

Université MUSTAPHA Stambouli  
Mascara



جامعة مصطفى إسمطبولي  
معسكر

*Faculté des Science Exacte*

*Département de Physique*

*Laboratoire de Physique Quantique et de Modélisation Mathématique de la matière (LPQ3M)*

## THESE de DOCTORAT de 3<sup>ème</sup> cycle

Spécialité : Physique

Option : Matériaux pour les énergies nouvelles

*Contribution à l'étude des propriétés structurales,  
électroniques et thermoélectriques des alliages  $Mg_2X$  ( $X=Si,$   
 $Sn, Ge$ )*

*Présentée par : El Goutni Mohamed El Amine*

*Le : 13/07/2023*

*Devant le jury :*

<i>Président</i>	<i>Mr. BALTACH El Hadj</i>	Professeur	<i>Université M. S. de Mascara</i>
<i>Examineur</i>	<i>Mr. KHENATA Rabah</i>	Professeur	<i>Université M. S. de Mascara</i>
<i>Examineur</i>	<i>Mr. AMRANI Bouhalouane</i>	Professeur	<i>Université de Oran I</i>
<i>Examineur</i>	<i>Mr. BAKHTI Benaoumeur</i>	MCA	<i>Université M. S. de Mascara</i>
<i>Encadreur</i>	<i>Mr. ABOURA Halim</i>	MCA	<i>Université M. S. de Mascara</i>
<i>Co- Encadreur</i>	<i>Mr. BENMESSABIH Tounsi</i>	MCB	<i>Université M. S. de Mascara</i>

Année Universitaire : 2022-2023

## Résumé

**Résumé :** Les composés à base de  $Mg_2X$  ( $X = Si, Sn$  et  $Ge$ ) ont attiré une grande attention en raison de leurs nombreux avantages dans les applications thermoélectriques. En particulier, à ce jour, les alliages ternaires à base de  $Mg_2X$  ont été reconnus comme les systèmes thermoélectriques les plus explorés, car ces composés présentent d'excellentes propriétés TE.

En utilisant les méthodes des premiers principes, nous avons accompli l'alliage mutuel des composés  $Mg_2X$  ( $Si, Sn$ ) afin de développer leur efficacité dans l'élargissement de la gamme des applications TE. Les propriétés électriques, structurelles et thermoélectriques de  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  ont été étudiées. Avec l'augmentation de la teneur en Sn dans les composés de  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ , nos calculs révèlent une augmentation linéaire de la constante de réseau  $a$  et une diminution du module apparent. En outre, cette augmentation de la teneur en Sn conduit également une diminution des valeurs de gap énergétique. De plus, en prenant en compte l'impact de la concentration en porteurs sur les propriétés TE nous pouvons affirmer que les alliages  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  de type n révèlent un comportement TE plus élevé résultant de la grande masse effective  $m^*$  (en termes de masse électronique  $m_0$ ) et d'un DOS plus élevé au niveau de Fermi. En particulier, la valeur suprême de  $ZT$  est d'environ 1.4 pour le  $Mg_2Si_{0.375}Sn_{0.625}$  de type n à 700 K avec  $n = 4 \times 10^{20} cm^{-3}$ , où la combinaison d'un facteur de puissance élevé et de faibles valeurs de conductivité thermique permet d'obtenir un comportement TE plus élevé. Ces résultats suggèrent que les alliages  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  pourraient être considérés comme des matériaux TE exceptionnels pour une utilisation pratique en raison de leurs bonnes performances TE.

### Mots-clés:

Calcul de premier principe FP-APW+lo,  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ , propriétés structurelles, propriétés électroniques, propriétés thermoélectriques.

# *Abstract*

**Abstract:**  $Mg_2X$  ( $X = Si, Sn, \text{ and } Ge$ ) based compounds have attracted great attention due to their numerous advantages in thermoelectric (TE) applications. In particular, to date, ternary  $Mg_2X$  based alloys have been recognized the most extensively explored thermoelectric systems, because these compounds exhibit excellent TE properties. Using the first-principles methods, we accomplished mutual alloying of  $Mg_2X$  (Si, Sn) compounds in order to develop their efficiency in expanding the range of TE applications. The electrical, structural, and thermoelectric properties of  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  were studied. With increasing Sn content in  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  compounds, our calculations reveal a linear increase of the unit-cell constant and a decrease of the bulk modulus. Besides, this Sn content increase also leads to a decrease in the energy gap values. Moreover, taking into account the carrier concentration impact on the TE properties, we can state that the n-type  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  alloys reveal higher TE behavior resulting from the large effective mass  $m^*$  (in terms of electron mass  $m_0$ ) and higher DOS at the Fermi level. In particular, the supreme ZT value is about 1.47 for n-type  $Mg_2Si_{0.375}Sn_{0.625}$  at 700 K with  $n = 4 \times 10^{20} cm^{-3}$ , where the combination of elevated power factor and small thermal conductivity values play a key role. The supreme value of ZT is 0.9 for p-type  $Mg_2Si$  at 700 K. These results suggest that  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  alloys could be considered exceptional TE materials for practical use due to their fair TE performance.

**Keywords:** First-principles calculations,  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ , electronic structure, thermoelectric transport properties.

# Remerciements

*Une thèse, bien entendu, c'est un travail qui nécessite un long souffle, un défi que l'on se donne à soi-même. Mais c'est surtout une formidable histoire de relations, de rencontres et d'amitié avec des personnes passionnées dans leurs projets et dans leurs spécialités. Cette période de doctorat aura été probablement l'un des plus beaux chapitres de ma vie.*

*J'aimerais tout d'abord remercier **Mr. ABOURA Halim**, Maitre de conférences à U. Mascara pour avoir dirigé mes travaux de recherche. Je le remercie également pour la confiance qu'il m'a témoignée tout au long de ces années de thèse et pour tous ses conseils et remarques constructives.*

*J'adresse aussi de chaleureux remerciements à mon co-encadrant de thèse **Mr. BENMESSABIH Tounsi**, Maitre de conférences à U. Mascara, pour ses conseils avisés et son écoute qui ont été prépondérants pour la bonne réussite de ce travail.*

*Je remercie **Mr. KHENATA Rabah**, Professeur à Université Mustapha Stambouli-Mascara et directeur du laboratoire LPQ3M pour avoir accepté de m'accueillir dans son laboratoire et d'avoir accepté de juger et d'examiner ce travail.*

*Je remercie vivement **Mr. BALTACH El Hadj**, Professeur à Université Mustapha Stambouli- Mascara d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse.*

*J'exprime toute ma profonde reconnaissance aux membres du jury : **Mr. AMRANI Bouhalouane** Professeur à l'Université de Oran1, **Docteur BAKHTI Benaoumeur** de l'Université Mustapha Stambouli- Mascara d'avoir accepté de juger et d'examiner ce travail.*

