	1	-	2.48	-	-
	0.267	0.714	1	-	-	2.1	-
	0.267	0.678	1	-	-	-	2.19
GGA-PBE				0.95	1.12	0.6	0.7
EXP				2.30	2.48	2.10	-

Les gaps obtenus pour ces matériaux étudiés, sont des gaps directs dans la direction $\Gamma-\Gamma$, avec des valeurs comprises entre 2.1 eV et 2.5eV par la méthode mBJ. Ce qui indique un comportement semi-conducteur de ces composés. Les spinelles à base de sulfure A_2BS_4 (A=Sc and Y ; B= Cd and Zn), ont tous le caractère direct de leurs bandes interdites dans la direction $\Gamma-\Gamma$. Cette propriété permet l'utilisation de ces matériaux dans le domaine de la thermoélectricité.

IV.2.3.2. Densité d'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 $N(E) dE$ qui 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.

La densité d'états est égale à l'intégrale de la fonction spectrale sur la première zone de Brillouin [13] :

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

Pour obtenir les densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS), on projette la densité d'états totale (équation IV. 4) sur une certaine orbitale d'un atome donné.

Pour parvenir à une compréhension plus profonde de la structure électronique, nous avons analysé la contribution de chaque caractère atomique sur une série de bandes de la décomposition de la densité totale. Les densités d'état atomiques totales et partielles (TDOS et PDOS) pour les composés spinelles à base de sulfure A_2BS_4 (A=Sc and Y ; B= Cd and Zn) ont été calculées. Les figures IV.9.(a et b) montrent les graphes de TDOS et PDOS de spinelles à base de sulfure A_2BS_4 (A=Sc and Y ; B= Cd and Zn) en utilisant l'approche GGA-TB-mBJ.

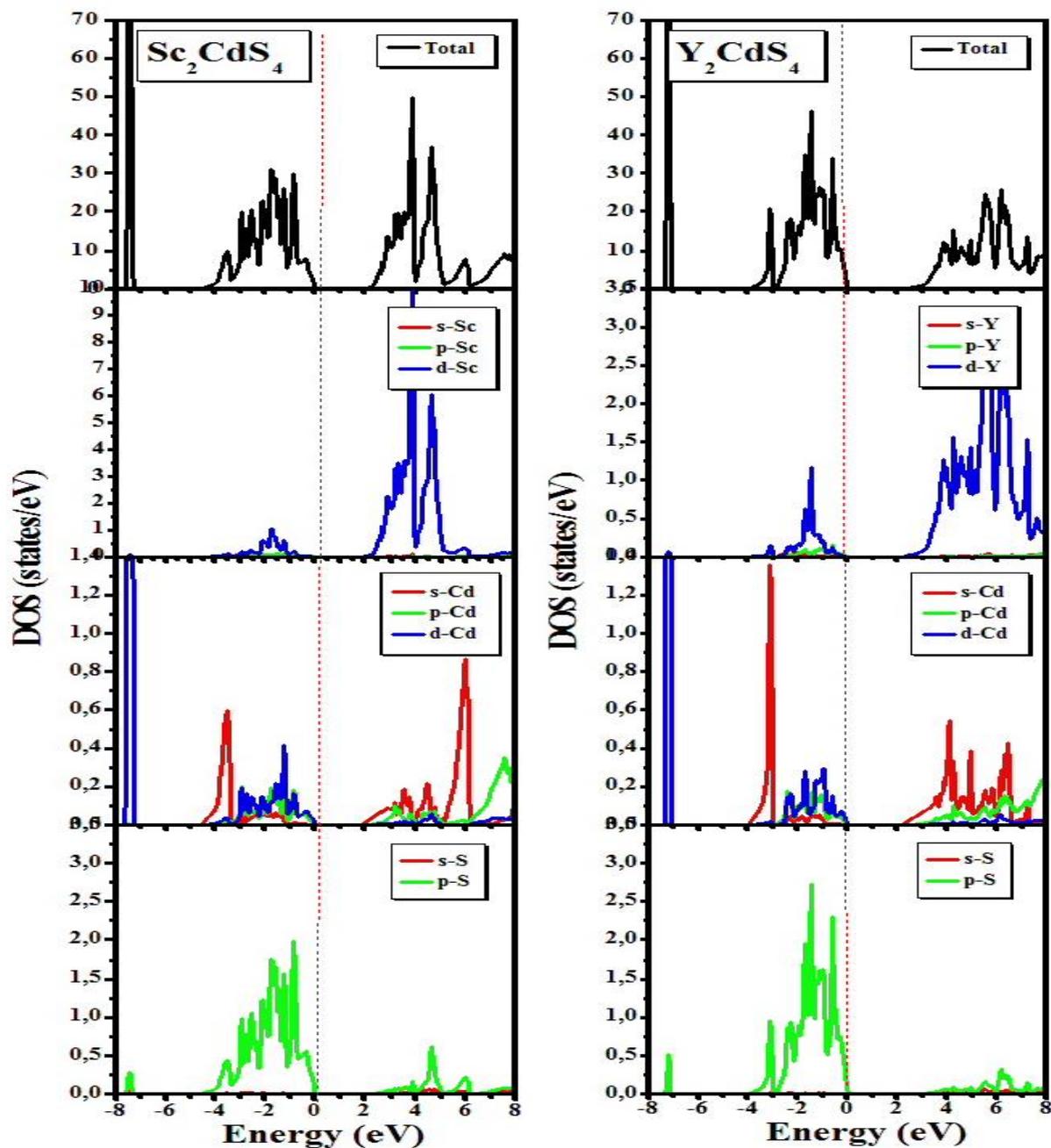


Figure IV.8.a: Densités d'états partielles (PDOS) et totales (TDOS) de Sc_2CdS_4 et Y_2CdS_4 calculées par l'approximation mBJ-GGA.

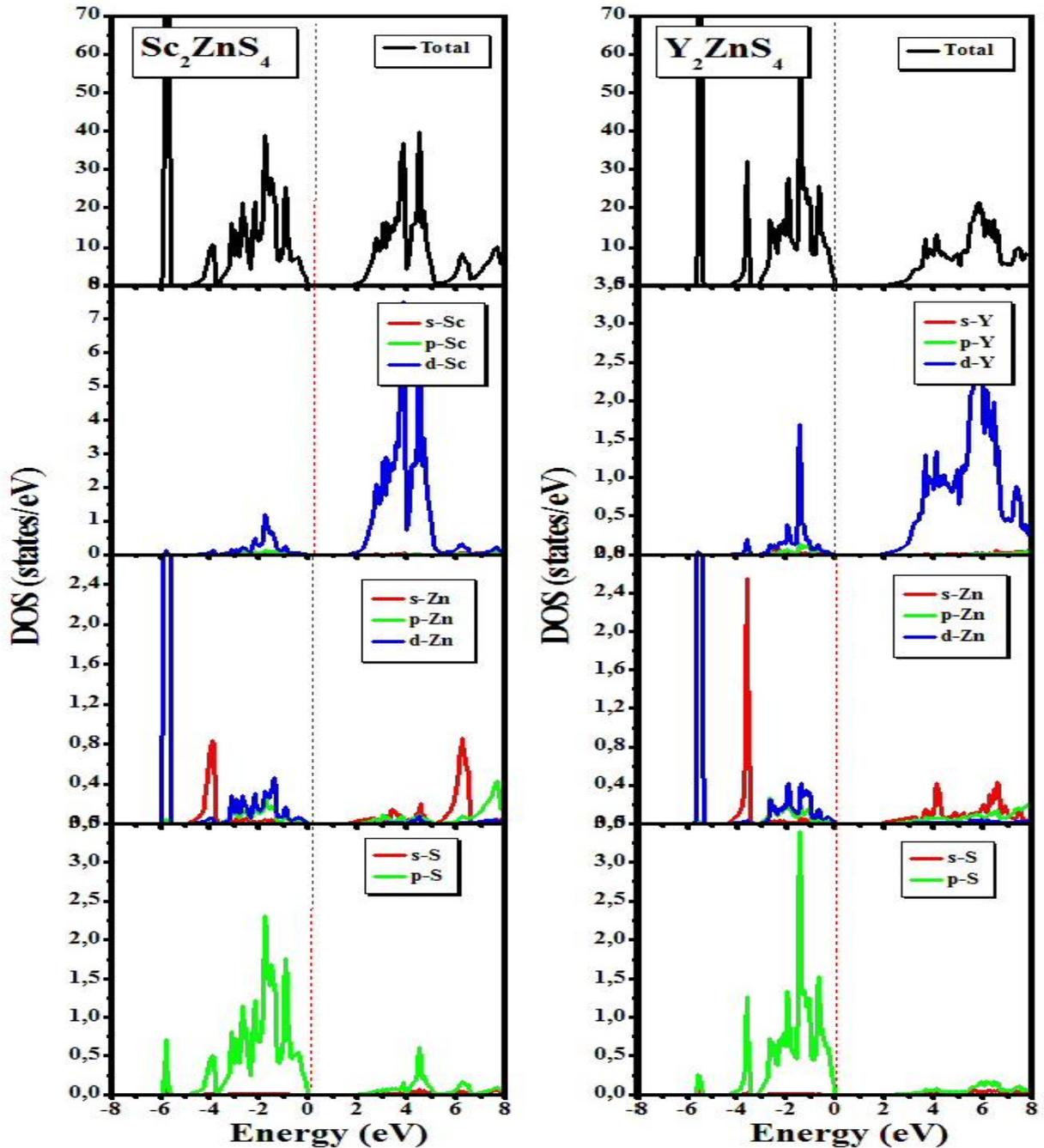


Figure IV.8.b: Densités d'états partielles (PDOS) et totales (TDOS) de Sc_2ZnS_4 et Y_2ZnS_4 , calculées par l'approximation mBJ-GGA

La figure IV.8.(a et b), représente les tracés des courbes TDOS et PDOS obtenues par l'approximation mBJ des composés spinelles à base de sulfure A_2BS_4 (A=Sc and Y ; B= Cd and Zn) le niveau de fermi E_F étant pris comme pour référence des énergies des bandes. Les états électroniques sont regroupés comme suit : À l'énergie la plus basse dans la région de -5 eV à -3 eV, il existe une bande apparente qui provient de l'état 5s-Cd (pour

Sc_2CdS_4 et Y_2CdS_4) ou de l'état Zn-5s (pour Sc_2ZnS_4 et Y_2ZnS_4). A proximité du niveau de Fermi et en dessous du maximum de la bande de valence (VBM), le DOS dérive principalement des états "d" des atomes constituant les quatre composés. Dans le CBM, il y a une contribution simultanée des états "d" vides de l'atome A (A = Sc et Y) et des états "s" vides de l'atome B (B = Cd et Zn). L'atome S contribue principalement avec ses états "p" dans VBM.

IV.2.4 Propriétés thermoélectriques

La thermoélectricité permet de transformer la chaleur en électricité. Dans ce cas, c'est le flux de chaleur qui entraîne un déplacement des porteurs de charge et donc l'apparition d'un courant électrique.

V.2.4.1. Coefficient de Seebeck

Le coefficient Seebeck, également appelé « pouvoir thermoélectrique » dérive de la conductivité électrique, il est calculé en utilisant l'équation suivante [14] :

$$S = \frac{-L^{(1)}}{(eL^{(0)})}. \quad (IV-5)$$

avec $L^{(x)}$ est le nombre de Lorentz :

$$L^{(x)} = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) g(E) v(E)^2 \tau(E) (E - E_f)^x. \quad (IV-6)$$

f_0 est la fonction de distribution de Fermi

$$f_0 = \left\{ 1 + \exp \left[\frac{E - E_f}{k_B T} \right] \right\}^{-1}. \quad (IV-7)$$

E_f est l'énergie de Fermi, $v(E) = 1/\hbar \times \nabla_k E(k)$ est la vitesse de l'électron,

$g(E)$ est la densité d'états électroniques, e est la charge de l'électron, τ est le temps de relaxation total et T est la température absolue.

La relation de dispersion reliant l'énergie $E(k)$ à $K = K_x^2 + K_y^2 + K_z^2$ et l'énergie est isotrope dans les trois directions de l'espace :

$$E(k) = \frac{\hbar^2}{2m^*} (K_x^2 + K_y^2 + K_z^2). \quad (\text{IV-8})$$

avec \hbar la constante de Planck réduite et m^* la masse effective du fermion considéré (électron ou trou).

Pour déterminer l'effet de la température sur le coefficient Seebeck nous avons varié la température de 300 à 800 K ; La figure IV.9 représente l'évolution du coefficient de Seebeck en fonction de la température pour A_2BS_4 (A = Sc et Y ; B = Cd et Zn).

La valeur de coefficient Seebeck la plus élevée prise pour Y_2CdS_4 à 300K approche 237,5 $\mu\text{V}/\text{K}$. Alors qu'une très petite différence à peu près 2% est observée entre les quatre matériaux Sc_2CdS_4 , Y_2CdS_4 , Sc_2ZnS_4 et Y_2ZnS_4 , Cette différence ne dépasse pas 6% à des températures élevées, dans lesquelles Sc_2ZnS_4 a la valeur la plus élevée de 231,4 $\mu\text{V}/\text{K}$ à 800 K. Selon la température de travail optimale. ces quatre composés peuvent être suggérés comme alternative aux plages de températures moyennes à base de Bi_2Te_3 et de $PbTe$ des matériaux thermoélectriques, avec des températures typiques variant respectivement de moins 400K et entre 600K-900K [15]. Toutes les valeurs du coefficient de Seebeck obtenues pour les composés étudiés ont un signe positif qui est lié à leur type, puis indiquant un comportement de transport électrique de type p.

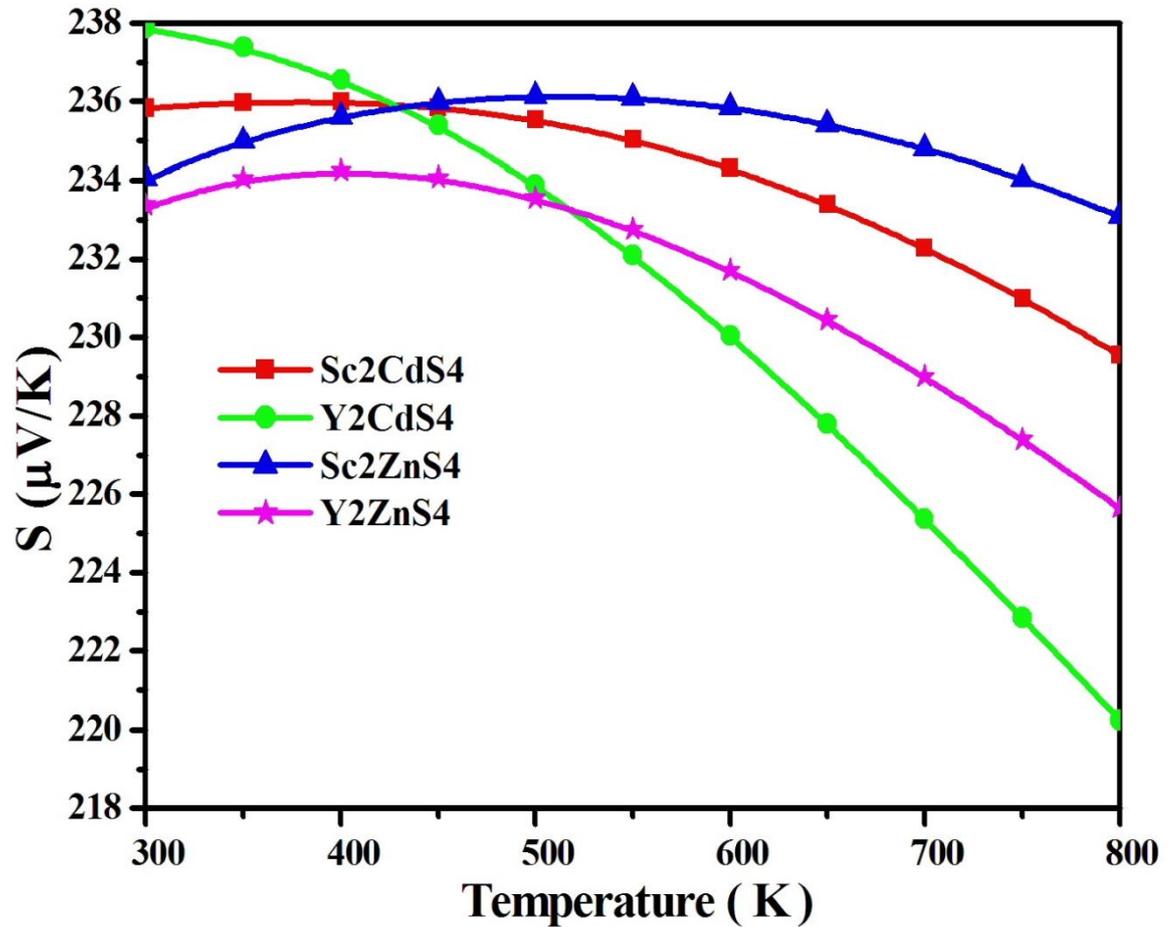


Figure IV.9. évolution du coefficient de Seebeck de Sc_2CdS_4 , Y_2CdS_4 , Sc_2ZnS_4 et Y_2ZnS_4 en fonction de la température.

IV.2.4.2. Conductivité électrique

La conductivité électrique σ est calculée à partir de l'équation suivante [15-16] :

$$\sigma = e^2 L^{(0)}. \quad (IV-9)$$

e : étant la charge de l'électron et L le nombre de Lorentz défini dans la section précédente.

Pour déterminer l'effet de la température sur la Conductivité électrique nous avons varié la température de 100 à 1500K ; La courbe de conductivité électrique en fonction de la température est illustrée dans la figureIV.10.

La figure IV.10. montre la variation de la conductivité électrique par rapport au temps de relaxation (σ/τ) en fonction de la température dans la gamme de 300 K à 800 K, pour Sc_2CdS_4 , Y_2CdS_4 , Sc_2ZnS_4 et Y_2ZnS_4 . D'après la figure, la conductivité des quatre composés varie entre $2.24 \pm 0.16 \times 10^{18} (\Omega.m.s)^{-1}$ et $8.69 \pm 0.46 \times 10^{18} (\Omega.m.s)^{-1}$ de 300 K à 800 K, respectivement, on constate un comportement linéaire de la valeur de la σ/τ en fonction de la température qui est un caractéristique typique des semi-conducteurs.

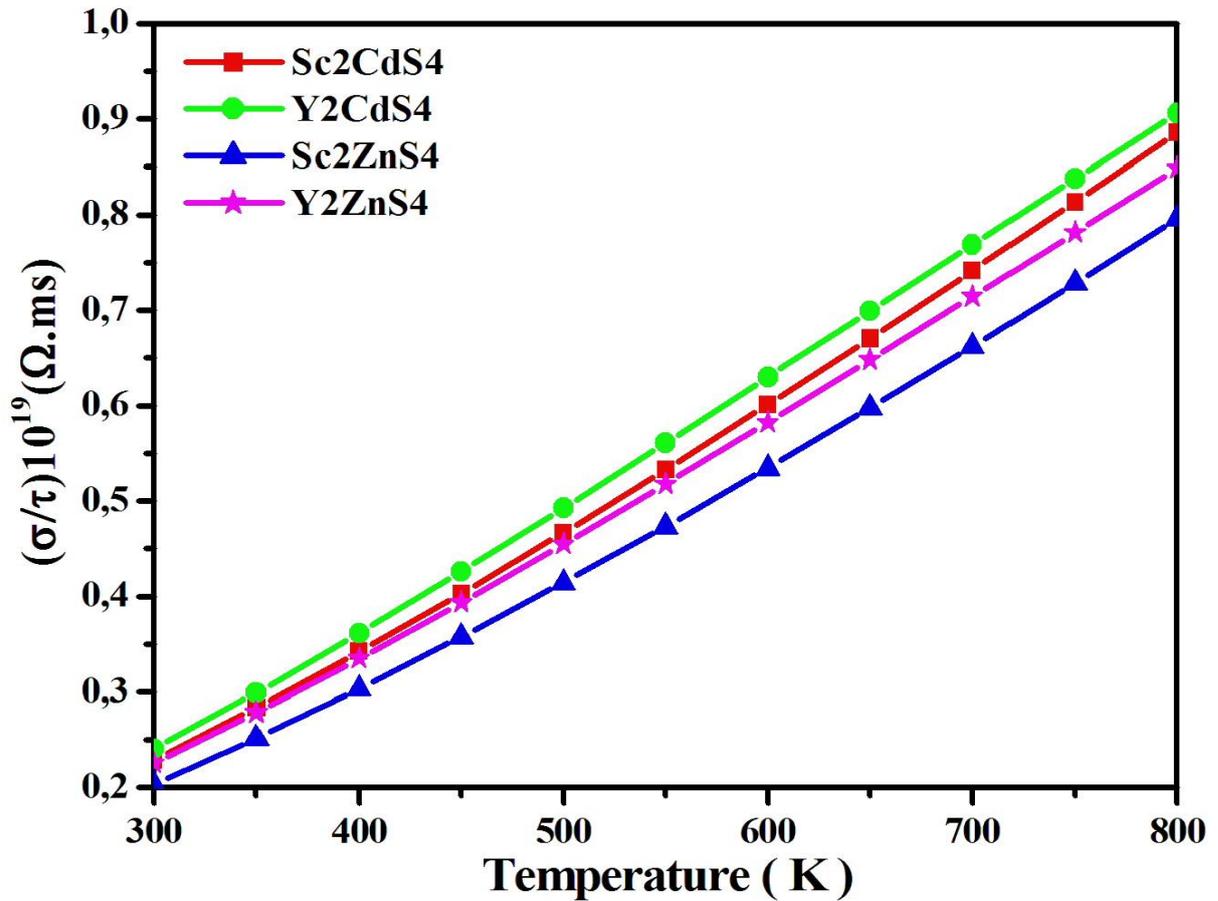


Figure IV.10. Evolution de la conductivité électrique de Sc_2CdS_4 , Y_2CdS_4 , Sc_2ZnS_4 et Y_2ZnS_4 en fonction de la température.

IV.2.4.3. Conductivité thermique

La conductivité thermique k est calculée par la relation suivante :

$$k = 1 / (TL^{(2)}) - S^2 \sigma T. \quad (IV-10)$$

Les paramètres de cette équation étant définis dans les sections précédentes.

La conductivité thermique est composée de deux termes, un terme qui dépend du paramètre de maille et un terme électronique, sachant que chaque terme possède une dépendance différente en température.

La conductivité thermique est un autre paramètre intéressant pour l'évaluation de la performance thermoélectrique des matériaux. La variation de la conductivité thermique dans l'intervalle entre 300 K à 800 K pour les composés Sc_2CdS_4 , Y_2CdS_4 , Sc_2ZnS_4 et Y_2ZnS_4 est illustrée à la figure IV.11. Les figures montrent que la conductivité thermique passe de $0.501 \pm 0.07 \times 10^{14} W(m.K.s)^{-1}$ à $4.55 \pm 0.13 \times 10^{14} W(m.K.s)^{-1}$ lorsque la température augmente de 300 K à 800 K, respectivement.

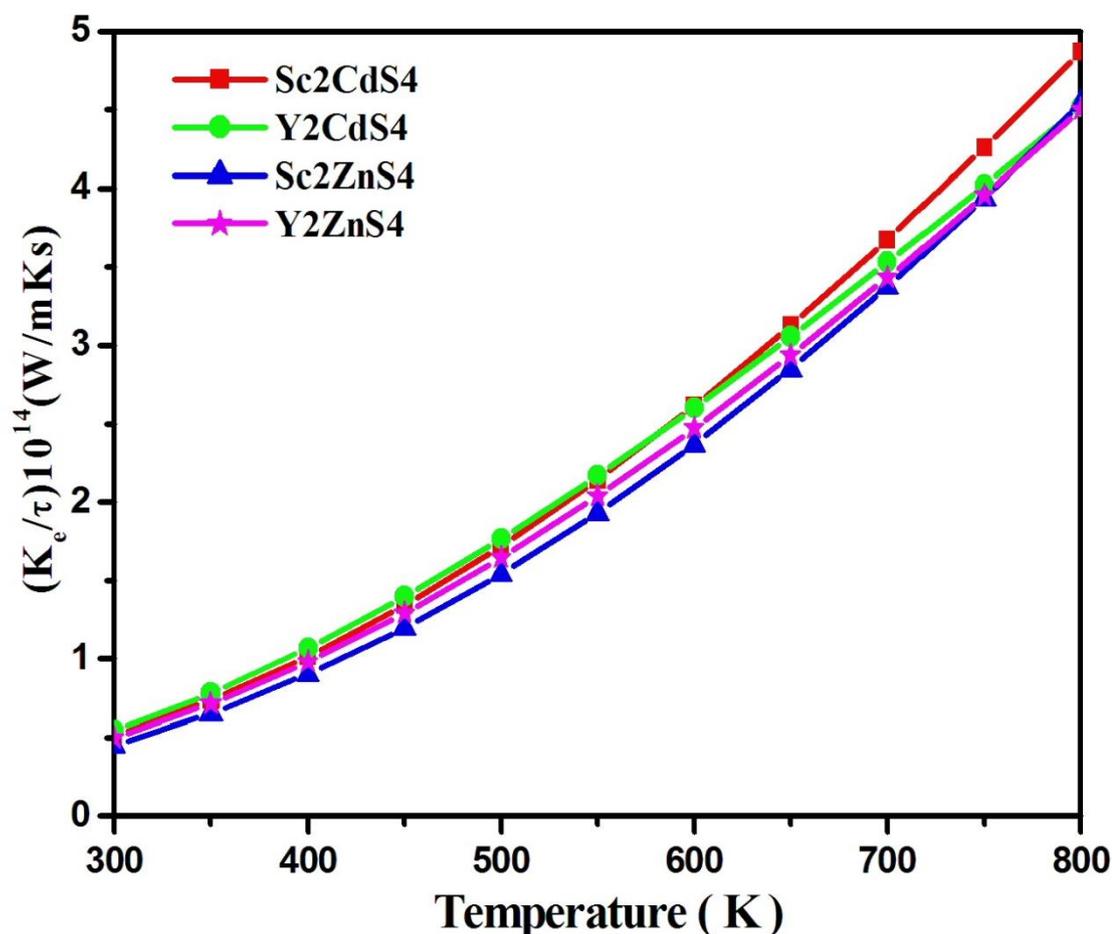


Figure IV.11. Evolution de la conductivité thermique de Sc_2CdS_4 , Y_2CdS_4 , Sc_2ZnS_4 et Y_2ZnS_4 en fonction de la température.

IV.2.4.5. Facteur de mérite

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

$$ZT = \sigma S^2 T / k. \quad (\text{IV-11})$$

Où : T : température absolue

S : coefficient de Seebeck ou pouvoir thermoélectrique

σ : conductivité électrique

κ : conductivité thermique

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 σ en augmentant la concentration de porteurs conduit généralement à une diminution de l'amplitude de S et à une augmentation de κ_{el} . Par conséquent, il convient de trouver un compromis entre ces paramètres.

La variation du facteur de mérite en fonction de la température pour les composés Sc_2CdS_4 , Y_2CdS_4 , Sc_2ZnS_4 et Y_2ZnS_4 est présentée à la figure IV.12. On peut voir que les deux sulfures de cadmium de spinelle ternaire Sc_2CdS_4 et Y_2CdS_4 ont la même tendance ; leurs valeurs de ZT à 300 K sont de 0,748 et 0,753, respectivement. et elles passent à 0,769 et 0,778 à 800 K, respectivement. Les deux autres matériaux de sulfures de zinc spinelle Sc_2ZnS_4 et Y_2ZnS_4 ont le même comportement. Leurs valeurs ZT à 300 K sont de 0,742 et 0,743, et elles passent à 0,764 et 0,767 à 800 K, respectivement.

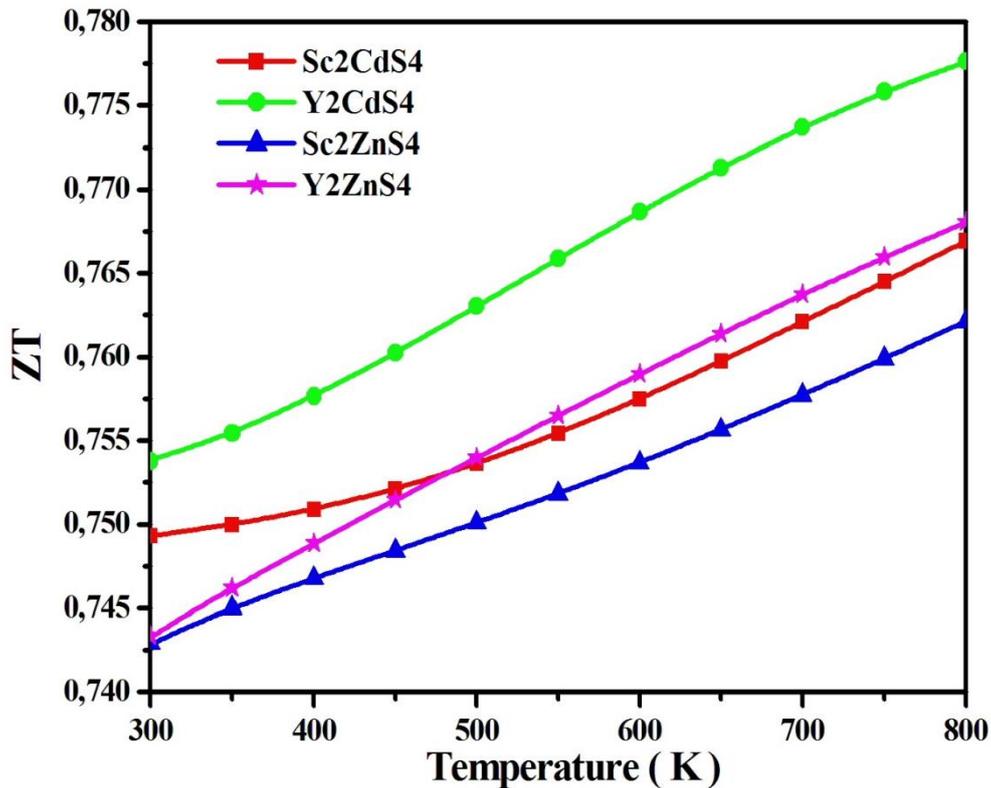


Figure IV-12. Evolution du facteur de mérite de Sc_2CdS_4 , Y_2CdS_4 , Sc_2ZnS_4 et Y_2ZnS_4 en fonction de la température.

IV.4. conclusion

Des calculs détaillés ont été effectués en utilisant l'approche FP-APW au sein du GGA-pbe, et l'approximation TB-mBJ pour étudier les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques des composés spinelles à base de sulfure A_2BS_4 (A=Sc and Y ; B= Cd and Zn).

Les propriétés des états calculés s'accordent bien avec les données expérimentales disponibles. Les composés étudiés sont des semi-conducteurs avec un gap direct (Γ - Γ) d'environ 2.30eV, 2.48eV, 2.10eV et 2.19 eV pour Sc_2CdS_4 , Y_2CdS_4 , Sc_2ZnS_4 et Y_2ZnS_4 respectivement, en utilisant l'approximation Tb-mBJ.

A partir des calculs sur la thermoélectricité, nous notons que les deux composés Sc_2CdS_4 , Y_2CdS_4 , Sc_2ZnS_4 et Y_2ZnS_4 montrent des propriétés thermoélectriques intéressantes.

CHAPITRE V

**Les bi-Alkali AB_2Sb (A= K, Cs et
Rb ; B= K et Na)**

V.1. Introduction

Les bi-Alkali AB₂Sb(A= K, Cs et Rb ; B= K et Na) sont iso-structurale avec Heusler et cristallise dans le groupe d'espace cubique Fm-3m [17-18]. La structure est tridimensionnelle. A¹⁺ est lié dans une géométrie à 8 coordonnées à huit atomes équivalents B¹⁺ et six équivalents Sb³⁻. Toutes les longueurs de liaison A – B sont de 3,79 Å. Toutes les longueurs de liaison A – Sb sont de 4,38 Å. B¹⁺ est lié dans une géométrie cubique déformée centrée sur le corps à quatre atomes A¹⁺ équivalents et quatre atomes Sb³⁻ équivalents. Toutes les longueurs de liaison B – Sb sont de 3,79 Å. Sb³⁻ est lié dans une géométrie cubique déformée centrée sur le corps à six atomes A¹⁺ équivalents et huit atomes B¹⁺ équivalents.

V.2. Propriétés physiques des matériaux bi-Alkali AB₂Sb (A= K, Cs et Rb ; B= K et Na).

V.2.1. Détails de calcul

Le calcul de la structure électronique des matériaux bi-Alkali AB₂Sb (A= K, Cs et Rb ; B= K et Na) ont été effectués en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1-2], telle que mise en œuvre dans le code de calcul wien2k [2]. Le potentiel d'échange-corrélation est traité dans le cadre de l'approximation du gradient généralisée (GGA-PBE)[3]. Le potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJ) est également utilisé car il s'est avéré très efficace dans le calcul des bande interdites (gaps) pour différents semi-conducteurs et isolants [96-100]. Ces matériaux bi-Alkali se cristallisent dans le groupe d'espace cubique à faces centrées (Fm-3m ,N°225) [100]. Avant d'étudier n'importe qu'elle matériaux on doit faire un test de convergence pour avoir des bon résultats avec le minimum d'énergie.

Les paramètres suivants : fonctions d'onde ψ , les densités électroniques ρ et le potentiel v sont développés en combinaison harmoniques sphériques multiplient par les fonctions radiales autour des sites atomiques l_{max} , et un développement en série de Fourier dans la région interstitielle. Cette région est limité par uncutoff (rayon de coupure) $R_{mt}^{min} * k_{max}$ (R est le plus petit rayon de la sphère MT, k_{max} est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes) ; ce paramètre est la norme du plus grand vecteur d'onde utiliser

pour le développement en ondes planes des fonctions propres. Pour éviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin) et s'assurer de l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin) on doit faire le bon choix des rayons de Muffin-tin R_{mt} pour les atomes K, Cs, Rb, K, Na et Sb . Nous avons effectué des tests de convergences sur la norme du plus grand vecteur d'onde utiliser pour le développement en ondes planes de la densité de charges G_{max} pour nos trois matériaux CsK₂Sb, K₂RbSb et KNa₂Sb; et le nombre de points k considérer dans la première zone de Brillouin irréductible. Ces paramètres sont regroupés pour les deux matériaux dans le tableau IV.1. la figure IV.13 illustre la structure cristalline de ces composés, Les positions atomiques dans la cellule élémentaire sont déterminées après une relaxation atomique et Les rayons muffin-tin (R_{mt}) des sphères atomiques K, Cs, Rb, K, Na et Sb dans les composés bi-Alkali AB₂Sb sont présentés dans le tableau V.2.

Tableau V.1 : Les valeurs: R_{mt} , $R_{mt} * K_{max}$, l_{max} , G_{max} et K_{points} des composés bi-Alkali AB₂Sb (A= K, Cs et Rb ; B= K et Na)

GGA-PBE et TB-mBJ	R_{mt} (u.a)					$R_{mt} * K_{max}$	l_{max}	G_{max}	K_{points}
	Cs	K	Rb	Na	Sb				
CsK ₂ Sb	2.5	2.5	-	-	2.5	8	10	12	500
K ₂ RbSb	-	2.5	2.5	-	2.5	8	10	12	500
KNa ₂ Sb	-	2.5	-	2.5	2.5	8	10	14	500

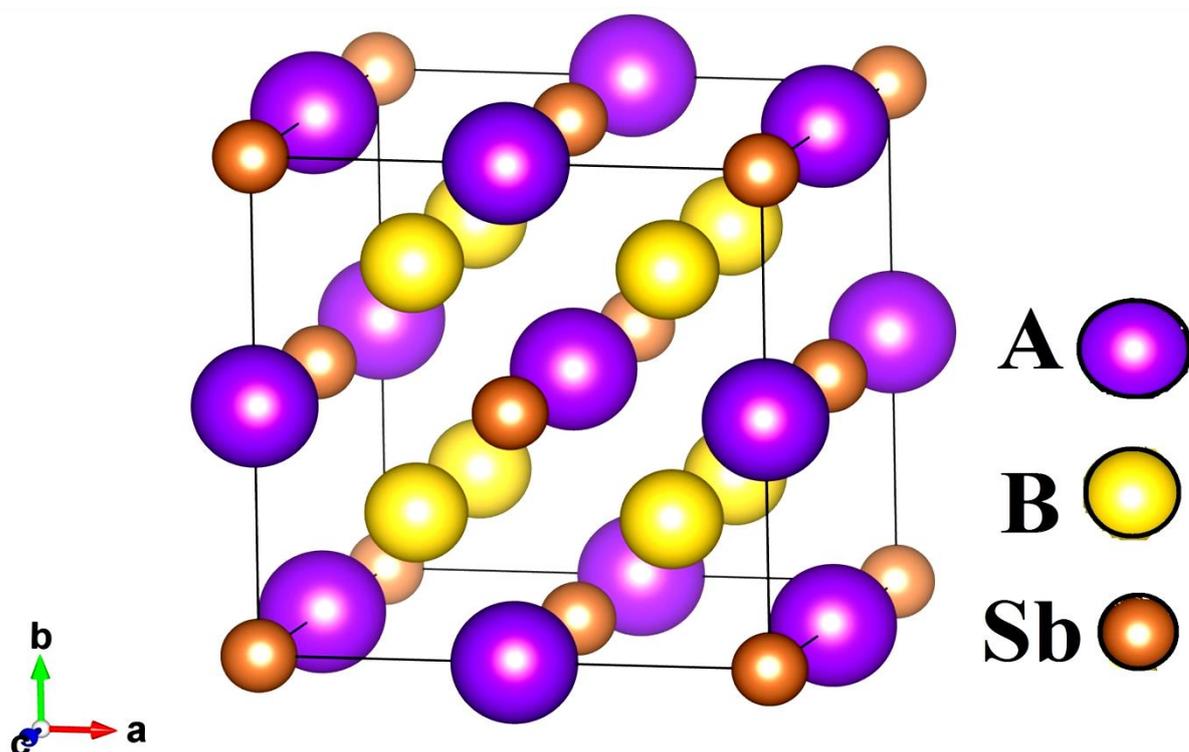


Figure V.1. Structure cristalline des composés bi-Alkali AB_2Sb
(A= K, Cs et Rb ; B= K et Na)

Tableau V.2. les positions atomiques de CsK_2Sb , K_2RbSb et KNa_2Sb .

	A (K, Cs et Rb)			B (K et Na)			Sb		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
CsK_2Sb	0.5	0.0	0.0	0.125	0.125	0.125	0.489	0.261	0.489
K_2RbSb	0.5	0.0	0.0	0.125	0.125	0.125	0.493	0.257	0.493
KNa_2Sb	0.5	0.0	0.0	0.125	0.125	0.125	0.495	0.255	0.495

V.2.2. Propriétés structurales et stabilités

Pour déterminer les paramètres de structure à l'équilibre, des calculs d'énergies totales en fonction du volume ont été menés dans le but d'avoir les paramètres du réseau, le module de compression B et sa dérivée B' , pour cela nous avons effectué un calcul auto cohérent de l'énergie totale pour différentes valeurs du paramètre du réseau prises au voisinage du paramètre expérimental. Les paramètres d'équilibre sont obtenus en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation d'état de Murnaghan [6].