*Je voudrais remercier aussi mes chères amies **Dr. Batouche mohamed**, **Dr.Saddik Taieb**, **Mr.Readh mouacher** , **Dr.Remil Abdelrahman**, **Mr.Hemidi Djamel**, **Mr.Hichour madani**, **Mr.Bettir Kaddour**, **Mr.Rezini Bilal**.*

*Afin de ne pas oublier personne, je remercie tous ceux et celles qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse.*

∞ El Goutni Mohamed el Amine ∞

# TABLE DES MATIÈRES

Résumé .....	i
Remerciements .....	iii
Table des Matières.....	iv
Liste des Tableaux.....	vii
Liste des Figures.....	ix
Liste des abréviations.....	x
<b>Introduction Générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : Généralités sur la thermoélectricité</b>	
I.1. Introduction.....	5
I.2. Effets thermoélectriques.....	5
I.2.1.Effet Seebeck.....	5
I.2.2.Effet Peltier.....	6
I.2.3.L'effet Thomson.....	7
I.3. Conversion d'énergie par effet thermoélectrique.....	7
I.3.1. Génération de puissance.....	8
I.3.2. Refroidissement .....	10
I.4. Matériaux thermoélectriques : état de l'art et nouvelles tendances.....	11
I.4.1. Généralités sur les propriétés thermoélectriques des matériaux.....	11
I.4.2. Matériaux thermoélectriques conventionnels.....	12
I.4.3. Voies de recherche actuelle.....	14
I.5. Matériaux thermoélectriques $Mg_2X$ et leurs solutions solides.....	18
I.5.1. Composés $Mg_2X$ .....	18
I.5.2. Solutions solides $Mg_2Si - Mg_2Sn - Mg_2Ge$ .....	20
I.6. Conclusion.....	23
I.7. Références.....	24

## ***Chapitre II : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)***

II.1 Introduction.....	29
II. 2 Approximation de Born-Oppenheimer.....	30
II.3 Les approximations de Hartree et Hartree-Fock (HF).....	33
II.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	36
II.4.1 Manuel historique sur l'évolution de la théorie DFT.....	37
II.4.2 Principe de la théorie.....	37
II.4.3 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	38
II.4.4 L'équation de Kohn – Sham.....	40
II.4.5 Solution de l'équation Kohn – Sham.....	44
II.4.6 Les différents types d'approximation de la $E_{xc}[\rho]$ .....	46
II.4.6.1 Approximation de la densité locale (LDA).....	46
II.4.6.2 Approximation de la densité locale de spin (LSDA).....	46
II.4.6.3 Approximation du gradient généralisé GGA.....	47
II.4.6.4 Approximation EV-GGA.....	48
II.4.6.5 Approximation de Becke et Johnson modifiée (mBJ).....	48
II.4.7 L'auto-cohérence dans les calculs.....	49
II.5 Conclusion.....	52
II.6 Références.....	53

## ***Chapitre III : Méthodes de calcul***

III.1 Introduction.....	56
III.2 La méthode des ondes planes (APW).....	56
III.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW).....	59
III.4 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	61
III.4.1 Choix de $E_1$ et $R_0$ .....	61
III.4.2 Constructions des fonctions radiales.....	62
III.4.3 Résolution de l'équation de Poisson.....	62

III.5 La méthode LAPW+LO.....	63
III.6 La méthode APW+lo.....	64
III.7 Le code WIEN2K.....	64
III.8 Conclusion.....	68
III.9 Références.....	69

***Chapitre IV: Résultats et discussions***

***Partie I : Propriétés structurales et électroniques des composés binaires  $Mg_2Si$ ,  $Mg_2Ge$ ,  $Mg_2Sn$***

IV.1 Introduction.....	71
IV.2 Détails de calcul.....	72
IV.3 Propriétés structurales .....	73
IV.4 Propriétés électroniques.....	76
IV.4.1 Structures de bandes.....	76
IV.4.2 Densités d'états (DOS).....	80
IV.5. Propriétés mécaniques .....	82
IV.5.1. Coefficients élastiques.....	82

***Partie II : Propriétés structurales, électroniques et thermoélectrique des solutions solides  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$***

IV.5. Solutions solides $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ .....	88
IV.5.1. Alliage.....	88
IV.5.2. Classification des alliages.....	88
IV.5.3. Propriétés structurales.....	88
IV.5.4. Propriétés électroniques.....	93
IV.6. Propriétés thermoélectriques.....	98
IV.6.1. Optimisation de valeur de facteur de mérite ZT.....	105
IV.7. Conclusion.....	108

IV.8. Références .....	109
<i>Conclusion Générale</i> .....	114

# LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Page
I.1	Propriétés physico-chimiques de composés $Mg_2X$	19
I.2	Paramètres de la structure de bandes des composés $Mg_2X$	20
II.1	Comparaison entre les deux méthodes HF et DFT.	36
IV.1	Configurations électroniques des éléments : Mg, Si, et Sn	73
IV.2	Valeurs des calculs en utilisant GGA-PBE des paramètres de réseau d'équilibre $a$ (Å), module de compressibilité $B$ (GPa) et sa dérivée ( $B'$ ) du $Mg_2X$ ( $X= Si, Sn$ ). Comparées à d'autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles.	76
IV.3	Valeurs du gap fondamental ( $E_g$ ) obtenues à partir de la structure de bande du $Mg_2X$ ( $X= Si, Ge$ et $Sn$ ) en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBj -GGA-PBE.	80
IV.4	Module de compressibilité $B$ et les Constantes élastiques $C_{ij}$ (GPa) calculés comparées avec d'autres résultats.	83
IV.5	Les modules de Young $E$ (GPa) et de cisaillement $G$ (GPa), le facteur d'anisotropie $A$ , le coefficient de Poisson $\nu$ et le rapport $B/G$	85
IV.6	Valeurs des paramètres de réseau $a$ , module de compressibilité $B$ et sa première dérivée $B'$ du $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$	91
IV.7	Le paramètre de maille $a$ et le module de compressibilité $B$ calculer par la loi de Végard.	91
IV.8	Valeurs du gap ( $E_g$ ) des alliages $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBj -GGA-PBE, avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux	93
IV.9	Masse effective calculée (en expression de la masse de l'électron $m_0$ ) et la différence $\Delta E$ entre les deux bandes de conduction $CB_H$ et $CB_L$	93

# LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Page
I.1	<i>Schéma de principe de l'effet Seebeck.</i>	6
I.2	<i>Schéma explicatif de l'effet Peltier.</i>	6
I.3	<i>Schéma de principe de l'effet Thomson.</i>	7
I.4	<i>Schéma de principe d'une branche thermoélectrique (a), d'un thermocouple (b), et d'un module thermoélectrique (c).</i>	8
I.5	<i>Montre Thermique Seiko, Four à bois, Sonde spatiale Pioneer 10.</i>	9
I.6	<i>Applications de refroidissement à base de modules thermoélectriques.</i>	10
I.7	<i>Structure cristalline de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>.</i>	13
I.8	<i>Structure cristalline de PbTe : (a) phase cubique Fmm, (b) phase orthogonale Pnma, (c) phase cubique Pmm.</i>	13
I.9	<i>Structure cristalline de GeSi : (a) F43m (b) P6<sub>3</sub>mc (c) P2<sub>1</sub>.</i>	14
I.10	<i>Structure cristalline des Skutterudites.</i>	16
I.11	<i>Structure cristalline des Clathrates.</i>	17
I.12	<i>Structure cristalline des phase zintl (conventionnel et primitive structure)</i>	18
I.13	<i>Structure cristalline type antifluorine des composés Mg<sub>2</sub>X (X = Si, Ge, Sn).</i>	19
I.14	<i>Structure de bandes des composés Mg<sub>2</sub>Si (a), Mg<sub>2</sub>Ge (b) et Mg<sub>2</sub>Sn (c)</i>	20
I.15	<i>Structure cristalline de solutions solides Mg<sub>2</sub>Sn<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub>, Mg<sub>2</sub>Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> et Mg<sub>2</sub>Si<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>.</i>	21
I.16	<i>Variation de la bande de conduction lourde CB<sub>H</sub> et légère CB<sub>L</sub> en fonction de concentration de Sn.</i>	22
II.1	<i>organigramme de calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).</i>	51
III.1	<i>Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.</i>	57
III.2	<i>Structure du programme Wien2k.</i>	67
IV.1	<i>Structure cristalline type antifluorine des composés Mg<sub>2</sub>X (X = Si, Ge, Sn).</i>	73
IV.2	<i>Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés Mg<sub>2</sub>Si, Mg<sub>2</sub>Ge Mg<sub>2</sub>Sn.</i>	75
IV.3	<i>les différents cas du matériau (métal, isolant, semi-conducteur).</i>	77

<b>IV.4</b>	<i>Structures de bande de Mg<sub>2</sub>Si, Mg<sub>2</sub>Sn et Mg<sub>2</sub>Ge calculé avec l'approximation GGA-PBE et TB-mBj-GGA-PBE.</i>	79
<b>IV.5</b>	<i>La densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) des composés Mg<sub>2</sub>Si, Mg<sub>2</sub>Ge et Mg<sub>2</sub>Sn</i>	82
<b>IV.6</b>	<i>Structures cristalline des composés Mg<sub>2</sub>Si<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>.</i>	89
<b>IV.7</b>	<i>Variation de l'énergie totale en fonction du volume des alliages Mg<sub>2</sub>Si<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub></i>	90
<b>IV.8</b>	<i>Variation du paramètre de maille et module de compressibilité en fonction de la concentration x pour l'alliage Mg<sub>2</sub>Si<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> comparée avec celle obtenue par la loi de Vegard.</i>	92
<b>IV.9</b>	<i>Structures de bande de Mg<sub>2</sub>Si<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> calculé avec l'approximation GGA-PBE et TB-mBj-GGA-PBE.</i>	94
<b>IV.10</b>	<i>Positions énergétiques relatives des bandes de conduction CBH lourde et CBL légère en fonction de concentration de Sn pour la solution solide Mg<sub>2</sub>Si<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>.</i>	96
<b>IV.11</b>	<i>Graphes de TDOS et PDOS de Mg<sub>2</sub>Si<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> en utilisant l'approche GGA-TB-mBJ</i>	97
<b>IV.12</b>	<i>Densités d'états (TDOS) totales de Mg<sub>2</sub>Si<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> au niveau de Fermi.</i>	99
<b>IV.13</b>	<i>Variations de coefficient de Seebeck, conductivité électrique, conductivité thermique et facteur de puissance en fonction de la concentration des porteurs de charge type n et p.</i>	101
<b>IV.14</b>	<i>Variations de coefficient de Seebeck, conductivité électrique, conductivité thermique et facteur de puissance du Mg<sub>2</sub>Si<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> en fonction de la température.</i>	104
<b>IV.15</b>	<i>Variations de la conductivité thermique du réseau k<sub>l</sub> en fonction de la température.</i>	106
<b>IV.16</b>	<i>Variation du facteur de mérite ZT en fonction de la température de Mg<sub>2</sub>Si<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub></i>	107

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

Les abréviations les plus couramment utilisées:

**DFT** : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité « *En anglais : Density Functional Theory* ».

**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.

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

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

**LAPW** : Ondes Planes Augmentées Linéarisées « *En anglais : Linearized Augmented Plane Wave* ».

**FP-LAPW** : Ondes Planes Augmentées Linéarisées à Potentiel complet « *En anglais: Full Potential Linearized Augmented Plane Waves* ».

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

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

**EXC** : Energie d'échange-corrélation « *En anglais : Exchange-Correlation energy* ».

**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 : Density Of States* ».

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

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

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

De nos jours, une grande partie de l'énergie produite est perdue sous forme de chaleur. Par exemple, aux Etats-Unis, cela correspond à une perte énergétique de 60 %. Dans le cadre de cette problématique éco-énergétique actuel, certains chercheurs travaillent sur la production d'énergie verte pour améliorer les rendements de conversion notamment en utilisant la thermoélectricité qui permet la conversion directe et réversible de l'énergie thermique en énergie électrique. Les thermogénérateurs proposent à cet effet la récupération de cette chaleur pour la convertir en énergie électrique.

Toutefois, le rendement des dispositifs thermoélectriques reste très faible pour une industrialisation à grande échelle. Par exemple, le rendement du module thermoélectrique le plus performant obtenu par l'entreprise TEC est actuellement de 12 % seulement. De plus, la plupart des composés utilisés en thermoélectricité comportent des éléments nocifs pour l'environnement et sont souvent instables pour une utilisation dans l'air ambiant. C'est notamment le cas du tellure de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) utilisé dans les modules Peltier commerciaux, on verra plus en détail au cours du *Chapitre 1*, que les nombreuses familles de composés proposées jusqu'à présent impliquent, pour une grande part, des éléments dont le risque chimique (industriel et domestique) n'est pas négligeable tels Pb, Se, Te..., ou, d'autre part, des éléments plutôt chers tels Ga, Ge. Par ailleurs, beaucoup de structures formées se révèlent assez fragiles, au moins vers les hautes températures, là où la conversion d'énergie se révèle intéressante thermodynamiquement parlant, telles les structures de type skutterudites (ex.  $\text{Ba}_{0,14}\text{In}_{0,23}\text{Co}_4\text{Sb}_{11,84}$ ), celles des clathrates (ex.  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ ) ou encore de composés amorphisés ( $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ ). Déjà des familles du type alliages d'Heusler (ou type  $\text{MgAgAs}$ ), du type  $\text{Fe}_2\text{Si}$  etc. sont en cours d'étude, mais pour l'instant leurs performances thermoélectriques à l'état massif restent limitées. Enfin, on note maintenant un intérêt croissant vers les composés intermétalliques binaires ou pseudoternaires (solutions solides) de formule  $\text{Mg}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Si}, \text{Sn}, \text{etc}$ ). Ces composés présentent un fort potentiel en termes de performances thermoélectriques, mais également un grand intérêt du point de vue économique et environnemental.