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe E (V). Les courbes donnant la variation de l'énergie en fonction du volume pour les différents matériaux sont présentées dans la figure IV.14. Les résultats numériques obtenus pour les paramètres du réseau et les modules de compressibilité sont présentés dans le tableau IV.7. Pour valider nos résultats, ce tableau contient également des résultats expérimentaux et théoriques obtenus par d'autres méthodes. Nous remarquons une bonne concordance de nos résultats avec les autres travaux théoriques.

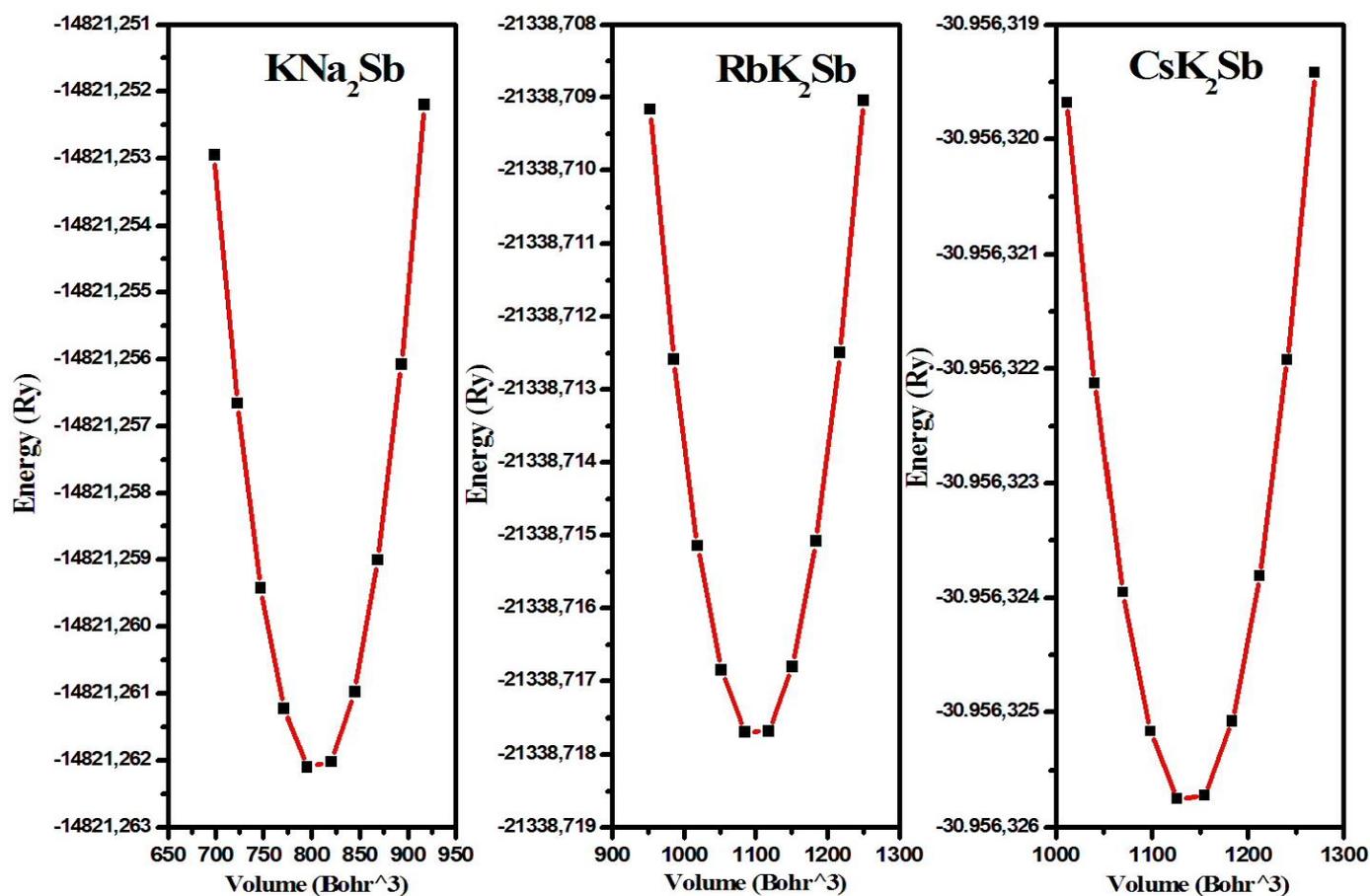


Figure V.2. Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé bi-Alkali CsK₂Sb, K₂RbSb et KNa₂Sb avec GGA-pbe.

Tableau V.3. Calcul des valeurs des paramètres a, du module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') pour les matériaux bi-Alkali CsK₂Sb, K₂RbSb et KNa₂Sb.

Structure		KNa ₂ Sb	RbK ₂ Sb	CsK ₂ Sb
Espace de groupe		Fm3m n° 225		
Paramètres de maille	a(Å)	7.804	8.653	8.759
		7.74 [19]	8.69 [20]	8.71 [21-22]
Bulkmodulus	B0(GPa)	18.57	12.22	12.3
	B'	3.01	3.47	3.8

V.2.3. Propriétés électroniques

V.2.3.1. structure de bande

Pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées, nous avons utilisé le paramètre de maille à l'état fondamental pour effectuer un cycle self-consistant avec une grille de points spéciaux plus dense (3000 k point). Ce qui nous a permis de déterminer les bandes d'énergie de nos matériaux en utilisant deux méthodes pour la comparaison, GGA-PBE et mBJ-GGA. Nous avons calculé la structure de bande pour l'état non magnétique. Les structures de bande calculées par les deux méthodes GGA et mBJ-GGA sont illustrées dans la FigureV.3. et la FigureV.3 respectivement. Le zéro d'énergie est choisi pour coïncider avec le niveau de Fermi. Par les deux approximations utilisées, la structure de bande des composés bi-Alkali AB₂Sb (A= K, Cs et Rb ; B= K et Na) a un comportement semi-conducteur.

Le bas des bandes de conduction et le haut des bandes de valence sont situés au point Γ de la zone irréductible de Brillouin, ce qui prouve que ces composés ont une bande interdite directe. Nos composés sont des semi-conducteurs avec gap direct.

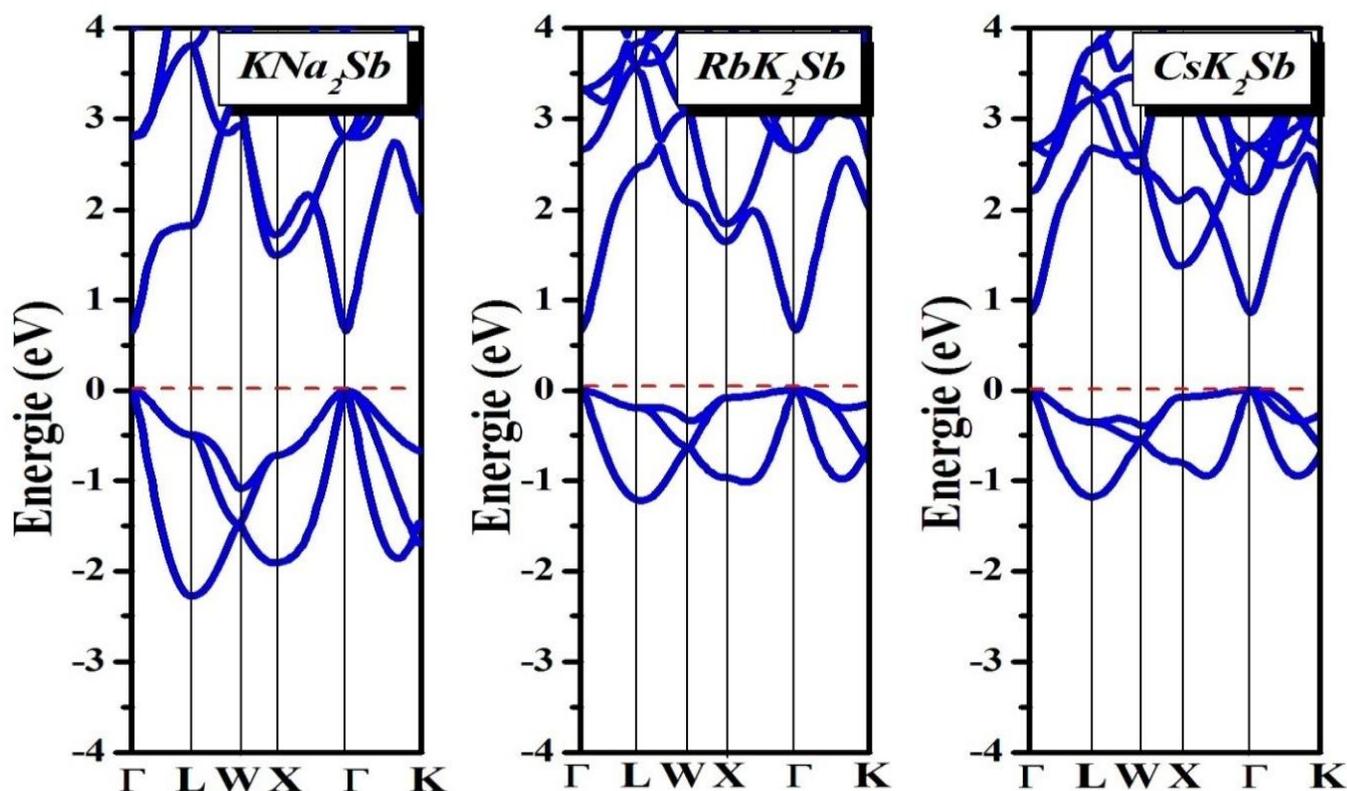


Figure V.3. La structure des bandes d'énergie de composés bi-Alkali CsK_2Sb , K_2RbSb et KNa_2Sb par GGA-PBE.

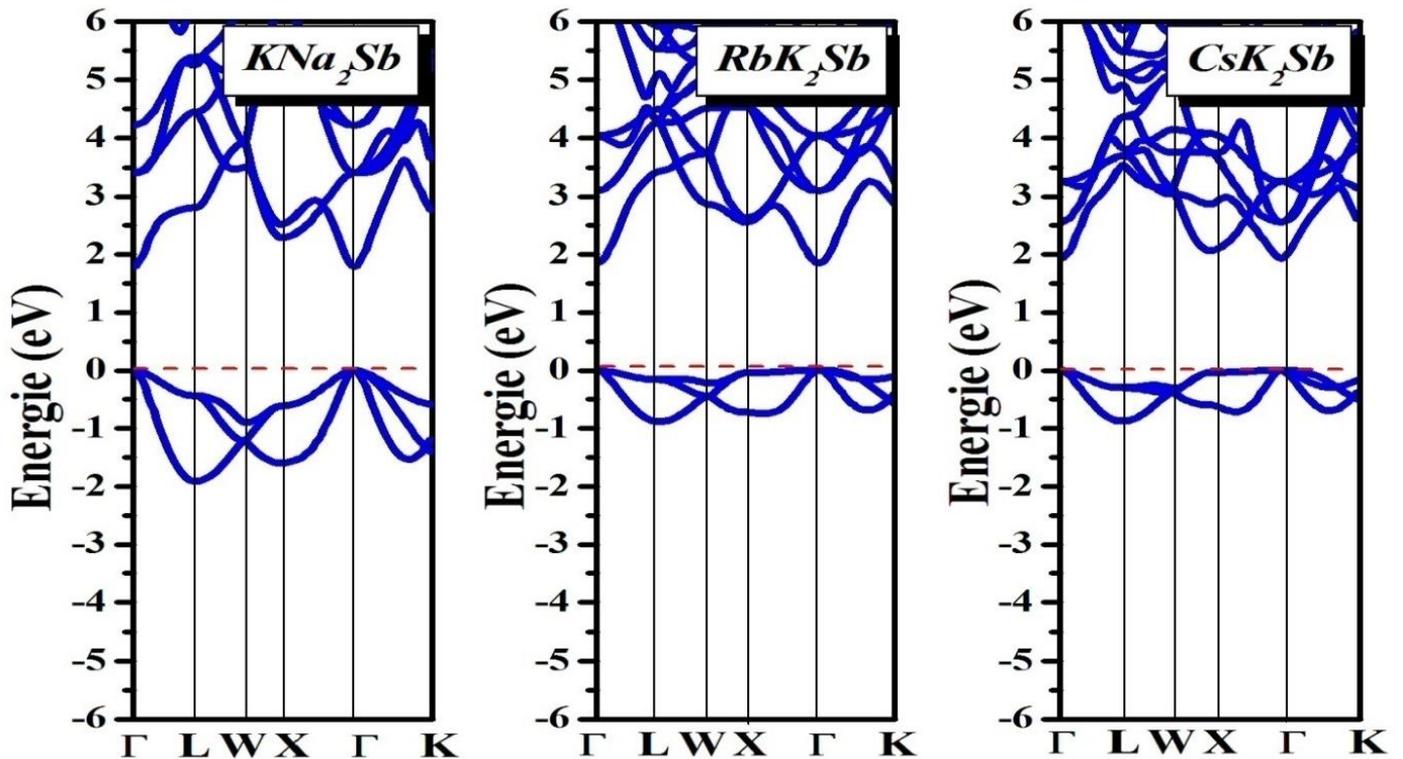


Figure V.4. La structure des bandes d'énergie de composés bi-Alkali CsK_2Sb , K_2RbSb et KNa_2Sb par TB-mBJ.

Nous remarquons dans la Figure V.4.a pour ces trois composés (CsK_2Sb , K_2RbSb et KNa_2Sb) que le minima de la bande de conduction et le maxima de la bande de valence se situent au point de symétrie Γ . Par conséquent, ces matériaux ont un gap direct dans la direction $\Gamma-\Gamma$ avec les valeurs 1.86 eV, 1.92 eV et 1.95 eV pour CsK_2Sb , K_2RbSb et KNa_2Sb respectivement. Le gap obtenu par mBJ est plus grand que celui obtenu par GGA. Les gaps calculées avec l'ajustement proposé à un paramètre du modèle de Koller sont données et comparées aux bandes interdites obtenues avec les paramètres TB-mBJ d'origine et avec les résultats expérimentaux. Cette nouvelle paramétrage donne des bandes interdites en très bon accord avec les expériences. Nous avons regroupé les résultats obtenus par les deux méthodes de calcul (GGA, mBJ) dans le tableau V.4.

Tableau.V.4. Valeurs des gaps (en eV) calculés avec le potentiel mBJ avec différents paramétrages du CsK₂Sb, K₂RbSb et KNa₂Sb.

Paramétrisation	A	B	e	Gap (eV)		
				CsK ₂ Sb	K ₂ RbSb	KNa ₂ Sb
mbj-originale	-0.012	1.023	0.5	1.97	1.85	1.81
mbj1	0.488	0.500	1	1.92	1.81	1.80
mbj2	0.267	0.656	1	1.92	1.84	1.79
mbj-présent	0.267	0.648	1	1.86	-	-
	0.267	0.690	1	-	1.92	-
	0.267	0.682	1	-	-	1.95
GGA-PBE				0.86	0.670	0.660
EXP				1.86	1.90	1.93
				[23]	[20]	[24]

Les gaps obtenus pour ces matériaux étudiés CsK₂Sb, K₂RbSb et KNa₂Sb, sont des gaps directs dans la direction $\Gamma-\Gamma$, avec des valeurs comprises entre 1.86 eV et 1.95eV par la méthode mBJ. Ce qui indique un comportement semi-conducteur de ces composés. Les bi-Alkali à base d'antimonide CsK₂Sb, K₂RbSb et KNa₂Sb, ont tous le caractère direct de leurs bandes interdites dans la direction $\Gamma-\Gamma$. Cette propriété permet l'utilisation de ces matériaux dans le domaine de la thermoélectricité.

IV.2.3.2 Densité d'états (DOS)

Nous avons tracé les graphes en utilisant la méthode mBJ-GGA puisqu'elle donne des valeurs de gap plus grandes que celles obtenues par l'approximation GGA et plus proche de la valeur expérimentale. La figure V.(5, 6 et 7) montre la densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) en utilisant la méthode mBJ-GGA.

La région I (-5eV et 0eV) des trois Figures V.(5.6 et 7) présente la partie supérieure de la bande de conduction qui est limitée par le niveau de fermi ($E_F = 0$). Dans cette région les états "d" du (Cs et Rb), "s" et "p" du (K et Na) et l'état "p" de Sb sont les plus dominants. Dans les régions II qui représente la bande de conduction dans les trois Figures V.(5.6 et 7), les états dominants proviennent des états d-(Cs et Rb), les états "s" et "p" du (K et Na) et les états "s" et "p" du Sb pour les trois matériaux bi-alkalin CsK₂Sb,

K₂RbSb et KNa₂Sb. Les régions I, II et III sont des conséquences à l'hybridation conjuguée des états "d" du (Cs et Rb); s et p du (K et Na) et les états "s" et "p" du Sb. Le potentiel TB-mBJ provoque un déplacement des densités d'états et corrige la largeur de la bande interdite.

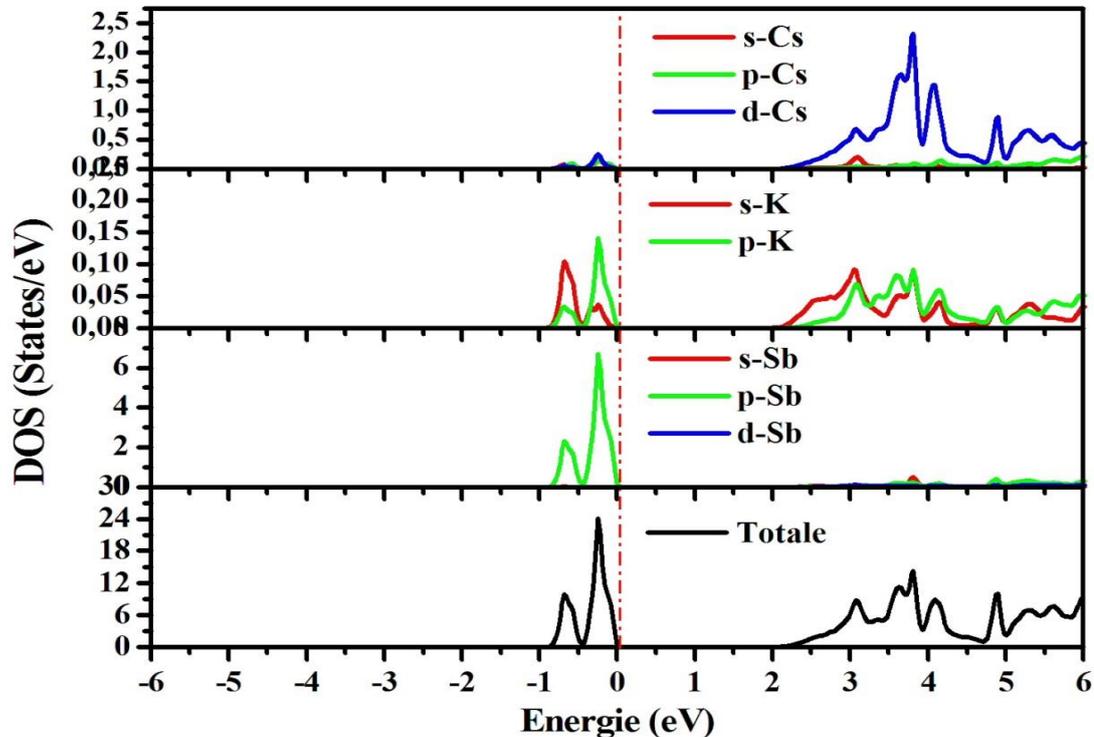


Figure V.5. la densité d'états total (TDOS) et partielle (PDOS) pour CsK₂Sb calculées par la méthode mBJ-GGA.

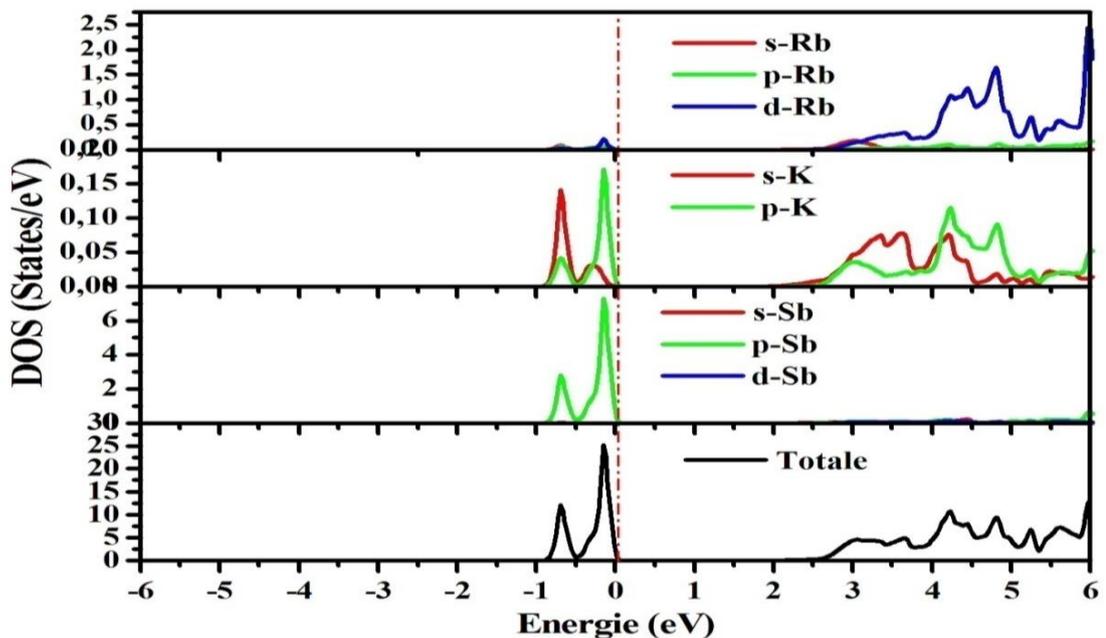


Figure V.6. la densité d'états total (TDOS) et partielle (PDOS) pour RbK₂Sb calculées par la méthode mBJ-GGA.

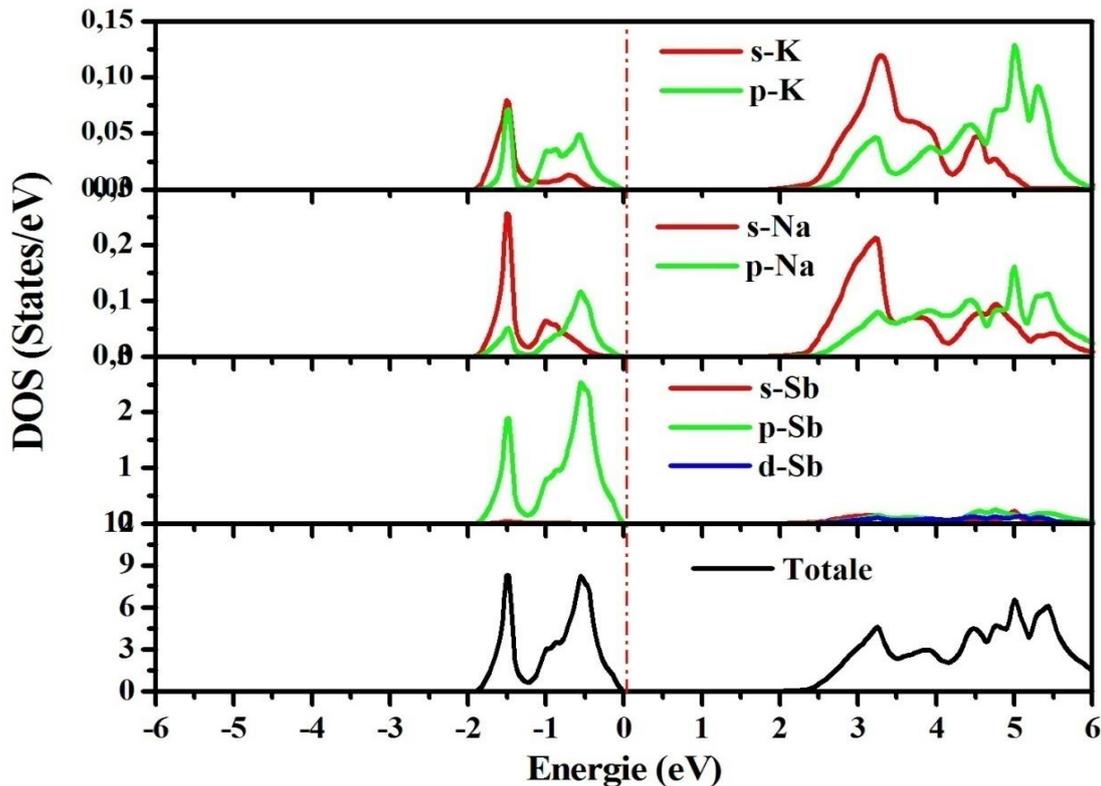


Figure V.7. la densité d'états total (TDOS) et partielle (PDOS) pour KNa₂Sb calculées par la méthode mBJ-GGA

IV.2.4 Propriétés thermoélectriques

IV.2.4.1. Coefficient de Seebeck

Pour déterminer l'effet de la température sur le coefficient de Seebeck nous avons varié la température de 300 à 800 K ; La figure V-8 représente l'évolution du coefficient de Seebeck en fonction de la température.

La dépendance à la température du coefficient de Seebeck pour CsK₂Sb, K₂RbSb et KNa₂Sb est représentée sur la figure V.8. Il convient de noter que le coefficient de Seebeck est bien affecté par la température. La valeur de coefficient Seebeck la plus élevée prise pour KNa₂Sb à 300K approche 258 $\mu\text{V}/\text{K}$. Alors qu'une très petite différence d'environ 4.2% est observée entre les trois matériaux CsK₂Sb, K₂RbSb et KNa₂Sb, même si cette différence ne dépasse pas 8% à des températures élevées, le matériau KNa₂Sb prend la valeur la plus élevée qui est de 250,2 $\mu\text{V}/\text{K}$ à 800 K.

Toutes les valeurs obtenues pour les composés étudiés ont un signe positif qui est lié à leur type, puis indiquant un comportement de transport électrique de type p.

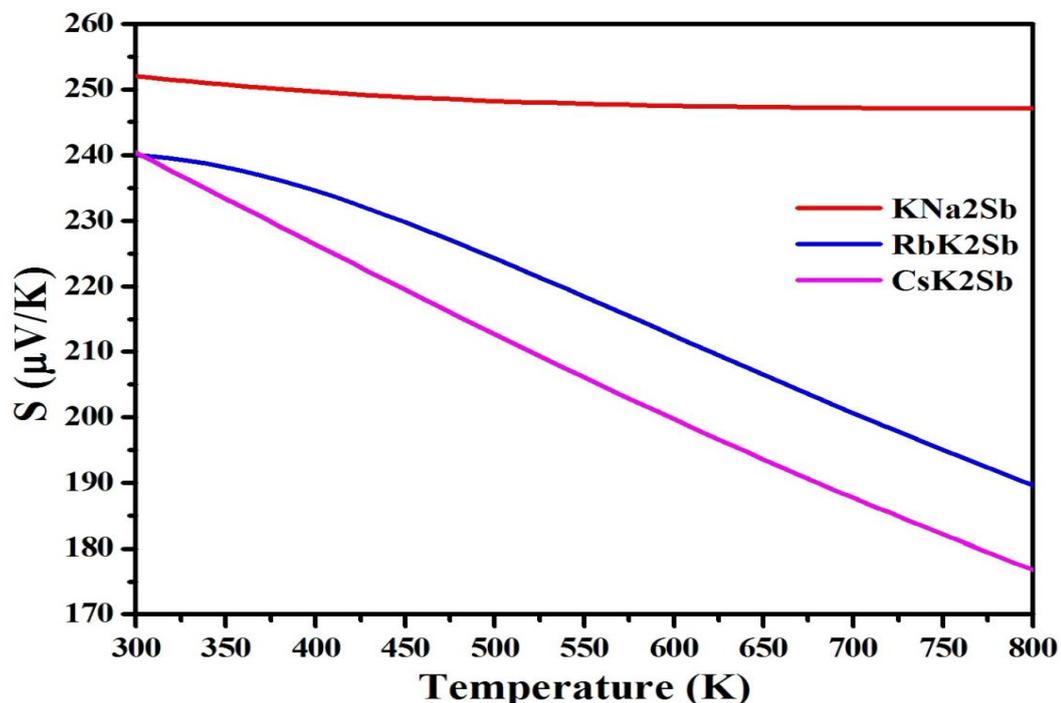


Figure V.8. Evolution du coefficient Seebeck de CsK₂Sb, K₂RbSb et KNa₂Sb en fonction de la température.

IV.2.4.2. Conductivité électrique

La figure V.9. montre les tracés de la conductivité électrique par rapport au temps de relaxation (σ/τ) en fonction de la température dans la gamme de 300 K à 800 K, pour les composés CsK₂Sb, K₂RbSb et KNa₂Sb. D'après les spectres, la conductivité électrique est varié entre $1.91 \pm 1.3 \times 10^{18} (\Omega \cdot m \cdot s)^{-1}$ et $5.75 \pm 3.75 \times 10^{18} (\Omega \cdot m \cdot s)^{-1}$ de 300 K à 800 K, respectivement, on constate un comportement linéaire de la valeur de la σ/τ en fonction de la température qui est un caractéristique typique des semi-conducteurs.

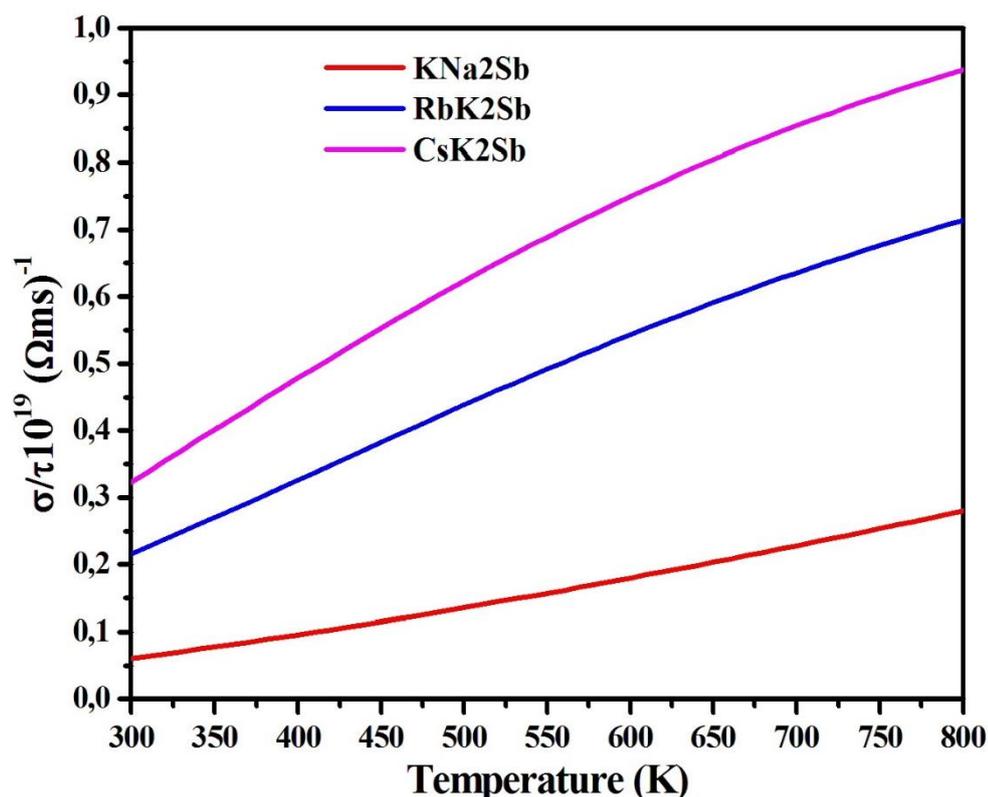


Figure V.9. évolution de la conductivité électrique de CsK₂Sb, K₂RbSb et KNa₂Sb en fonction de la température.

IV.2.4.3. Conductivité thermique

La conductivité thermique est un autre paramètre intéressant pour l'évaluation de la performance thermoélectrique des matériaux. La variation de la conductivité thermique à l'intérieur d'une température dans l'intervalle variant de 300 K à 800 K pour les composés CsK₂Sb, K₂RbSb et KNa₂Sb est illustrée à la figure V.10. Les courbes montrent que la conductivité thermique passe de $0.45 \pm 0.32 \times 10^{14} \text{W}(\text{m} \cdot \text{K} \cdot \text{s})^{-1}$ à $2.55 \pm 0.55 \times 10^{14} \text{W}(\text{m} \cdot \text{K} \cdot \text{s})^{-1}$ lorsque la température augmente de 300 K à 800 K, respectivement.

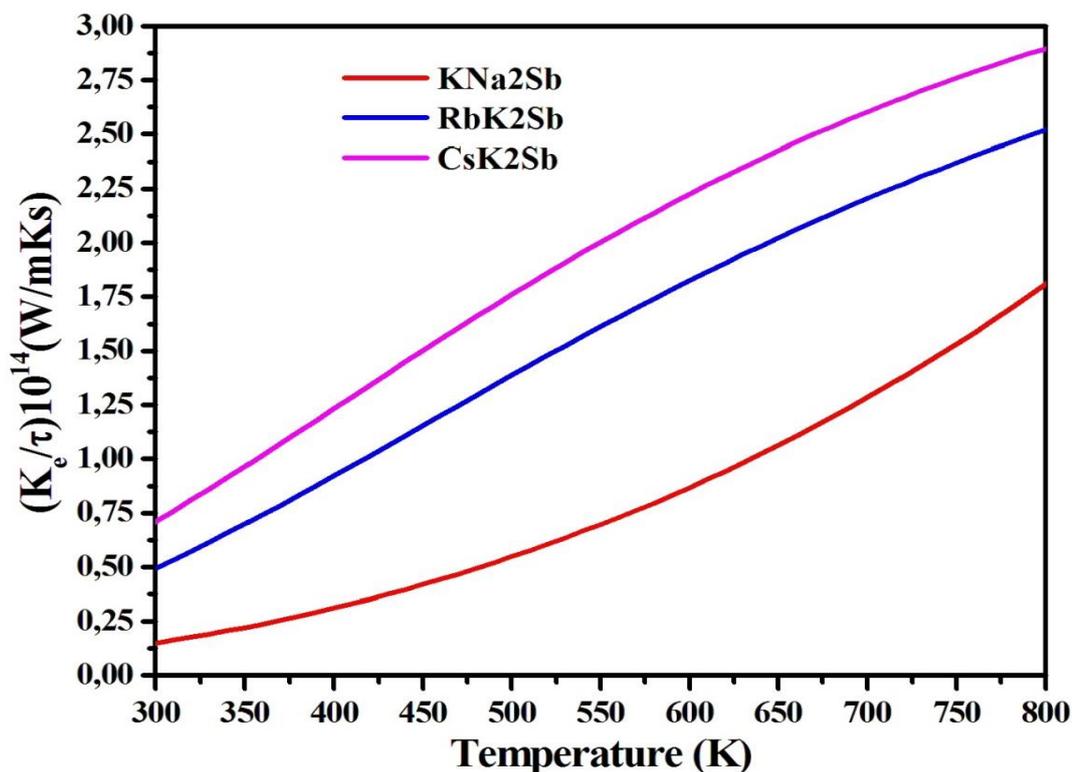


Figure V.10. Evolution de la conductivité thermique de CsK₂Sb, K₂RbSb et KNa₂Sb en fonction de la température

IV.2.4.4. Facteur de mérite

La variation du facteur de mérite en fonction de la température pour les composés CsK₂Sb, K₂RbSb et KNa₂Sb est présentée à la figure V.11. On peut voir que les valeurs de ZT à 300 K sont de 0,767, 0,753 et 0,789 pour CsK₂Sb, K₂RbSb et KNa₂Sb, respectivement. et elles passent à 0,755, 0,815 et 0,804 à 800 K, respectivement

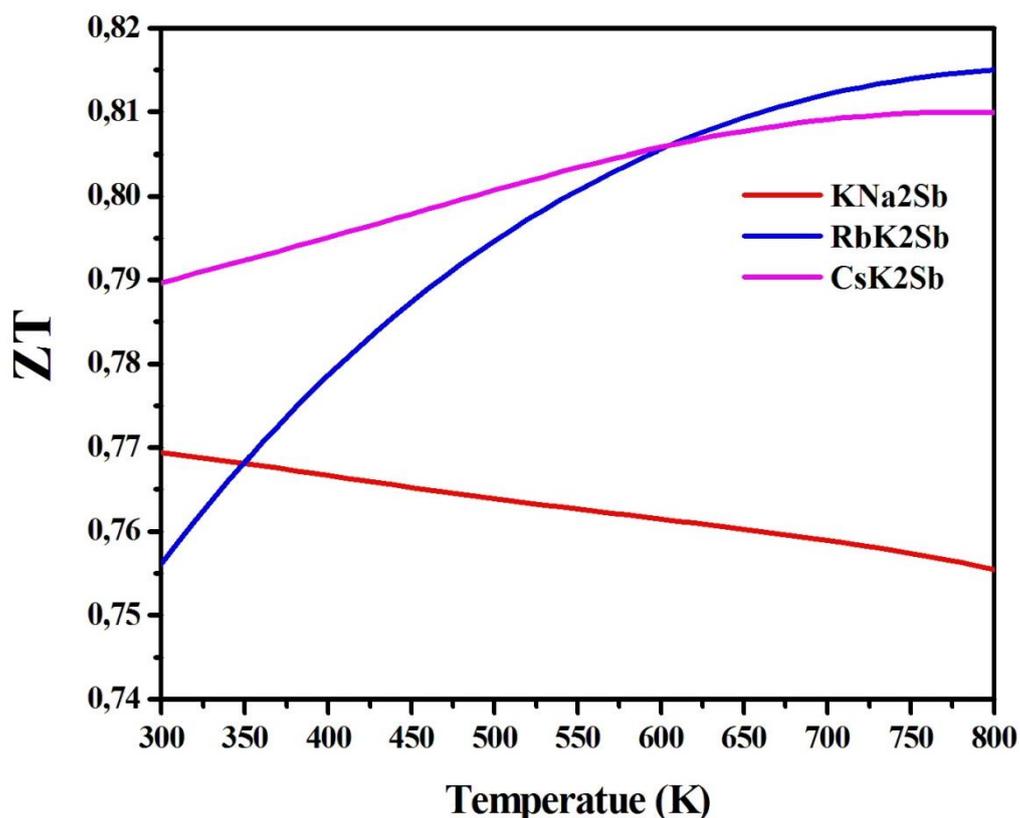


Figure V.11. évolution du facteur de mérite de CsK_2Sb , K_2RbSb et KNa_2Sb en fonction de la température.

IV.6. conclusion

Des calculs détaillés ont été effectués en utilisant l'approche FP-APW au sein du GGA-pbeet l'approximation TB-mBJ pour étudier les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques des composés CsK_2Sb , K_2RbSb et KNa_2Sb .

Les propriétés des états calculés s'accordent bien avec les données expérimentales disponibles. Les composés étudiés sont des semi-conducteurs avec un gap direct (Γ - Γ) d'environ 2.30eV, 2.48eV, 2.10eV et 2.19 eV pour CsK_2Sb , K_2RbSb et KNa_2Sb respectivement, en utilisant l'approximation Tb-mBJ.

A partir du calcul thermoélectrique, nous notons que les trois composés CsK_2Sb , K_2RbSb et KNa_2Sb montrent des propriétés thermoélectriques intéressantes.

CHAPITRE VI

Les Zintl NaXAs (X = Sn et Pb)

VI.1. Introduction

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. Pour par exemple, une seule famille de phases Zintl, la série $A_{14}BX_{11}$ (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 [25], supraconductivité [26], magnétorésistance colossale [27], et dans les dernières années, la thermoélectricité [28-30].