Les matériaux peuvent prendre des formes diverses et présenter des propriétés extrêmement variées mais ils sont tous constitués d'atomes. L'étude de leurs propriétés revient à décrire le comportement de l'ensemble des électrons et des noyaux en interaction et à essayer de comprendre comment les atomes interagissent entre eux et changent de structure sous l'effet d'un paramètre extérieur comme la température ou la pression en montrant d'autres propriétés particulières. Dans ce contexte, les méthodes de simulation numérique constituent des outils complémentaires aux études expérimentales pour la description de ces matériaux. Dans certains cas, les calculs théoriques permettent même d'anticiper sur la conception de nouveaux matériaux et leurs conditions de synthèse qui conduiront à des propriétés potentiellement meilleures. Les techniques de modélisation numérique ont évolué rapidement au cours des dernières décennies en raison de l'accroissement de la puissance de l'outil informatique. Ces techniques combinent des calculs de différents types qui couvrent différentes échelles allant de l'échelle des dimensions atomiques à l'échelle macroscopique de la matière. L'étude des différentes propriétés des matériaux solides comme : les propriétés électroniques, magnétiques, optiques, mécaniques, thermoélectriques et thermodynamiques, est devenue possible à l'aide de l'exécution des traitements basés sur la mécanique quantique. Notamment, les simulations quantiques de premiers principes « *ab initio* » utilisant le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et la méthode des ondes plane augmentées plus l'orbital local (FP-APW+lo) qui permettent de déterminer avec précision une large gamme de propriétés physico-chimiques de la matière.

Dans ce contexte, le présent travail a pour objective d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, électroniques, et thermoélectriques des matériaux  $Mg_2X$  ( $X= Si, Sn, Ge$ ) et leurs solutions solides.

Après cette introduction générale, ce manuscrit est organisé en quatre chapitres :

- ❖ Le premier chapitre présente rappelle sur les principes de base de la conversion d'énergie par effet thermoélectrique et les principaux paramètres à contrôler pour l'obtention d'un bon rendement de conversion. Egalement, ce chapitre présente les matériaux les plus utilisés dans les dispositifs thermoélectriques actuels, ainsi que les voies de recherche suivies pour l'augmentation de leurs performances thermoélectriques.

- ❖ Les deuxième et troisième chapitres présentent les différentes méthodes utilisées au cours de ce travail, notamment les méthodes basées sur la DFT, les différentes approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation, la méthode FP-LAPW et une description de code de calcul Wien2k employé pour simuler les propriétés structurales, électroniques et thermoélectrique.
- ❖ le quatrième chapitre sera consacré à l'étude systématique des propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques des composées  $Mg_2X$  ( $X=Si, Sn, Ge$ ) et solution solide  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ .

—————→ **C** *hapitre I* ←————

**G** *énéralités sur la thermoélectricité*

---

***I.1. Introduction***

***I.2. Effets thermoélectriques***

***I.2.1. Effet Seebeck***

***I.2.2. Effet Peltier***

***I.2.3. L'effet Thomson***

***I.3. Conversion d'énergie par effet thermoélectrique***

***I.3.1. Génération de puissance***

***I.3.2. Refroidissement***

***I.4. Matériaux thermoélectriques : état de l'art et nouvelles tendances***

***I.4.1. Généralités sur les propriétés thermoélectriques des matériaux***

***I.4.2. Matériaux thermoélectriques conventionnels***

***I.4.3. Voies de recherche actuelles***

***I.5. Matériaux thermoélectriques  $Mg_2X$  et leurs solutions solides***

***I.5.1. Composés  $Mg_2X$***

***I.5.2. Solutions solides  $Mg_2Si - Mg_2Sn - Mg_2Ge$***

***I.6. Conclusion***

***I.7. Références***

---

## 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. Effets thermoélectriques

Les différentes manifestations de l'effet thermoélectrique, telles que Seebeck, Peltier et Thomson et qui ont été découvertes respectivement en 1821, 1834 et 1851, lient un flux de chaleur à un flux de charges électriques circulant simultanément dans un matériau [4,5].

### I.2.1. Effet Seebeck

Consiste en la génération d'une tension  $\Delta V$  (Fig. I 1) lorsque les jonctions de deux matériaux différents, A et B, sont soumises à une différence de température  $\Delta T$

$$\Delta V = S_{AB} \Delta T \quad (I.1)$$

Où le coefficient thermoélectrique  $S_{AB}$ , également appelé *Pouvoir Thermoélectrique*, est défini par la différence entre les coefficients Seebeck absolus des matériaux A et B :

$$S_{AB} = S_A - S_B \quad (I.2)$$

Le signe du coefficient Seebeck dépend du type des principaux porteurs de charge dans le matériau :  $S_{AB} < 0$  ou  $S_{AB} > 0$  si les principaux porteurs de charge sont respectivement les électrons (i.e. matériau du type n) ou les trous (i.e. matériau du type p).

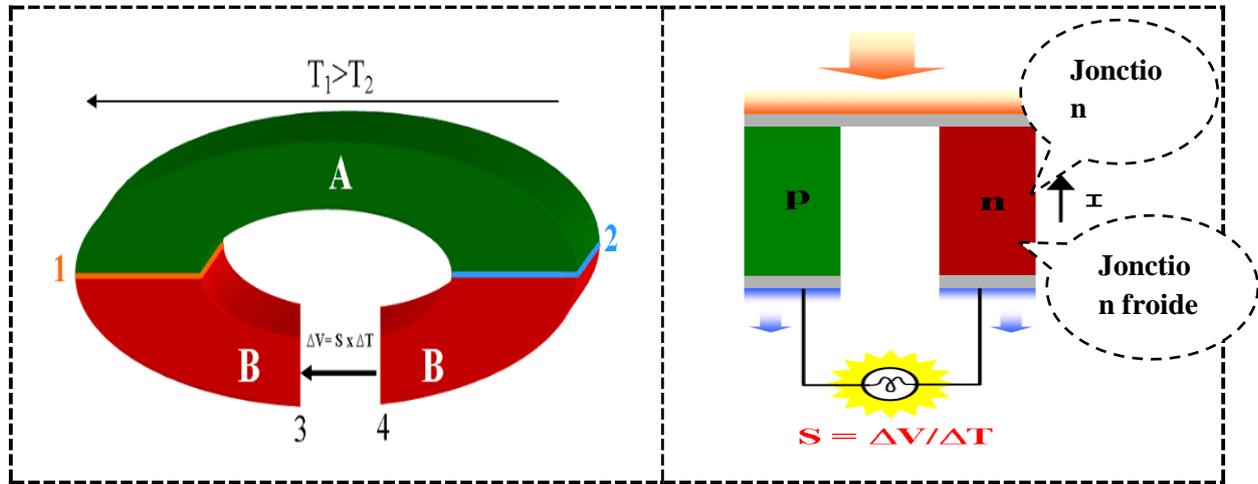


Figure I.1: Schéma de principe de l'effet Seebeck [4].