Parmi ces composés, nous nous sommes concentrés sur le NaXAs (X = Sn et Pb), dont l'objectif principal dans ce travail actuel est d'étudier les propriétés physiques de ces composés. Dans cette section, nous présentons une étude des structures et des propriétés structurel et électroniques telles que la densité d'état (DOS), la densité électronique et la structure de bande et les propriétés thermoélectriques.

VI.2. Propriétés physiques des matériaux Zintl NaXAs (X = Sn et Pb)

VI.2.1. Détail de calcul

Pour calculer les propriétés structurales et optoélectroniques des composés NaXAS (X = Ge et Pb), nous avons utilisé la méthode des ondes plane augmentée à potentiel totale plus des orbitales locales (FP-APW + lo) [1] implémenté dans le code Wien2K [2]. Pour le potentiel d'échange et corrélation nous avons utilisé l'approximation de gradient généralisée de Wu et Cohen (WC-GGA) [2]. Pour mieux estimer les propriétés optoélectroniques, la modification récente du potentiel d'échange de Becke et Johnson (mBJ) par Tran et Blaha [2] TB-mBJ est employé. Le fonctionnel TB-mBJ permet une bonne description de la structure de bande pour les isolants et les semi-conducteurs et donne une bande interdite en bon accord avec les valeurs expérimentales.

Les paramètres suivants : fonctions d'onde ψ , les densités électroniques ρ et le potentiel v sont développés en combinaison harmoniques sphériques multipliés par les fonctions radiales autour des sites atomiques l_{max} , et un développement en série de Fourier dans la région interstitielle. Cette région est limitée par un cutoff (rayon de coupure) $R_{mt}^{min} * k_{max}$ (R est le plus petit rayon de la sphère MT, k_{max} est le cutoff du vecteur d'onde pour les ondes planes) ; ce paramètre est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres. Pour éviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin) et s'assurer de l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-tin) on doit faire le bon choix des rayons de Muffin-tin R_{mt} pour les atomes Na, Pb, Sn, et As. Nous avons effectué des tests de convergences sur la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges G_{max} pour nos matériaux NaSnAs et NaPbAs ; et le nombre de points k à considérer dans la première zone de Brillouin irréductible. Ces paramètres sont regroupés dans le tableau VI.1.

Tableau VI.1. Valeurs de R_{mt} , $R_{mt} * K_{max}$, l_{max} , G_{max} et K_{points} de NaXAs (X = Pb et Sn).

GGA-PBE et TB-mBJ	R_{mt} (u.a)				$R_{mt} * K_{max}$	l_{max}	G_{max}	K_{points}
	Na	Sn	Pb	As				
NaSnAs	2.21	2.5	-	1.39	7.5	10	12	450
NaPbAs	2.17	-	1.61	1.33	8	10	12	450

IV.2.2. Propriétés structurales

NaXAs est un dérivé oméga trigonal structuré et cristallise dans le groupe spatial hexagonal $P6_3mc$ [186] [31]. La structure est bidimensionnelle et se compose de deux feuilles de NaXAs orientées dans la direction $(0, 0, 1)$. Na^{1+} est lié dans une géométrie en forme de T-déformée à trois atomes As^{3-} équivalents. Toutes les longueurs de liaison Na-P sont de 2,98 Å. X^{2+} est lié dans une géométrie en forme de T-déformée à trois atomes As^{3-} équivalents. Toutes les longueurs de liaison X-As sont de 2,63 Å. P^{3-} est lié à trois atomes équivalents Na^{1+} et trois équivalents X^{2+} pour former des octaèdres $AsNa_3X_3$ partageant les bords (Figure.VI.1).

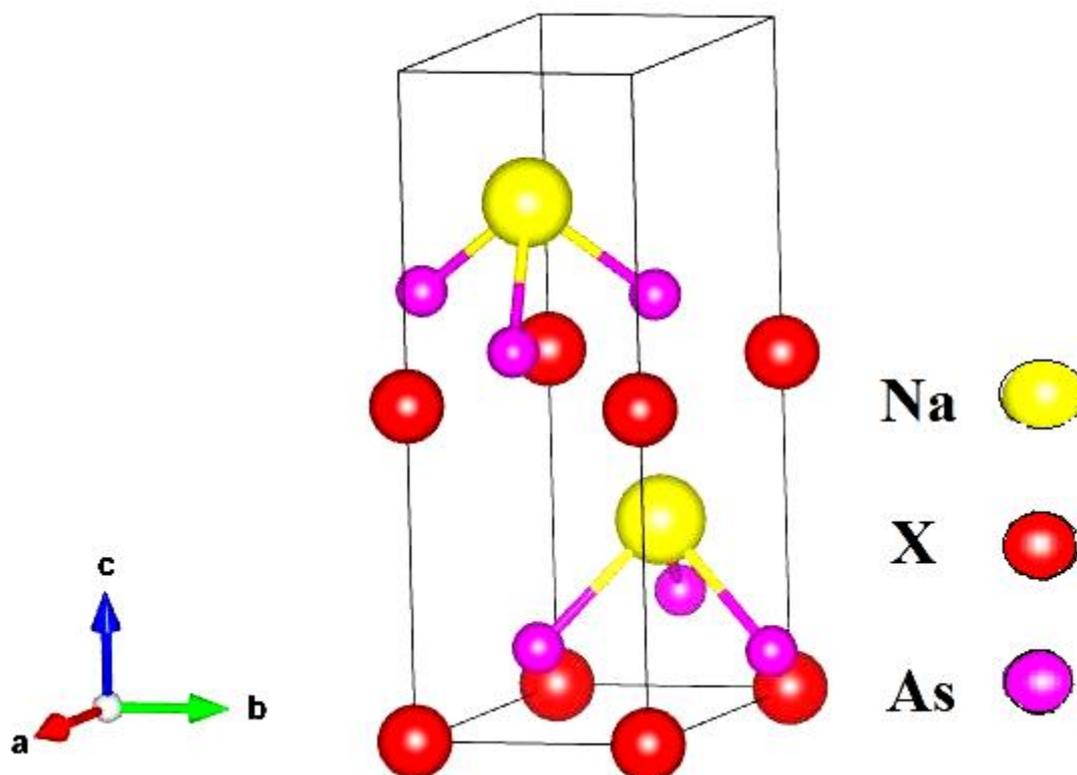


Figure VI.1. Structure cristalline des composés Zintl NaXAs avec
(X = Ge et Pb).

La détermination des propriétés structurales d'un matériau est primordiale dans un calcul ab-initio. Elle permet d'exploiter les résultats calculés à l'équilibre (l'état fondamental) pour déterminer d'autres propriétés physiques. Les propriétés structurales sont déterminées à partir des résultats expérimentaux obtenus dans des conditions ambiantes [5].

Le volume optimal, le module de compressibilité et sa première dérivée sont calculés après une interpolation des résultats obtenus à l'aide de l'équation de Murnaghan.

$$E = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{V_0 B_0}{B'_0 - 1}. \quad (\text{IV-3})$$

Où

E_0 et V_0 sont l'énergie et le volume à l'équilibre.

B et B' sont le module de compressibilité et sa dérivée première par rapport à la pression.

Les variations de l'énergie totale en fonction de rapport c/a et la variation de l'énergie en fonction du volume pour les deux matériaux NaSnAs et NaPbAs, issues du calcul SCF, sont représentées sur les deux figures VI.2 et figures VI.3.

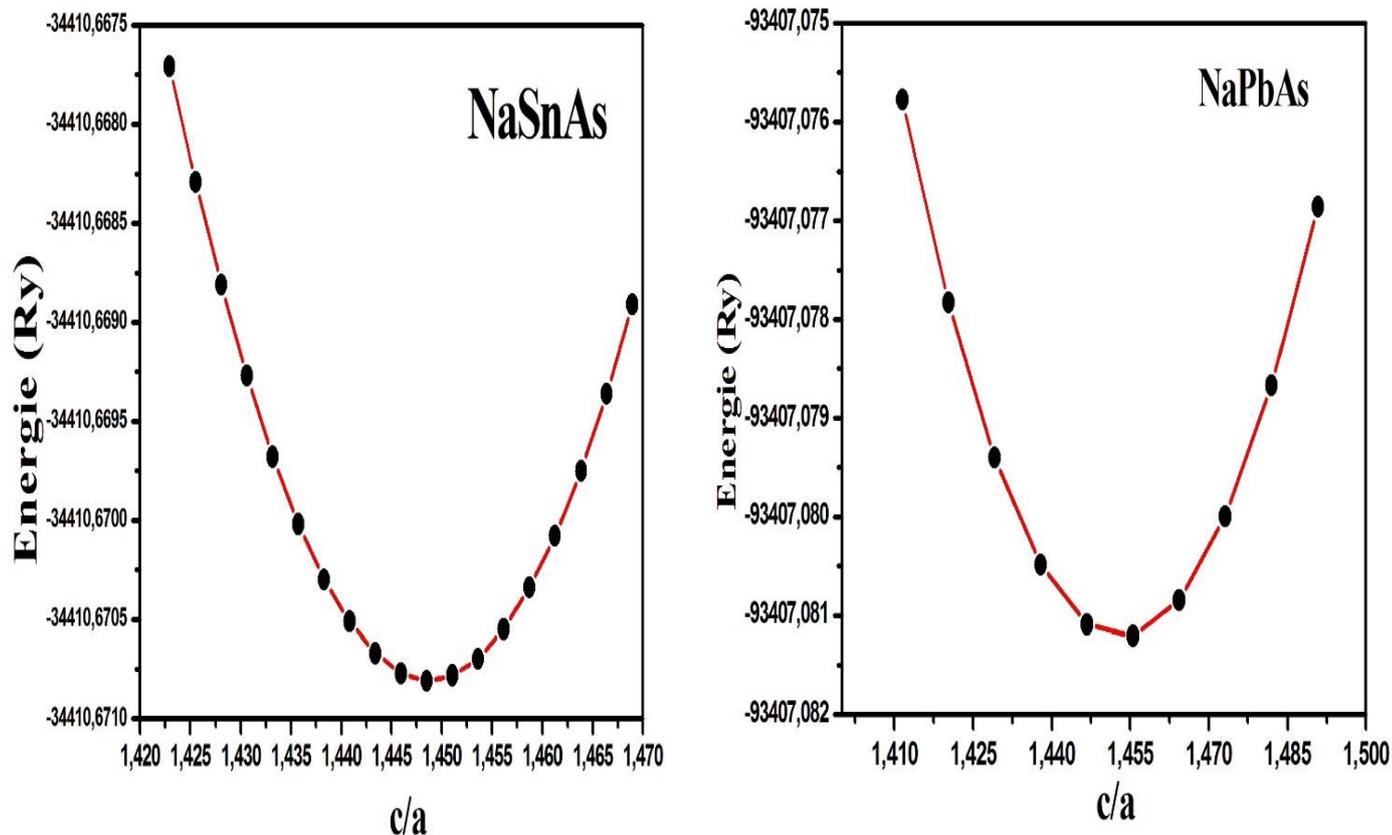


Figure VI.2. Variation de l'énergie totale en fonction du rapport c/a pour les composés Zintl NaXAs avec (X = Ge et Pb).

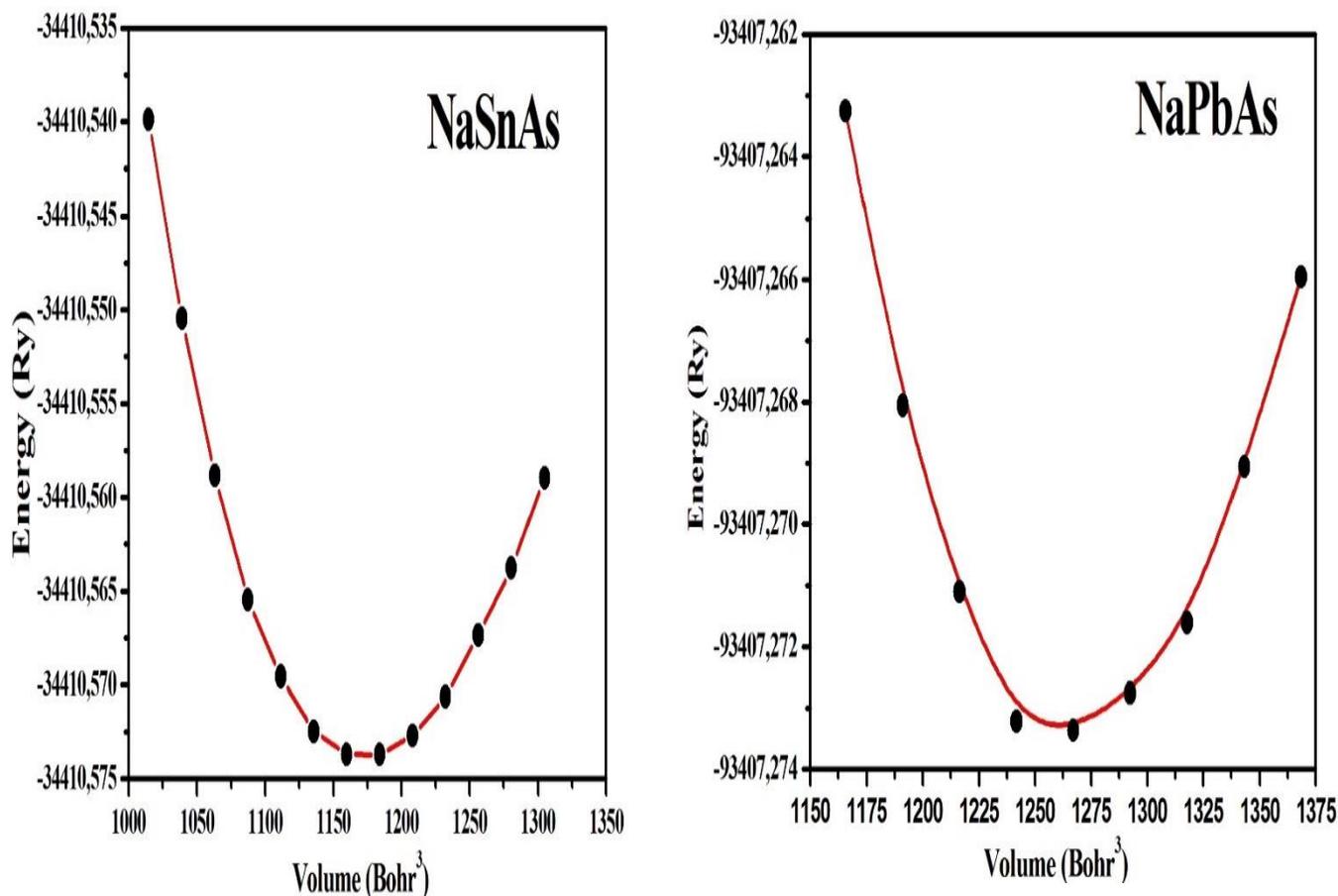


Figure VI.3. Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés Zintl NaXAs avec (X = Ge et Pb).

Tableau VI.2. Paramètres du réseau, le module de compressibilité B et sa dérivée B' des deux matériaux Zintl NaXAs avec (X = Ge et Pb).

Structure		NaSnAs	NaPbAs
Espace de groupe		P6 ₃ mc [186]	
Paramètres de maille	a(Å)	4.073599	4.16683479
		4.006 [31]	5.6917 (Å) [32]
	b(Å)	4.073599	4.16683479
		4.006 [31]	4.123 (Å) [32]
	c(Å)	12.207777	12.4871865
		12.955 [31]	12.632 [32]
Bulk modulus	B(GPa)	35.6943	31.3774
	B'	4.6459	4.2438

Les résultats obtenus sont en très accord avec les résultats expérimentaux disponibles [31,32].

VI.2.3. Propriétés électroniques

VI.2.3.1. La structure de bande

L'ensemble des courbes $E_n(k)$ constitue les courbes de dispersion des électrons dans le cristal : aussi appelé structure des bandes d'énergies.

De la même manière qu'il suffit de connaître $V(r)$ sur la maille élémentaire du cristal ; les courbes $E_n(k)$ ont la même symétrie que l'espace réciproque et il suffit de décrire $E_n(k)$ dans la première zone de Brillouin.

La structure de bande représente tous les états d'énergie accessibles aux électrons. En remplissant les états avec tous les électrons du cristal, on arrive à une configuration où :

A $T=0$ K, les états de la bande de conduction ne sont pas peuplés ; par contre, les états de la bande de valence sont peuplés par des électrons.

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

Les bandes de valence et les bandes de conduction sont séparées par une bande interdite ou gap. On définit le gap d'énergie comme étant la différence entre le maximum de la bande de valence MBV et le minimum de la bande de conduction MBC.

Il est bien connu que l'inconvénient majeur du formalisme DFT dans le cadre de l'Approximation de Gradient Généralisé (GGA). Les structures de bande calculées dans les lignes à haute symétrie dans la 1^{ère} zone de Brillouin pour les deux matériaux NaSnAs et NaPbAs par les méthodes GGA-PBE et TB-mBJ sont représentés sur les figures VI.4 et figures VI.5, respectivement. Le comportement global des structures de bandes calculées en utilisant ces deux fonctionnels d'échanges et de corrélation est similaire, sauf pour les valeurs de leurs gaps, qui sont plus élevés dans TB-mBJ. L'approximation mBJ améliore généralement la structure de bande électronique, mais améliore en particulier la largeur de

bande .Il en résulte en général que le potentiel TB-mBJ provoque un déplacement rigide de bandes de conduction vers l'énergie supérieure avec de petites différences dans la dispersion de certaines régions de la zone de Brillouin.

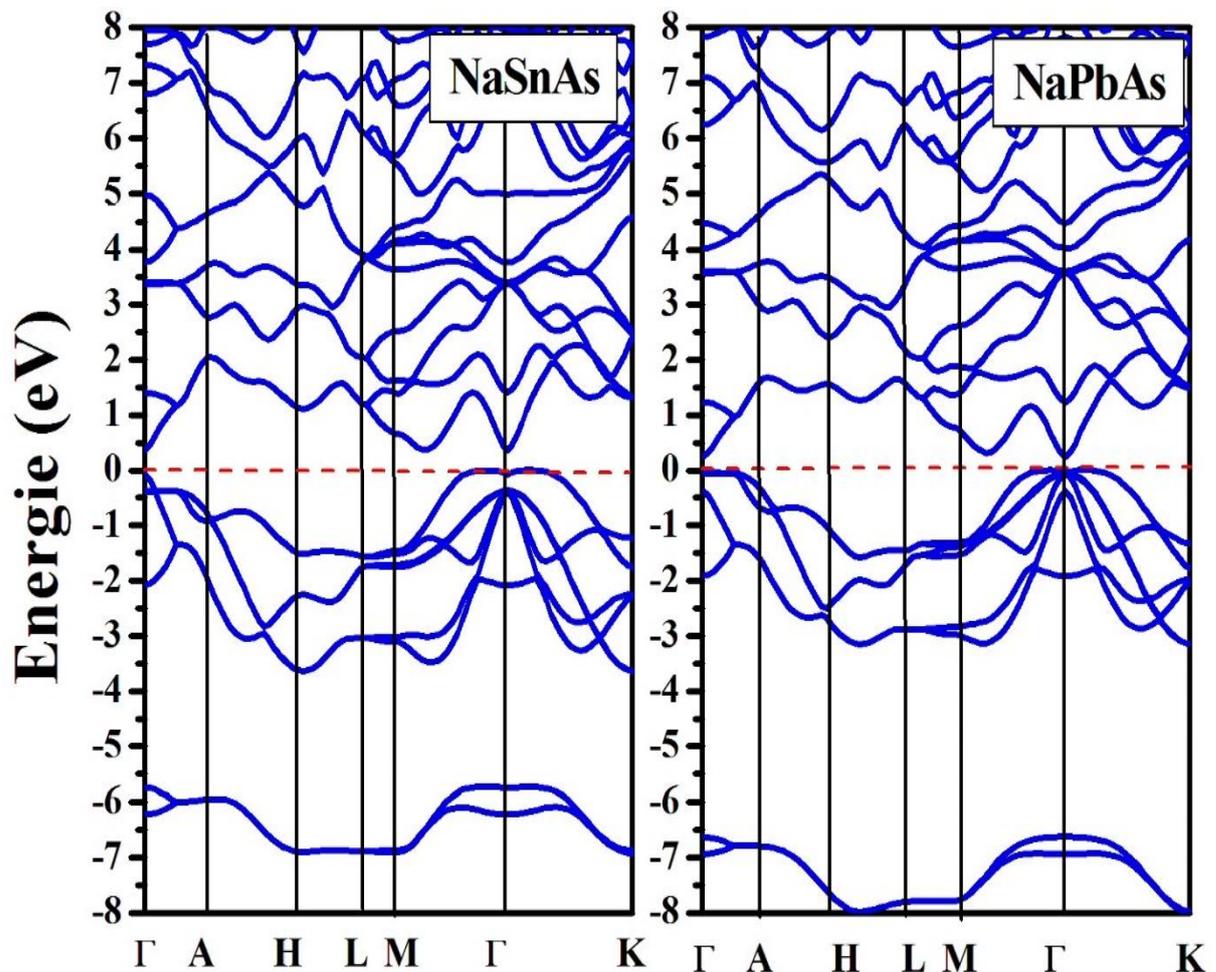


Figure IV.4. la structure des bandes d'énergie des deux matériaux Zintl NaXAs avec (X = Ge et Pb) par GGA-PBE.

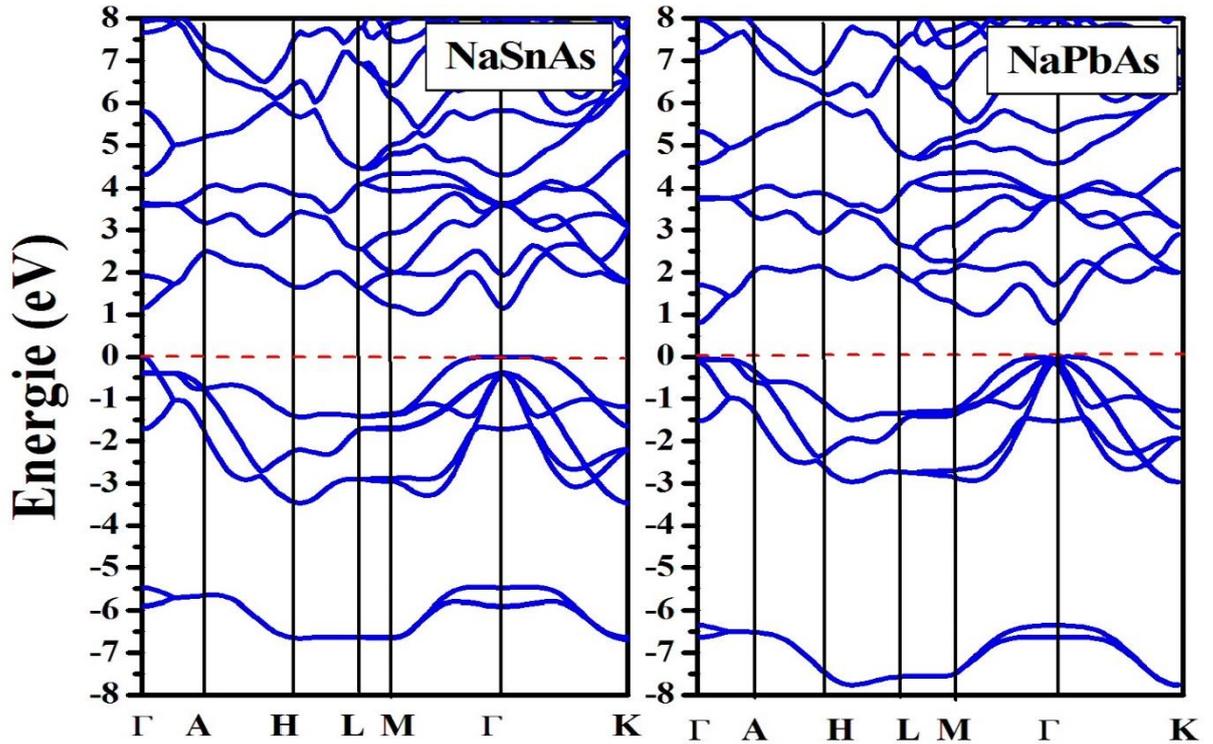


Figure VI.5. la structure des bandes d'énergie des matériaux Zintl NaXAs avec (X = Ge et Pb) par TB-mBJ.

Un gap indirect de 1.03 eV est obtenu par la méthode mBJ pour NaSnAs, où le minimum de la bande de conduction se trouvant dans la direction reliant Les points Γ et M et le maximum de bande de valence au point Γ . Un gap direct de 0.788 eV pour NaPbAs dans la direction Γ — Γ . Ce qui indique un comportement semi-conducteur de ces composés. Cette propriété permet l'utilisation de ces matériaux dans le domaine de la thermoélectricité.

Table VI.3 : valeurs des gaps (en eV) calculés avec le potentiel mBJ avec différents paramétrages du NaSnAs et NaPbAs.

Paramé- trisation	A	B	e	Gap (eV)	
				NaSnAs	NaPbAs
mbj- originale	-0.012	1.023	0.5	0.88	1.58
mbj1	0.488	0.500	1	0.91	1.60
mbj2	0.267	0.656	1	0.95	0.52
mbj- present	0.267	0.697	1	1.03	0.788
GGA-PBE				0.396	0.249
EXP					0.79 [32]

Néanmoins, nous savons que, généralement, la valeur du gap calculée en utilisant la DFT avec les approximations GGA est susceptible d'être d'environ 30-50% plus petite que la valeur expérimentale [3]. Il est donc clair que l'approximation TB-mBJ a considérablement amélioré la valeur du gap.

D'après le tableau, on constate que le gap calculé est en accord avec les résultats théoriques disponibles.

IV.2.3.2. la densité d'états

La densité des états électroniques (en anglais, Density Of States ou DOS) quantifie le nombre d'états électroniques possédant une énergie donnée dans le matériau considéré. Autrement dit, elle représente le nombre d'états disponibles pour les électrons. C'est une fonction qui ne dépend que de l'énergie.

La densité des états est un paramètre important pour le calcul des propriétés électroniques, optiques, chimiques et magnétiques des matériaux.

Les densités d'états partielles pour les deux matériaux zintl NaSnAs et NaPbAs par la méthode TB-mBJ sont représentées sur les deux figures suivant.

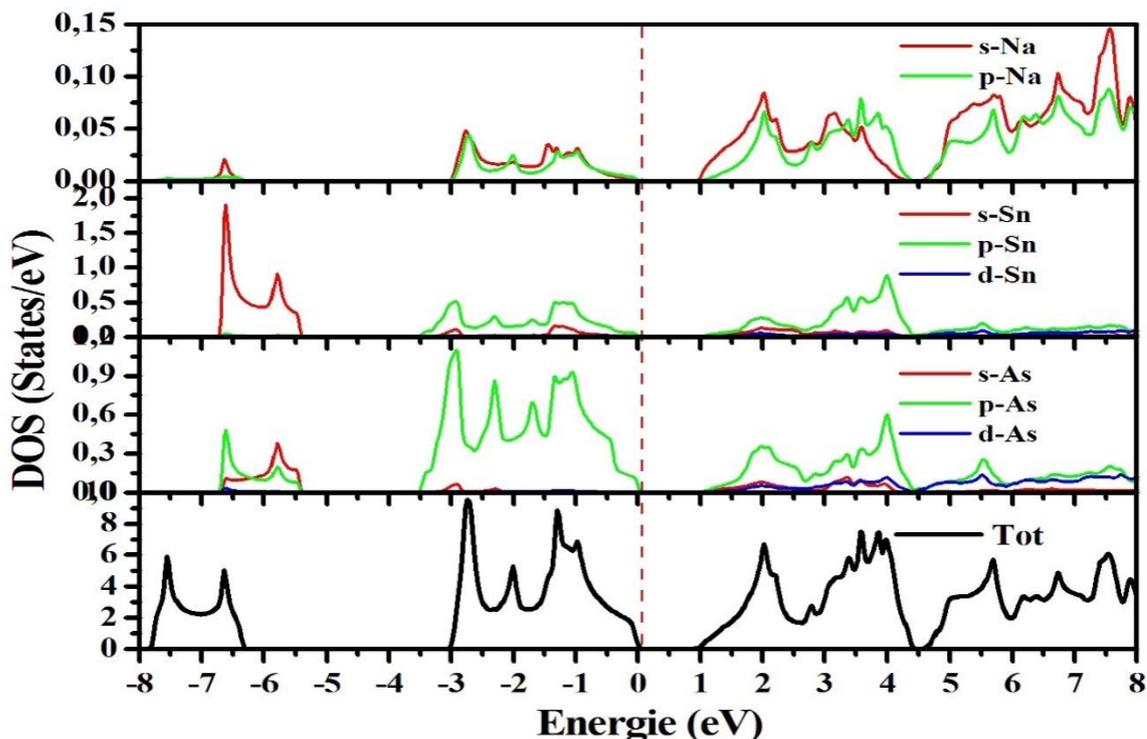


Figure VI.6. Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de NaSnAs

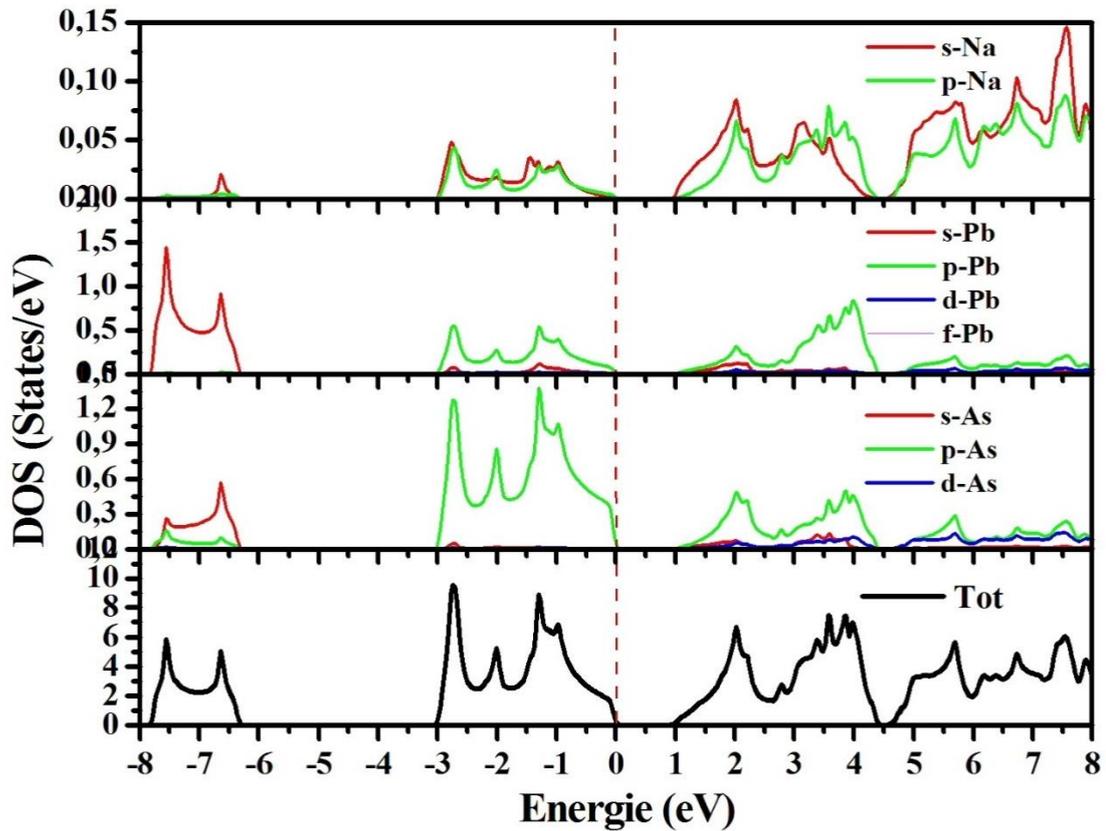


Figure VI.7. Densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) de NaPbAs

Les figures VI.6 et 7 représentent la densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) obtenues par l'approximation mBJ des composés Zintl NaXAs avec (X = Ge et Pb) le niveau de Fermi E_F étant pris comme référence des énergies des bandes. Les états électroniques sont regroupés comme suit : pour l'énergie la plus basse dans la région de -8 eV à -6 eV, il existe une bande apparente qui provient des états "s". A proximité du niveau de Fermi et en dessous du maximum de la bande de valence (VBM), il existe une bande apparente qui provient des états "s" du Na et des états "p" de Sn, Pb et As pour les deux matériaux NaSnAs et NaPbAs. Dans le CBM, il y a contribution simultanée des états vides "s" et "p" de l'atome Na et des états vides "s" des atomes Sn, Pb et As.

IV.2.4. Propriétés thermoélectriques

La thermoélectricité permet de transformer la chaleur en électricité. Dans ce cas, c'est le flux de chaleur qui entraîne un déplacement des porteurs de charge et donc l'apparition d'un courant électrique.

IV.2.4.1. Coefficient de Seebeck

Pour déterminer l'effet de la température sur le coefficient de Seebeck nous avons varié la température de 300 à 800 K. La figure VI.8 représente l'évolution du coefficient de Seebeck en fonction de la température.

La dépendance à la température du coefficient de Seebeck pour NaXAs avec (X = Ge et Pb) est représentée sur la figure VI.8. Il convient de noter que le coefficient de Seebeck dépend de la température. La valeur du coefficient Seebeck la plus élevée prise pour NaPbAs à 300K approche 224,5 $\mu\text{V}/\text{K}$. Alors qu'une très petite différence d'environ 3% est observée entre les deux matériaux NaSnAs et NaPbAs, même si cette différence ne dépasse pas 8% à des températures élevées, le matériau NaPbAs prend la valeur la plus élevée qui est de 234,2 $\mu\text{V}/\text{K}$ à 800 K.

Toutes les valeurs obtenues pour les deux composés étudiés ont un signe positif qui est lié à leur type, puis indiquant un comportement de transport électrique de type p.

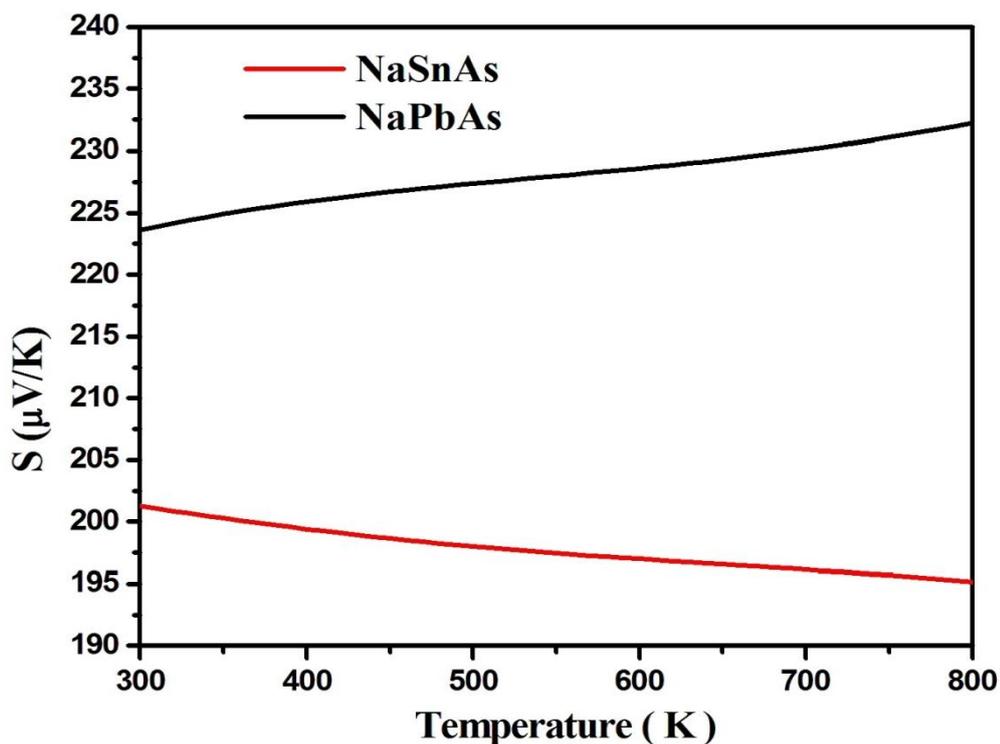


Figure VI.8. Evolution de la coefficient Seebeck de NaSnAs et NaPbAs en fonction de la température.

IV.2.4.2 Conductivité électrique

La figure VI.9 représente la conductivité électrique par rapport au temps de relaxation (σ/τ) en fonction de la température dans la gamme de 300 K à 800 K, pour NaSnAs et NaPbAs. D'après les spectres, la conductivité des deux composés varie entre $2.25 \pm 0.65 \times 10^{18} (\Omega \cdot m \cdot s)^{-1}$ et $5.9 \pm 1.9 \times 10^{18} (\Omega \cdot m \cdot s)^{-1}$ de 300 K à 800 K, respectivement, on constate un comportement linéaire de la valeur de la σ/τ en fonction de la température qui est un caractéristique typique des semi-conducteurs..

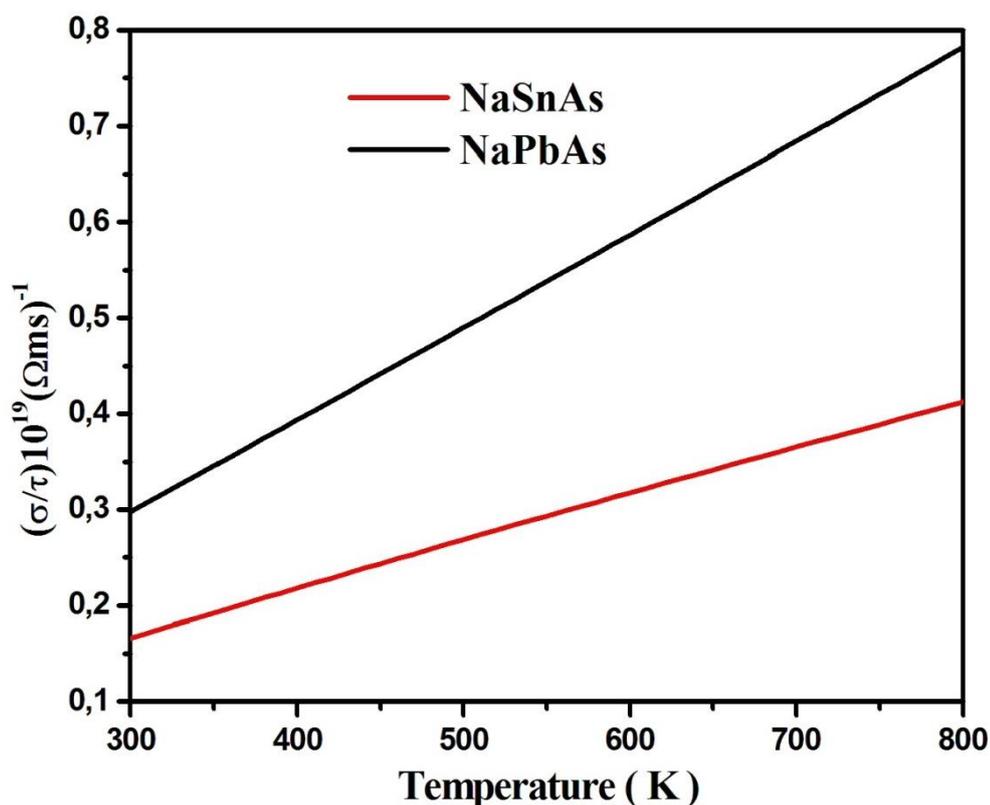


Figure VI.9. Evolution de la conductivité électrique de NaSnAs et NaPbAs en fonction de la température.