### I.2.2.Effet Peltier

Un courant  $I$  imposé à un circuit constitué de deux matériaux (Fig.2) entraîne un flux de chaleur  $Q$  entre les deux jonctions : la jonction froide absorbe de la chaleur, tandis que la jonction chaude dégage de la chaleur. L'effet Peltier consiste donc en un transport de chaleur dû à l'existence d'un courant électrique [4] :

$$Q = \Pi_{AB} I \quad (I.3)$$

Où  $\Pi_{AB}$  représente le coefficient Peltier relatif des matériaux A et B.

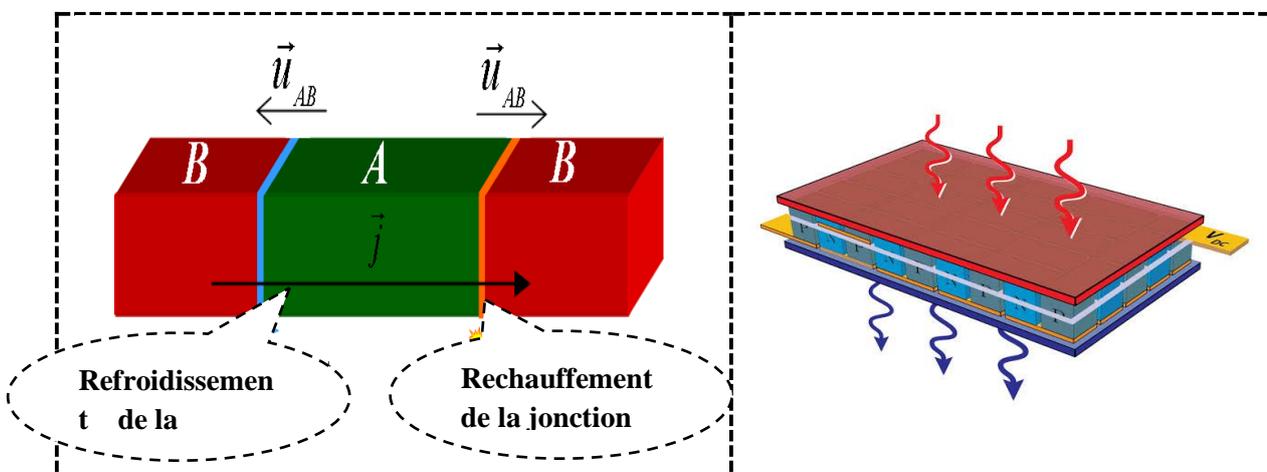


Figure I.2: Schéma explicatif de l'effet Peltier. [4].

### I.2.3. L'effet Thomson

Considérons maintenant un barreau constitué d'un seul matériau qui est simultanément parcouru par un courant  $I$  et soumis à un gradient de température  $\Delta T$  (Fig.I.3). Dans ce cas, il y a une quantité de chaleur  $dQ$  absorbée ou dégagée par le matériau et l'effet Thomson relie la quantité de chaleur au courant électrique et au gradient thermique selon :

$$dQ = \tau I \Delta T \quad (I.4)$$

Où  $\tau$  est le coefficient Thomson qui, par convention, est positif si le matériau absorbe de la chaleur lorsqu'il est parcouru par un courant de l'extrémité chaude vers l'extrémité froide.

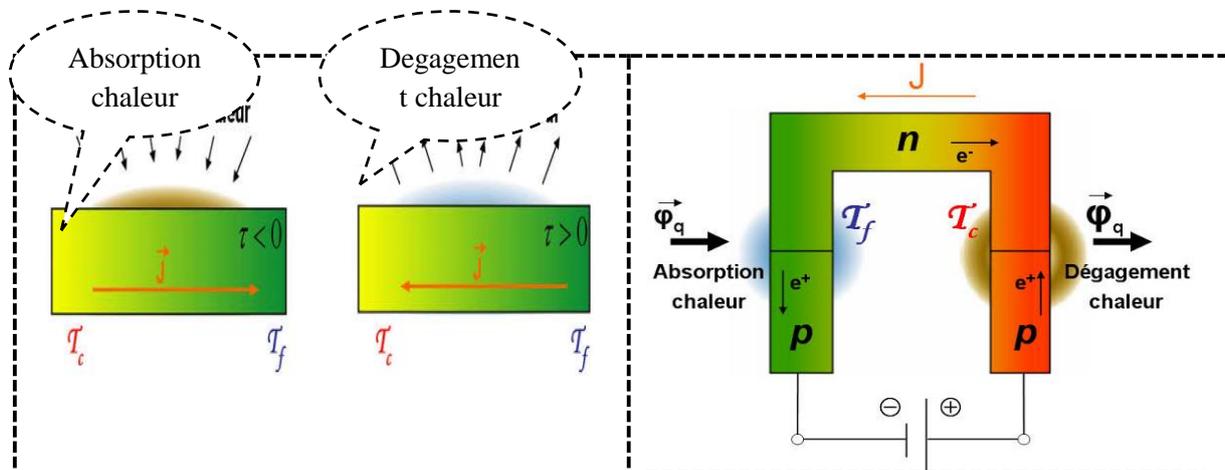


Figure I.3: Schéma de principe de l'effet Thomson[4].

## I.3. Conversion d'énergie par effet thermoélectrique

Les effets thermoélectriques Seebeck et Peltier révèlent qu'il est possible de convertir de l'énergie thermique en énergie électrique et inversement : l'effet Seebeck peut être utilisé pour générer une tension et donc un courant électrique à partir d'un gradient de température, tandis que l'effet Peltier permet de créer un gradient de température entre deux extrémités d'un matériau grâce à un courant électrique. Selon le sens de la conversion, les applications thermoélectriques sont dédiées à la génération de puissance électrique ou à la réfrigération [6,7].

### I.3.1. Génération de puissance

Un potentiel électrique peut être donc créé en appliquant un gradient de température à deux extrémités d'un matériau (effet Seebeck) et, en connectant une charge entre ces deux extrémités pour fermer le circuit, un courant électrique s'établit (Fig.I.4a). Comme le signe du potentiel électrique est une fonction du type de matériau (p ou n) et du signe de  $\Delta T$ , il est possible d'augmenter le potentiel électrique par connexion de deux matériaux, l'un de type n et l'autre de type p, électriquement en série et thermiquement en parallèle (Fig.I.4b). Cette configuration à deux branches (des types n et p) forme un thermocouple qui constitue la brique de base des dispositifs thermoélectriques. En effet, un module thermoélectrique est obtenu par connexion, toujours en série du point de vue électrique et en parallèle du point de vue thermique, de plusieurs thermocouples ce qui permet d'augmenter encore le potentiel et donc le courant électrique. Ces modules sont donc utilisés pour la réalisation des générateurs thermoélectriques TEG (*Thermo Electric Generator*).

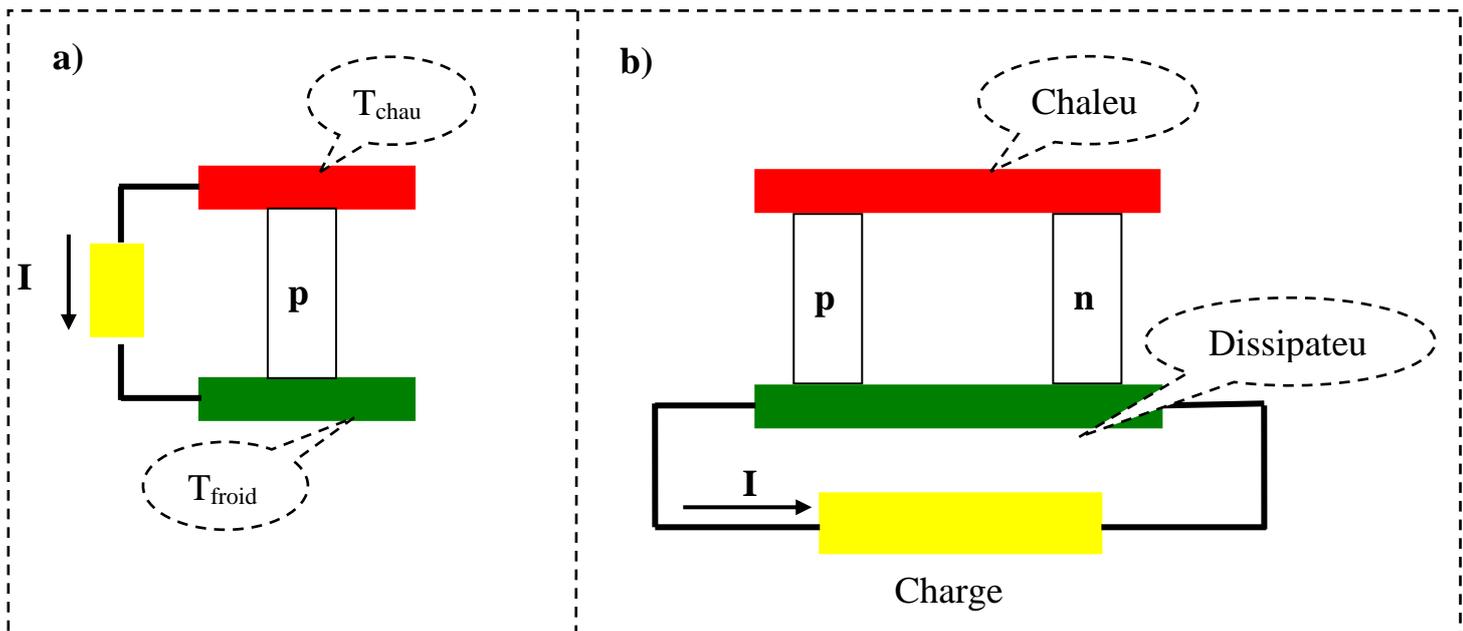


Figure I.4 : Schéma de principe d'une branche thermoélectrique (a), d'un thermocouple (b), et d'un module thermoélectrique (c) [8].

**Applications:**

Les générateurs thermoélectriques (TEG) basés sur le principe décrit ci-dessus sont utilisés depuis longtemps pour la génération de puissance électrique, allant de basses puissances (microwatts) jusqu'aux hautes puissances (quelques kilowatts), à partir de sources de chaleur omniprésentes [9] On peut citer en exemple les fours à bois qui peuvent produire quelques dizaines de watts d'électricité grâce à un module thermoélectrique intégré [10].

En ce qui concerne les sources de basse puissance, on peut donner comme exemple les montres commercialisées par Seiko (1998, Japon) (Fig.I.5) qui utilisent la différence de température de quelques degrés entre la température ambiante et celle du corps humain pour générer une puissance de  $\sim 22 \mu\text{W}$  suffisante pour motoriser une montre [11,12].

Un exemple célèbre est celui des générateurs thermoélectriques à radio-isotope RTG (*Radioisotope Thermoelectric Generator*) utilisés par de nombreuses sondes spatiales de NASA (Fig.I.5) [13,14]. Ces générateurs thermoélectriques peuvent fournir une puissance électrique de quelques centaines de watts en convertissant la chaleur produite par des sources radioactives.



Figure I.5 : Montre Thermique Seiko, Four à bois, Sonde spatiale Pioneer 10 [13, 14].

### I.3.2. Refroidissement

Le refroidissement par effet thermoélectrique confère le même avantage que celui des générateurs, c'est-à-dire celui de ne pas utiliser de liquide ou de gaz réfrigérant, d'où l'intérêt écologique des applications [15,16]. Grâce à leur compacité, les réfrigérateurs peuvent être utilisés pour le refroidissement local, en intégrant le refroidisseur près du composant à refroidir. Cela conduit à l'augmentation des performances dynamiques du système de refroidissement [16]. Actuellement, plusieurs types de dispositifs à base de modules thermoélectriques sont commercialisés pour différents domaines d'applications : domestique (réfrigérateurs portables, Fig.I.6 a), automobile (sièges localement refroidis, Fig.I.6 b), électronique (refroidissement actif et local des microprocesseurs) ou optoélectronique (diodes laser, Fig.I.6 c) [17,18].