IV.2.4.3. Conductivité thermique

La conductivité thermique est un autre paramètre intéressant pour l'évaluation de la performance thermoélectrique des matériaux. La variation de la conductivité thermique à l'intérieur d'une température de 300 K à 800 K pour les deux composés NaSnAs et NaPbAs est illustrée à la figure VI.10. Les courbes montrent que la conductivité thermique passe de $0.375 \pm 0.125 \times 10^{14} \text{ W(m.K.s)}^{-1}$ à $2.65 \pm 1.15 \times 10^{14} \text{ W(m.K.s)}^{-1}$ lorsque la température augmente de 300 K à 800 K, respectivement.

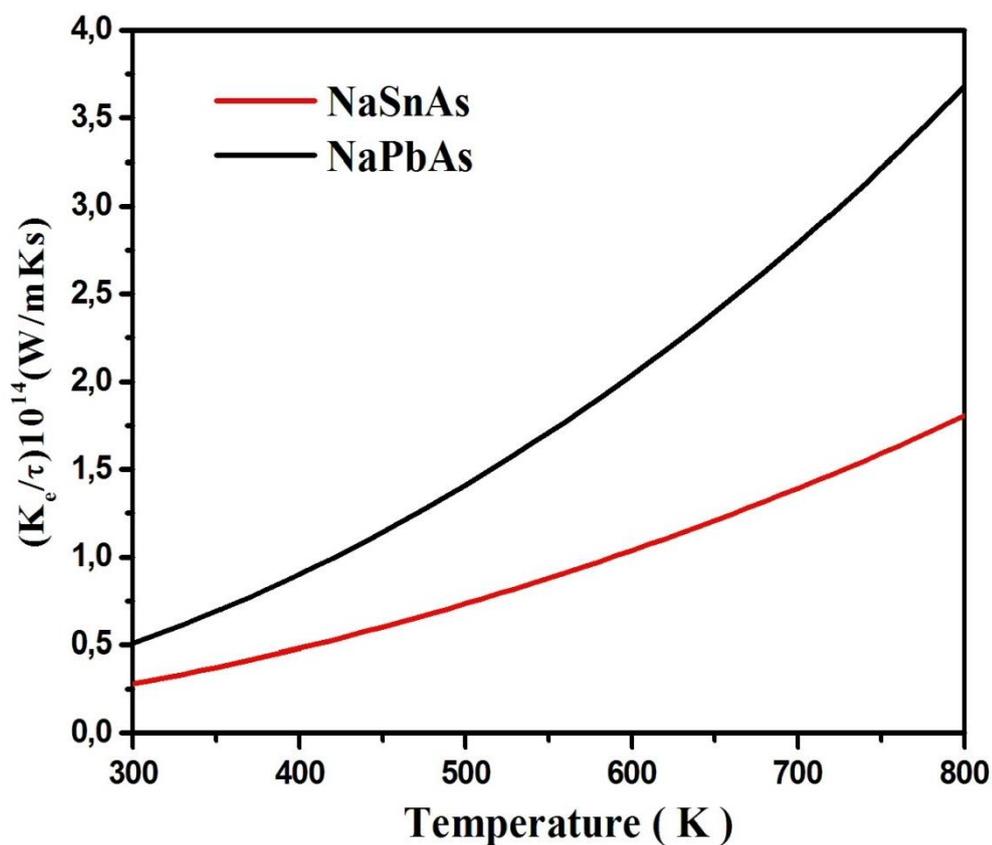


Figure VI.10. évolution de la conductivité thermique de NaSnAs et NaPbAs en fonction de la température.

IV.8.4.4. Facteur de mérite

La variation du facteur de mérite en fonction de la température pour les composés NaSnAs et NaPbAs est présentée à la figure VI.11. On peut voir que les valeurs de ZT à 300 K sont de 0,722 et 0,876 pour NaSnAs et NaPbAs. et elles passent à 0,711 et 0,915 à 800 K, respectivement.

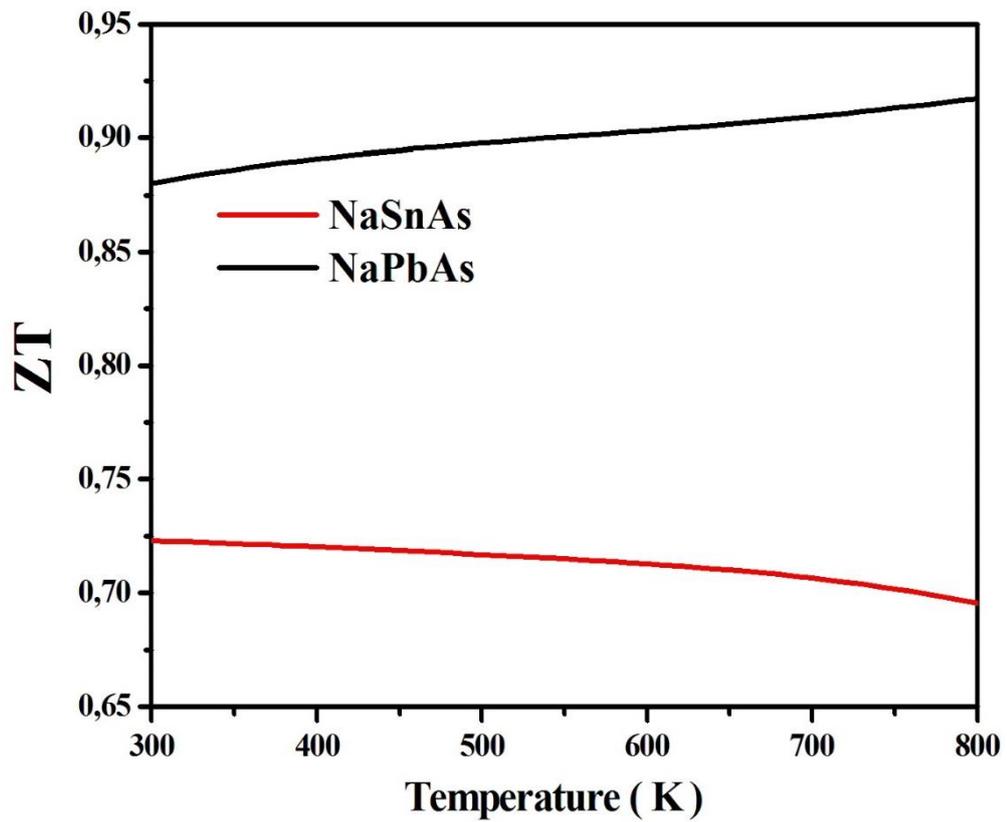


Figure VI.11 Evolution du facteur de mérite de NaSnAs et NaPbAs en fonction de la température.

CONCLUSION GENERALE

"Nous devons nous rappeler que ce que nous observons n'est pas la nature elle-même, mais la nature soumise à notre méthode de questionnement."

Werner Heisenberg

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales telles que la stabilité, la constante de réseau, ainsi que l'énergie totale d'équilibre ; les propriétés électroniques telles que la structure de bandes et la densité d'états des nouveaux matériaux semi-conducteurs A_2BS_4 ($A=Sc$ and Y ; $B= Cd$ and Zn) , les bi-Alkali AB_2Sb ($A= K, Cs$ et Rb ; $B= K$ et Na) et les Zintl $NaXAs$ ($X = Sn$ et Pb). Les propriétés thermoélectriques telles que le coefficient Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique et le facteur de mérite de ces matériaux ont également été abordées. Tous nos calculs sont basés sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). L'usage des ondes planes augmentées avec un potentiel total (FP-LAPW) et les effets d'échange et de corrélation quant à eux sont traités dans le cadre des deux approximations: l'Approximation Généralisée du Gradient (GGA-PBE) puis l'autre GGA-TB-mBJ de Tran et Blaha modifiée de Becke et Johnson.

A partir des calculs de l'énergie totale en fonction du volume, nous constatons que les paramètres de maille optimisés sont en bon accord avec les résultats expérimentaux pour les composés A_2BS_4 ($A = Sc$ et Y ; $B = Cd$ et Zn), les bi-Alkali AB_2Sb ($A= K, Cs$ et Rb ; $B= K$ et Na) et les Zintl $NaXAs$ ($X = Sn$ et Pb).

Notre étude a permis de fournir une description détaillée des propriétés structurales, électroniques et thermoélectrique.

Nos résultats indiquent clairement que :

La valeur du gap calculée en utilisant la DFT avec les approximations GGA est plus petite que la valeur expérimentale. Il est donc clair que l'approximation TB-mBJ a considérablement amélioré la valeur du gap. Le potentiel TB-mBJ a provoqué un déplacement des bandes qui a bien corrigé la largeur de la bande interdite accompagné que de légères différences dans la dispersion de certaines régions de la zone de Brillouin.

Le calcul de la densité d'état nous a permis de donner une explication détaillée de la contribution des différentes orbitales.

Les résultats obtenus des calculs du coefficient de Seebeck et des conductivités thermique et électriques en fonction de la température, nous permettent de proposer

l'utilisation de nos nouveaux matériaux semi-conducteurs A_2BS_4 ($A=Sc$ and Y ; $B= Cd$ and Zn) , Les bi-Alkali AB_2Sb ($A= K, Cs$ et Rb ; $B= K$ et Na) et Les Zintl $NaXAs$ ($X = Sn$ et Pb) dans la conversion thermoélectrique à haute température.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Chapitre I

- [1] F.J. DiSalvo, Science 285 (1999) 703-706.
- [2] K. Vandaele, S.J. Watzman, B. Flebus, A. Prakash, Y. Zheng, S.R. Boona, J.P. Heremans, Mater. Today Phys. 1 (2017) 39-49,
- [3] L.E. Bell, Science 321 (2008) 1457-1461.
- [4] T. J. Seebeck, Magnetic Polarization of metals and minerals, Abhand. Deut. Akad. Wiss, Berlin, (1822).
- [5] J. C. Peltier, Ann. Chem. 1834, LVI, 371.
- [6] A. F. Ioffe, Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling, Infosearch, London, (1957).
- [7] W. Thomson, Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 91, (1851).
- [8] D. M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, Boca Raton, FL, (1995).
- [9] E. Altenkirch, Phis. Z., 10, (1909) 560.
- [10] E. Altenkirch, Phis. Z., 12, (1911) 920.
- [11] H. J. Goldsmid, Thermoelectric Refrigeration, Plenum Press, New York, NY, (1964).
- [12] H. J. Goldsmid, R. W. Douglas, Br. J. Appl. Phys., 5, (1954) 386.
- [13] A. F. Ioffe, S. V. Airapetyants, A. V. Ioffe, N. V. Kolomoets, L. S. Stilbans, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 106, (1956) 931.
- [14] I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura, Phys. Rev. B, 56, (1997) R12685-12687.
- [15] K. Matsubara, in Twenty-first International Conference on Thermoelectrics, Proceedings, ICT'02, 418 (2002).
- [16] J. A. Paradiso, T. Starner, "Energy Scavenging for Mobile and Wireless Electronics," Pervasive Computing, IEEE, 4, (2005) 18-27.
- [17] M. Kishiet al "Micro-thermoelectric modules and their application to wristwatches as an energy source"; Proceedings 18th International conference on thermoelectrics. Baltimore 1999. IEEE Catalog N° 99TH8407 p301-307.

- [18] K.I. Uemura, private communication Dec 2001.
- [19] T. Douseki, Y. Yoshida, F. Utsunomiya, N. Itoh, and N. Hama, "A batteryless wireless system uses ambient heat with a reversible-power-source compatible CMOS/SOI DCDC converter," presented at Solid-State Circuits Conference, 2003. Digest of Technical Papers. ISSCC. 2003 IEEE International, 2003.
- [20] Onsager, L., Reciprocal relations in irreversible processes. II. *Physical Review*, 1931. 38(12): p. 2265.
- [21] G.A. Medvedkin, K. Hirose, T. Ishibashi, T. Nishi, V.G. Voevodin, K Sato, *J. Cryst. Growth*, 609 (2002) 236. [22] T. M. Tritt, M. A. Subramanian, *Mat. Res. Bull.*, 31, (2006)188.
- [23] G. S. Nolas, J. Sharp, H. J. Goldsmid, *Thermoelectrics, Basic principles and new materials developments*, Springer, New York, NY, (2001).
- [24] D. M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, Boca Raton, FL, (1995).
- [25] G. J. Snyder, T. S. Ursell, *Phys. Rev. Lett.*, 91, (2003) 148301.
- [26]. Liu, W. et al. Studies on the Bi₂T₃-Bi₂S₃-Bi₂S₃ system for mid-temperature thermoelectric energy conversion. *Energy Environ. Sci.* 6, 552–560 (2013).
- [27]. LaLonde, A. D. & Moran, P. D. Synthesis and Characterization of p-Type Pb_{0.5}Sn_{0.5}Te Thermoelectric Power Generation Elements by Mechanical Alloying. *Journal of Electronic Materials* 39, 8–14. issn : 1543-186X (2010).
- [28]. Fleurial, J. P. *Design and Discovery of Highly Efficient Thermoelectric Materials*. International Union of Materials Research Society, Florence, Italy (1998).
- [29]. Anno, H., Hokazono, M., Kawamura, M., Nagao, J. & Matsubara, K. Thermoelectric properties of Ba₈GaxGe_{46-x} clathrate compounds in *Thermoelectrics, 2002. Proceedings ICT '02. Twenty-First International Conference on (août 2002)*, 77–80.
- [30]. Brown, S. R., Kauzlarich, S. M., Gascoin, F. & Snyder, G. J. Yb₁₄MnSb₁₁ : New High Efficiency Thermoelectric Material for Power Generation. *Chemistry of Materials* 18, 1873–1877 (2006).
- [31]. Aixala, L. RENOTER Project. 3rd Thermoelectric Applications Workshop Baltimore (2012).
- [32] W.M.Yim and A. Amith, Bi-Sb alloys for magneto-thermoelectric and thermomagnetic cooling, *Solid-State Electron.* ,Vol. 15,N^o.10(1972),pp.1141.

- [33] O. Yamashita and S. Tomiyoshi, Effect of annealing on thermoelectric properties of bismuth telluride compounds, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 42 (2003), pp. 492
- [34] C.-W. Zhang and S.-S. Yan, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 232-108. [35] Z. H. Dughaish, Lead telluride as a thermoelectric material for thermoelectric power generation, *Physica B*, Vol. 322 (2002), pp. 205
- [36] B. Abeles, D. S. Beers, G. D Cody et coll., Thermal conductivity of Ge-Si alloys at high temperatures, *Physical Review*, Vol. 125 (1962), pp. 44.
- [37] Ioffe A.F. et al., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **106**, 931 (1956).
- [38] V.L. Shaposhnikov, A.V. Krivosheeva, V.E. Borisenko, *Phys. Rev. B* 85 (2012) 205201.
- [39] Ure R.W., Heikes R.R., *Thermoelectricity : Science and Engineering*, Interscience Publisher (1961).
- [40] Goldsmith H.J., Douglas R.W., *J. Appl. Phys.*, **5**, 386 (1954).
- [41] Goodman C.H.L., *J. Phys. Chem Solids*, **6**, 305 (1958).
- [42] Kittel C., *Introduction to solid state physics*, traduction parue chez Dunod, 5ème édition (1976).
- [43] Slack G.A., *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, 407 (1995).

Chapitre II

- [1] B. Mercey, D. Chippaux, A. Deschanvres, *Materials Research Bulletin* Vol 12(1977) 619 [2] Tritt T.M., *Semiconductors and Semimetals: Recent Trends in Thermoelectric Materials Research*, Vol. 70, Academic Press (2001).
- [3] Rowe D.M., *Thermoelectrics Handbook, Macro to Nano*, CRC Press (2006).
- [4] Wood C., *Rep. Prog. Phys.*, 51, 459 (1988).
- [5] Tritt T.M., Mahan G., Lyon H.B., Kanatzidis M.G., *Thermoelectric Materials - New Directions & Approaches* (1997).
- [6] Nolas G.S., Poon J., Kanatzidis M., *MRS Bulletin*, 31, 199 (2006).
- [7] Dauscher A. et al., *Recent Res. Devel. Mat. Sci.* 3, 181 (2002).
- [8] Snyder G.S., Toberer E.S., *Nature Materials*, 7, 105 (2008).

- [9] A.A. Vaipolin, Sov. Phys. Solid State 15 (1973) 965. [10] Hicks L.D., Dresselhaus M.S., Phys. Rev. B., 47, 12727 (1993).
- [11] Hicks L.D., Dresselhaus M.S., Phys. Rev. B., 47, 16631 (1993).
- [12] Harman T.C., Spears D.L., Walsh M.P., J. Electron. Mater., 28 (1999).
- [13] F. Boukabrine a,b, F. Chiker Ab initio calculation of ZnSiAs₂ and CdSiAs₂ semiconductor compounds. Physica B 406 (2011) 169-176 .
- [14] Ouahrani Tarik. Thèse de doctorat Université Abou Bakr Belkaid – Tlemcen (2011).
- [15] Sun X., Cronin S.B., Liu J., Wang K.L., Koga T., Dresselhaus M.S., Chen G., Proceeding of the 18th International Conference on Thermoelectrics, Baltimore, USA, 652 (1999).
- [16] Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., O'Quinn B., J. Appl. Phys., 75, 1104 (1999).
- [17] Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., O'Quinn B., Nature, 413, 597 (2001).
- [18] Dresselhaus M.S., Chen G., Tang M.Y., Yang R., Lee H., Wang D., Ren Z., Fleurial J.P., Adv. Mater., 19, 1043 (2007).
- [19] Poudel B., Hao Q., Ma Y., Lan Y., Minnich A., Yu B., Yan X., Wang D., Muto A., Vashaee D., Chen X., Liu J., Dresselhaus M.S., Chen G., Ren Z., Science, 320, 634 (2008).
- [20] Ohtaki M., Tsubota T., Eguchi K., Arai H., J. Appl. Phys., 79, 1816 (1996).
- [21] Terasaki I., Sasago Y., Uchinokura K., Phys. Rev. B, 56, R12685 (1997).
- [22] Takahata K., Iguchi Y., Tanaka D., Itoh T., Terasaki I., Phys. Rev B, 61, 19, 12551 (2000).
- [23] Fujita K., Mochida T., Nakamura K., Jpn. J. Appl. Phys., 40, 1, 4644 (2001).
- [24] Masset., Michel C., Maignan A., Hervieu M., Toulemonde O., Studer F., Raveau B., Hejtmanek J., Phys. Rev. B, 62, 166 (2000).
- [25] Hébert S., Flahaut D., Pelloquin D., Martin C., Maignan A., Proceeding of the 22nd International Conference on Thermoelectrics, La Grande Motte, France, 161 (2003).
- [26] Terasaki I., Murayama N., Research Signpost, Trivandrum, India (2002).