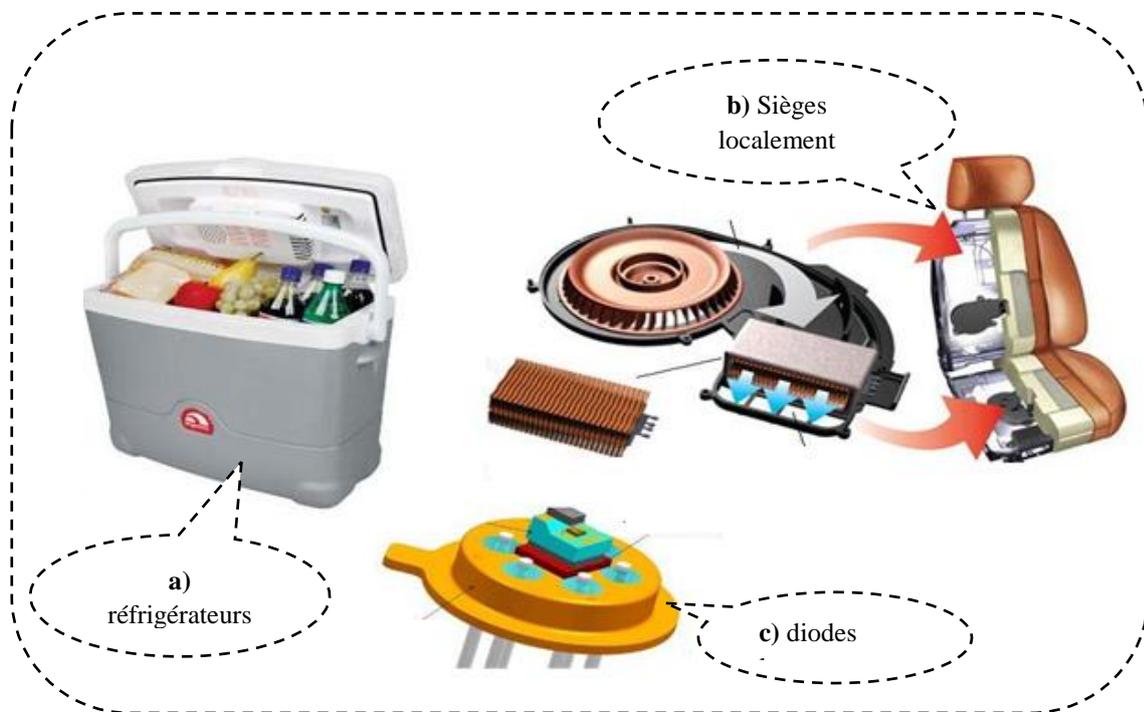


Figure I.6 Applications de refroidissement à base de modules thermoélectriques [17,18].

#### I.4. Matériaux thermoélectriques : état de l'art et nouvelles tendances

Dans cette section, nous allons considérer dans un premier temps les propriétés intrinsèques aux matériaux qui déterminent son facteur de mérite, puis examiner les matériaux qui possèdent un bon facteur de mérite. Nous présentons également les résultats des recherches actuelles sur les meilleurs matériaux thermoélectriques et sur leurs performances en termes de conversion de l'énergie.

#### I.4.1. Généralités sur les propriétés thermoélectriques des matériaux

Selon l'équation (I.5), le facteur de mérite  $Z_{AB}$  d'un thermocouple composé de deux branches de matériaux des types n et p est déterminé par :

$$Z_{AB} = \frac{(S_A - S_B)^2}{\left(\sqrt{\frac{\kappa_A}{\sigma_A}} + \sqrt{\frac{\kappa_B}{\sigma_B}}\right)^2} \quad (I.5)$$

En pratique, les deux branches d'un thermocouple sont très souvent constituées de matériaux similaires, ou même d'un seul type de matériau dopé différemment. Dans ce cas, les valeurs  $S$ ,  $\sigma$  et  $\kappa$  sont proches et, pour simplicité, on peut supposer :

$$S_A \cong S_B = S ; \quad \kappa_A \cong \kappa_B = \kappa ; \quad \sigma_A \cong \sigma_B = \sigma$$

d'où un facteur de mérite mis sous la forme :

$$Z_{AB} = Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} \quad (I.6)$$

qui représente le facteur de mérite  $Z$  d'un seul matériau. Celui-ci, indicateur de la capacité de conversion de l'énergie thermique  $\leftrightarrow$  électrique d'un matériau donné, est donc une fonction de des caractéristiques intrinsèques du matériau considéré. Le numérateur  $S^2 \sigma$  de l'équation (I.6) est appelé *facteur de puissance*.

D'après l'équation (I.6), il est clair que pour atteindre un facteur  $Z$  élevé, le matériau doit avoir un grand coefficient Seebeck  $S$ , une bonne conductivité électrique  $\sigma$  et, en même temps, une faible conductivité thermique  $\kappa$ .

La recherche des matériaux de grand facteur de mérite  $Z$  consiste donc à trouver des composés qui répondent simultanément aux trois exigences. Toutefois, cette mission n'est pas

triviale puisque les propriétés déterminant le facteur de mérite sont mutuellement liées, et ce de manière défavorable.

En effet, la conductivité thermique est composée de deux contributions : d'une part, celle des phonons et, d'autre part, celle des électrons [17] :

$$\kappa = \kappa_{ph} + \kappa_e \quad (I.7)$$

Où  $\kappa_{ph}$  représente la partie de la conductivité thermique liée à la propagation des phonons, et  $\kappa_e$  la partie résultant du transport des électrons. Avec les deux contributions, le facteur de mérite devient :

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_{ph} + \kappa_e} \quad (I.8)$$

Comme les trois paramètres, coefficient Seebeck, conductivité électrique et thermique, dépendent de la température, les propriétés d'un matériau thermoélectrique sont jugées non seulement par leur facteur de mérite, mais aussi par le domaine de températures qui lui correspond. Pour prendre en compte l'effet de la température, il est d'usage à utiliser le concept de facteur de mérite adimensionnel  $ZT$  :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_{ph} + \kappa_e} T = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (I.9)$$

#### 1.4.2. Matériaux thermoélectriques conventionnels

Comme déjà précisé, chaque matériau thermoélectrique a des propriétés optimales dans une gamme de température spécifique où leur facteur de mérite atteint son maximum. Il est donc souhaitable de considérer les matériaux thermoélectriques en fonction d'une gamme de température.

➤ **Bi-Te (domaine basse température)** : les alliages à base de tellure de bismuth ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) ont été découverts et développés depuis les années 50. Ils possèdent de très bonnes propriétés thermoélectriques et leur domaine d'applications est autour de la température ambiante [4] Le bismuth étant un semi-métal et le tellure un semi-métal, ils peuvent former le composé  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  qui est un semiconducteur à gap indirect et de faible largeur de bande interdite (0,16 eV à 300 K) [20]. L'un des points intéressants de ce type de composé est que son coefficient Seebeck

dépend de la composition chimique.. Le facteur de mérite maximum  $ZT$ , à température ambiante, du composé  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  du type p est de 0,75 et celui du type n est de 0,86 [21,22].