- [27] Bobroff J., Hébert S., Lang G., Mendels P., Pelloquin D., Maignan A., Phys. Rev. B, 76,100407R (2007).
- [28] Sugiyama J., Brewer J.H., Ansaldo E.J., Itahara H., Tani T., Mikami M., Mori Y., Sasaki T., Hébert S., Maignan A., Phys. Rev. Lett., 92, 017602 (2004).
- [29] Prevel M., Doctorat de l'Université de Caen, soutenu le 26 octobre 2007.
- [30] Hohl H., Ramirez A.P., Goldmann C., Ernst G., Wölfing B., Bucher E., J. Phys. : Cond.Mat., 11, 1697 (1999).
- [31] Uher C., Yang J., Hu S., Morelli D.T., Meisner G.P., Phys. Rev. B, 59, 8615 (1999).
- [32] Shen Q., Chen L., Goto T., Hirai T., Appl. Phys. Lett., 79, 4165 (2001).
- [33] Shutoh N., Sakurada S., J. Alloy Compd, 389, 204 (2005).
- [34]. Bérardan, D. Etude de skutterudites de terres-rares (R) et de métaux d (M) du type RM₄Sb₁₂ : de nouveaux matériaux thermoélectriques pour la génération d'électricité Thèse (Université Paris XII Val de Marne, juillet 2004)
- [35]. GODART, C. Matériaux à effets thermoélectriques. Techniques de l'ingénieur Matériaux actifs et intelligents (2016).
- [36] Sales B.C., Mandrus D., Williams R.K., Science, 272, 1325 (1996).
- [37] Fleurial J.P., Borshchovsky A., Caillat T., Morelli D.T., Meisner G.P., Proceedings of the 15th International Conference on Thermoelectrics, Pasadena, USA, 91 (1996).
- [38] Dyck J.S., Chen W., Uher C., Chen L., Tang X., Hirai T., J. Appl. Phys., 91, 3698 (2002).
- [39] Puyet M., Dauscher A., Lenoir B., Dehmas M., Stiewe C., Müller E., Hejtmanek J., J. Appl. Phys., 97, 083712 (2005).
- [40] Pei Y.Z., Bai S.Q., Zhao X.Y., Zhang W., Chen L.D., Solid State Sci., 10, 1422 (2008).
- [41] Nolas G.S., Kaeser M., Littleton IV R.T., Tritt T.M., Appl. Phys. Lett., 77, 1855 (2000).
- [42] Pei Y.Z., Chen L.D., Zhang W., Shi X., Bai S.Q., Zhao X.Y., Mei G., Li X.Y., Appl. Phys. Lett., 89, 221107 (2006).
- [43] G.A. Slack, V.G. Tsoukala, Some properties of semiconducting IrSb₃, J. Appl. Phys. 76 (1994) 1665-1671.

- [44] B.C. Sales, D. Mandrus, R.K. William, Filled skutterudite antimony: a new class of thermoelectric materials, *Science* 272 (1996) 1325-1328.
- [45] G.S. Nolas, J.L. Cohn, G.A. Slack, S.B. Schujman, Semiconducting Geclathrates: promising candidates for thermoelectric applications, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 178-180.
- [46] 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.
- [47] Kauzlarich S.M., Brown S.R., Snyder G.J., *Dalton Transactions*, 2099 (2007).
- [48] Brown S. R., Kauzlarich S.M., Gascoin F., Snyder G.J., *Chem. Mater.*, 18, 1873 (2006).
- [49] Narain S. *Phys. Stat. Solidi (b)*. 1994, 182, 273. [50] Neumann *Cryst H. Res. Technol.* 1983, 18, 665.
- [51] Toberer E.S., Cox C.A., Brown S. R., Ikeda T., Kauzlarich S.M., Snyder G.J., *Appl. Phys. Lett.*, 93, 062110 (2008).
- [52] Cordier G., Schäfer H., Stelter M., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 519, 183 (1984).
- [53] Fisher I. R., Wiener T. A., Bud'ko S. L., Canfield P. C., Chan J.Y., Kauzlarich S. M., *Phys. Rev. B*, 59, 13829 (1999).
- [54] Reddy R. R., Nazeer Ahammed Y., Rama Gopal K. and Raghuram D. V. *Indian J. Pure Appl. Phys.* 1999, 37, 25.
- [55] Chan J. Y., Olmstead M. M., Kauzlarich S. M., Webb D. J., *Chem. Mater.*, 10, 3583 (1998).
- [56] Neumann *Cryst H. Res. Technol.* (1987), 22, 271; *ibid.* 1988, 23, 97; *ibid.* 1988, 23, 531.
- [57] Holm A. P., Kauzlarich S. M., Morton S. A., Waddill G. D., Pickett W. E., Tobin J. G. J., *Am. Chem. Soc.*, 124, 9894 (2002).
- [58] Fisher I.R., Wiener T. A., Bud'ko S. L., Canfield P. C., Chan J. Y., Kauzlarich S. M., *Phys. Rev. B*, 59, 13829 (1999).
- [59] Chan J.Y., Olmstead M.M., Kauzlarich S.M., Webb D. J., *Chem. Mater.*, 10, 3583 (1998).

- [60] Rehr A., Kuromoto T. Y., Kauzlarich S. M., Delcastillo J., Webb D. J., *Chem.Mater.*, 6, 93 (1994).
- [61] Sanchez-Portal D., Martin R. M., Kauzlarich S. M., Pickett W. E., *Phys. Rev. B*, 65, 144414 (2002).
- [62] Mikkelsen J. C. and Kildas H. J. *Appl. Phys.* (1978), 49, 271; *ibid.* (1988), 23, 97; *ibid.* (1988), 23, 531.
- [63] Sales B.C., Khalifah P., Enck T.P., Nagler E.J., Sykora R.E., Jin R., Mandrus D., *Phys.Rev. B*, 72, 205207 (2005).
- [64] Sales B.C., Jin R., Mandrus D., Khalifah P., *Phys. Rev. B*, 73, 224435 (2006).
- [65] P. Garcia Casado and I. Rasines, *J. Solid State Chem.* 52 (1984) 187.
- [66] J. Wittlinger, S. Werner, H. Schulz. *Acta. Crystallogr. Sect. B. Struct. Sci*, 54 (1998) 714.
- [67] K.Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M Hirano, H. Hosono. *Science*, 300 (5623) (2003) 1269.
- [68] B.Tan, E. Toman, Y. G. Li, Y.Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc*, 129 (14) (2007) 4162.
- [69] A. Rong, X.P. Gao, G. R. Li, T. Y. Yan, H. Y. Zhu, J. Q. Qu, D. Y. Song, *J. Phys. Chem. B*, 110 (30) (2006) 14754.
- [70] T. Minami, *MRS Bull*, 25 (2000) 38.
- [71] D. Segev, S.H. Wei, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 12529.
- [72] L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 12727-12731.
- [73] J.P. Heremans, M.S. Dresselhaus, L.E. Bell, D.T. Morelli, When thermoelectrics reached the nanoscale, *Nat. Nanotechnol.* 8 (2013) 471-473.
- [74] Gramire E., *Integrated Optics*, T Tanic, New York: Springer (1975).
- [75] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit, *Nature* 413 (2001) 597-602.
- [76] S.M. Lee, D.G. Cahill, R. Venkatasubramanian, Thermal conductivity of Si-Gesuperlattices, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 2957-2959.

- [77] H. Lin, S.E. Bozin, S.J.L. Billinge, E. Quarez, M.G. Kanatzidis, Nanoscale clusters in the high performance thermoelectric $\text{AgPb}_{1-x}\text{SbTe}_{1+x}$, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 174113-174117.
- [78] M. Zhou, J.F. Li, T. Kita, Nanostructured $\text{AgPb}_{1-x}\text{SbTe}_{1+x}$ system bulk materials with enhanced thermoelectric performance, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 4527-4532.
- [79] M.G. Kanatzidis, Nanostructured thermoelectrics: the new paradigm? *Chem. Mater.* 22 (2010) 648-659.
- [80] J.Q. He, M.G. Kanatzidis, V.P. Dravid, High performance bulk via a panoscopic approach, *Mater. Today* 16 (2013) 166-167.
- [81] T. Tokiai, 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 (1996) 837-843.
- [82] A. Sugiyama, K. Kobayashi, K. Ozaki, T. Nishio, A. Matsumoto, Preparation of functionally graded $\text{Mg}_2\text{Si-FeSi}_2$ thermoelectric material by mechanical alloying-pulsed current sintering process, *J. Jap. Inst. Met.* 62 (1998) 1082-1087.
- [83] H.T. Kim, K.Y. Sun, C.H. Lee, Preparation of b-FeSi_2 thermoelectric materials by MA/SPS process-formation of b-FeSi_2 phase, *Kor. J. Mater. Res.* 12 (2002) 176-181.
- [84] K.G. Liu, J.X. Zhang, Q.M. Lu, L. Zhang, M.L. Zhou, Preparation of nanocrystalline CoSb_3 bulk thermoelectric material by MA-SPS, *Rare Met. Mater. Eng.* 33 (2004) 329-332.
- [85] J.F. Li, J. Liu, Effect of nano-SiC dispersion on thermoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{Tl-3}$ polycrystals, *Phys. Status Solidi A* 203 (2006) 3768-3773.
- [86] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y.C. Lan, M. Austin, B. Yu, X. Yan, D.Z. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X.Y. Chen, J.M. Liu, M.S. Dresselhaus, G. Chen, Z.F. Ren, Highperformance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys, *Science* 320 (2008) 634-638
- [87] 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, *NanoLett.* 8 (2008) 4670-4674.
- [88] 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 (2009), 86-70.
- [89] H.L. Ni, X.B. Zhao, T.J. Zhu, X.H. Ji, J.P. Tu, Synthesis and thermoelectric properties of $\text{Bi}_2\text{Tl-3}$ based nanocomposite, *J. Alloys Compd.* 397 (2005) 317-321.

- [90] W.S. Liu, X. Yan, G. Chen, Z.F. Ren, Recent advances in thermoelectric nanocomposites, *Nano Energy* 1 (2012) 42-56. [3] W.S. Liu, X. Yan, G. Chen, Z.F. Ren, Recent advances in thermoelectric nanocomposites, *Nano Energy* 1 (2012) 42-56.
- [91] 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 (2014) 3525-3532.
- [92] 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 (2016) 10892-10898.
- [93] 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 (2017) 1605884-1605909
- [94] M.G. Kanatzidis, Nanostructured thermoelectrics: the new paradigm? *Chem. Mater.* 22 (2010) 648-659.
- [95] J.Q. He, M.G. Kanatzidis, V.P. Dravid, High performance bulk via a panoscopic approach, *Mater. Today* 16 (2013) 166-167.
- [96] B.C. Sales, D. Mandrus, R.K. William, Filled skutterudite antimony: a new class of thermoelectric materials, *Science* 272 (1996) 1325-1328.
- [97] K.F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J.S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E.K. Polychoniadis, M.G. Kanatzidis, Cubic AgPbmSb₂pm: bulk thermoelectric materials with high figure of merit, *Science* 303 (2004) 818-821.
- [98] D.W. Rowe, *CRC Hand Book of Thermoelectrics*, CRC Press, Boca Raton, 1995.
- [99] S.W. Angrist, *Direct Energy Conversion*, Allyn and Bacon, Boston, 1976.
- [100] W. Liu et al. / *Materials Today Physics* 1 (2017) 50-60
- [101] 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, *NanoLett.* 12 (2012) 2833-2838
- [102] X.K. Hu, P. Jood, M. Ohta, M. Kunii, K. Nagase, H. Nishiate, M.G. Kanatzidis, A. Yamamoto, Power generation from nanostructured PbTe based thermoelectrics: comprehensive development from materials to modules, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 517-529.
- [103] 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 (2017) 956-963.

[104] 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 (2014) 3942-3948.

[105] 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 (2017) 317-321.

[106] 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 (2016) 19-26.

Chapitre III

[1] W.TIDJEDIT, Propriétés structurales, électroniques, magnéto-optiques et stabilité structurale des semi-métaux magnétiques, Université de Tlemcen, (2012).

[2] S.NAOUI, ETUDE AB-INITIO DES PROPRIETES STRUCTURALES ET ELECTRONIQUES DES COMPOSES NaZnX ($X=\text{P, As, Sb}$), Université de Batna, (2012).

[3] F.SAIL, Propriétés électroniques et optiques des semi-conducteurs chalcopyrites photovoltaïques de type CuInX_2 ($X=\text{S, Se, Te}$) : Etude « ab-initio », Université de Tlemcen, (2010).

[4] A.ROUABHIA, Etude ab initio des propriétés structurales et magnétiques des antipérovskites Fe_3MC ($M=\text{Zn, Al, Ga, et Sn}$), Université d'Oran, (2010).

[5] F.SOLTANI, Investigation théorique des propriétés structurales et électroniques des systèmes binaires CeX, LaX, EuX ($X=\text{S, Se, Te}$), Université de Batna, (2012).

[6] D.R. Hartree. *Proc. Cambridge. Philos. Soc.*, 24, (1928).

[7] V.A. Fock, *Z. Phys.*, pp 15, 1930.

[8] E.P. Wigner. *Trans. Faraday Soc*, pp 34, (1938).

[9] J.C. Slater. *Phys. Rev.* pp 81, (1951).

[10] D.TRARI, Propriétés Electroniques du YVO_3 , CaCO_3 , Et leur Composé $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{VO}_3$, Université de Tlemcen, (2010).

[11] S.Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step by step introduction, 6 August (2004).

- [12] H. benziane, The magnetique properties in transition metal-doped chalcopyrite semi-conductors, Université de Djilali Liabes, (2015).
- [13] H.BENZAGHOU, Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques des semi-conducteurs chalcopyrites CuGaX₂ (X=S, Se), Université de Tlemcen, (2012).
- [14] E.P. Wigner. Trans. Faraday Soc., 34,678, (1938).
- [15] S.H. Vosko, L. Wilk and M. Nussair. Can. J. Phys. 58,1200 (1980).
- [16] J.P. Perdew and A. Zunger. Phys. Rev. B 23, 5048 , (1981).
- [17] D.M. Ceperley and B.J. Alder. Phys. Rev. Lett. 45, 566, (1980).
- [18] U. von Barth and L. Hedin. J. Phys. C 5, (1976).
- [19] O. Gunnarson and B.I. Lundqvist. Phys. Rev. B 13,4274,(1976).
- [20] J. P. Perdew and Y. Wang. Phys. Rev. B 45,13244 (1993).
- [21] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof.Phys. Rev. Lett. 77,3865,(1996).
- [22] A. D. Becke.J. Chem. Phys 98,5648, (1993).
- [23] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr.Phys. Rev. B 37,785, (1988).
- [24] A. D. Becke, E. R. Johnson, Exchange-hole Dipole Moment and the Dispersion Interaction: High-Order Dispersion Coefficients, J. Chem. Phys. 124, 014104, (2006).
- [25] F. Tran and P. Blaha: Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential, Phys. Rev. Lett. 102, 226401, 2009).
- [26] F. Tran *et al*: Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential J. *Phys.: Condens. Matter* 19 196208, (2007).
- [27] [J. Heyd](#) et al. Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional J. Chem. Phys. 123, 174101, (2005).
- [28] J. Paier, et al. Screened hybrid density functionals applied to solids; J. Chem. Phys. 124, 154709, (2006).
- [29] J. Paier, et al. Accurate treatment of solids with the HSE screened hybrid; *Physica Status Solidi (b)* 248; 761–1019, (2011).

- [30] V. Faleev et al. All-Electron Self-Consistent GW Approximation: Application to Si, MnO, and NiO Phys. Rev. Lett. 93, 126406, (2004).
- [31] Aulbur WG, Jonsson L, Wilkins JW: Quasiparticle calculations in solids, Solid State Physics 54, 1-218, (2000).
- [32] Becke A D and Roussel M R, Phys. Rev. A 39, 3761 (1989).
- [33] M. Shishkin, et al. Accurate Quasiparticle Spectra from Self-Consistent GW Calculations with Vertex Corrections; Phys. Rev. Lett. 99, 246403, (2007).
- [34] Krukau et al. Hybrid functionals with local range separation; J. Chem. Phys. 129, 124103, (2008).
- [35] J.P. Bevington, Lattice locations and diffusion in intermetallic compounds explored through Pac measurements and DFT calculations, (2011).
- [36] X. Rocquefelte, Relativistic effects and Non-collinear magnetism (WIEN2k /WIENncn), 18th WIEN2k Workshop, USA, (2011).
- [37] K. Schwarz, Density functional theory (DFT) and the concepts of the augmented plane-wave plus local orbital (L) APW+lo method, Institute for Material Chemistry, (2010).

Chapitre IV

- [1] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865, 1996.
- [2] F. Tran, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226401, 2009.
- [3] J.H. Jang et al, Substitutional solution of silicon in cementite: A first-principles study, 2009.
- [4] C. Ambrosch-Draxl and J.O. Sofo, Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented plane wave method, 2008.
- [5] J.H. Jang et al, Substitutional solution of silicon in cementite: A first-principles study, 2009.
- [6] A. Rachel, S.G. Ebbinghaus, M. G'ungerich, P.J. Klar, J. Hanss, A. Weidenkaff, A. Reller, Therm.chim Acta 438, pp 134–143, 2005.
- [7] S. Reil, H.-J. Stork, H. Haeseler, Journal of alloys and compounds 334 (2002) 92-96.

- [8] A. Tomas, M. Guittard, J. Flahaut, M. Guymont, R. Portier, D. Gratias, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* 42 (1986) 364-371.
- [9] R. Tressler, F. Hummel, V. Stubican, *Journal of the American Ceramic Society* 51 (1968) 648-651.
- [10] C. Ambrosch-Draxl and J.O.Sofa, *Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented plane wave method*, 2008.
- [11] P. Dufek, P. Blaha, and K. Schwarz, "Applications of Engel and Vosko's generalized gradient approximation in solids," *Physical Review B*, vol. 50, p. 7279, 1994..
- [12] E. Engel and S. H. Vosko, "Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations," *Physical Review B*, vol. 47, p. 13164, 1993.
- [13] C.Ambrosch-Draxl, *Optical properties of solids*, University Leoben, Austria.
- [14] J. P. Perdew and Zunger, *Phys. Rev. B* 23. 5048, 1981.
- [15] X. Zhang, L.-D. Zhao, *Journal of Materiomics* 1 (2015) 92{105.
- [16] D. M. Ceperley and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566,1980.
- [17] C. Hernandez-Garcia, P. G. O Shea, and M. L. Stutzman, *Electron sources for accelerators*, *Phys. Today* 61, 44 (2008).
- [18] D. Dowell, I. Bazarov, B. Dunham, K. Harkay, C. Hernandez-Garcia, R. Legg, H. Padmore, T. Rao, J. Smedley, and W. Wan, *Cathode r&d for future light sources*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 622, 685 (2010).
- [19] W. McCarroll, *Phases in the photoelectric sodium potassium-antimony system*, *J. Phys. Chem. Solids* 16, 30 (1960).
- [20] L. Cultrera, H. Lee, and I. Bazarov, *Alkali antimonides photocathodes growth using pure metals evaporation from e_usion cells*, *J. Vac. Sci. Technol. B* 34, 011202 (2016).
- [21] Kalarasse L, Bennecer B and Kalarasse F 2010 *J. Phys. Chem. Solids* 71 314.
- [22] Murtaza G, UllahM, Ullah N, Rani M, Muzammil M, Khenata R, Ramay S M and Khan U 2016 *Bull. Mater. Sci.* 39 1581.
- [23] Ettema A and de Groot R 2002 *Phys. Rev. B* 66 115102

- [24] A. Ettema and R. de Groot, Electronic structure of Na_3Sb and Na_2KSb , *Phys. Rev. B* 61, 10035 (2000).
- [25] R. Nesper, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1991, 30, 789.
- [26] H. Schäfer, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1985, 15, 1.
- [27] R. Nesper, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2014, 640, 2639.
- [28] S. C. Sevov, *Zintl Phases*, John Wiley & Sons Ltd, 2002, ch. 6, p. 113.
- [29] W. Klemm, *Trab. Reun. Int. React. Solidos*, 3rd, 1957, 2, 447.
- [30] W. Klemm, *Proc. Chem. Soc., London*, 1959, 329–364, DOI: 10.1039/PS9580000329.
- [31] See Supplemental Material at <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevB.95.165201> for the PXRD pattern of NaSnAs in Fig. S1, Rietveld refinement parameters for NaSnAs and NaSnP in Table S1, EDX results of NaSnAs and NaSnP in Table S2, PXRD pattern of NaSn_2As_2 in Fig. S2, and resistivities at low temperature, electronic band structure, electronic state densities.
- [32] L. Peng, Y. Yuan, G. Li, X. Yang, J. Xian, C. Yi, Y. Shi and Y. Fu, *Nat. Commun.*, 2017, 8, 659.