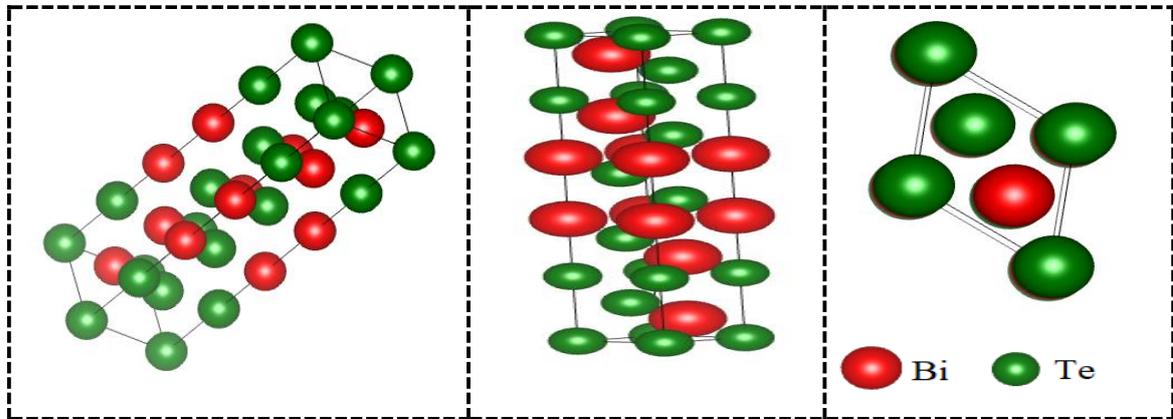


Figure I.7 Structure cristalline de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

➤ **Pb-Te (domaine moyenne température)** : dans le domaine de moyenne température, de 500 à 800 K, les composés à base de tellure de plomb (Pb-Te) sont utilisés pour des applications de génération de puissance. Comme le tellure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , le tellure de plomb PbTe est un semiconducteur à faible gap, mais avec une bande interdite de largeur supérieure 0,32 eV à  $T=300\text{ K}$ , d'où un domaine de température plus élevée que celui des composés à base de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Le facteur de mérite est considérablement amélioré et sa valeur adimensionnelle est  $ZT \sim 1$  autour de 650–750 K [21].

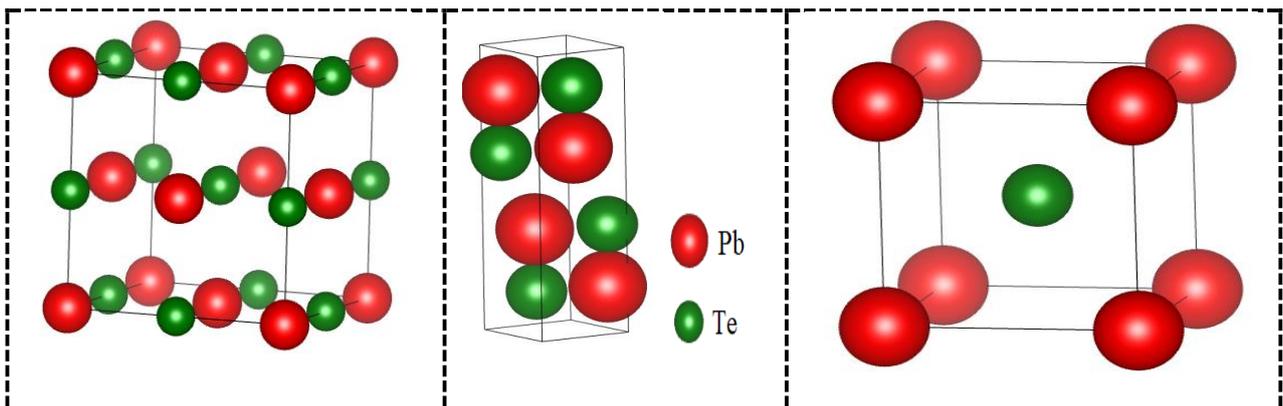


Figure I.8 Structure cristalline de  $\text{PbTe}$  : (a) phase cubique  $Fmm$ , (b) phase orthogonale  $Pnma$ , (c) phase cubique  $Pmm$ .

➤ **Ge-Si (domaine haute température)** : dans le domaine des températures plus élevées, *i.e.* autour de 1000 K, les matériaux utilisés pour la génération de puissance sont les alliages Si-Ge. En effet, le silicium et le germanium sont des semiconducteurs qui présentent des facteurs de

puissance  $S^2\sigma$  assez élevés, mais en raison de leur forte conductivité thermique  $\kappa$ , leur facteur de mérite reste faible. En revanche, la conductivité thermique peut être diminuée, et donc le facteur de mérite augmenté, par la formation des solutions solides du type  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ . Ainsi, une conductivité thermique à température ambiante de 5 à 6.25  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  est obtenue pour la solution solide  $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ , ou encore plus basse, de 3.6 à 4.5  $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  pour la solution solide  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  [21]. Le facteur de mérite maximum,  $ZT \sim 1$  à  $\sim 1150 \text{ K}$ , est obtenu pour  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$  dopé n. Grâce à leur bonne stabilité thermique et chimique, les alliages de Si-Ge peuvent être utilisés jusqu'à 1300 K.

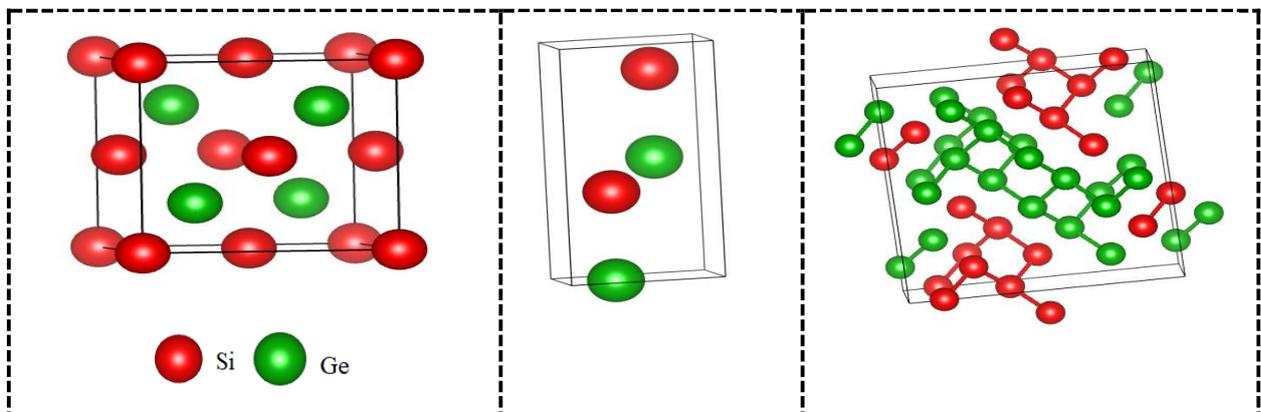


Figure I.9 Structure cristalline de GeSi : (a)  $F43m$  (b)  $P6_3mc$  (c)  $P2_1$

### 1.4.3. Voies de recherche actuelles

Les matériaux thermoélectriques conventionnels présentent actuellement des facteurs de mérite maximum  $ZT$  autour de l'unité, ce qui conduit à des rendements de conversion d'environ 5–7 %. Ces valeurs restent faibles comparées au rendement de 30–45 % des moteurs Diesel à combustion interne modernes [23], ou celui d'environ 30 % pour les réfrigérateurs domestiques [15]. Pour que les dispositifs thermoélectriques deviennent compétitifs, le facteur de mérite  $ZT$  doit être supérieur à 1,5 pour des applications de génération de puissance [8], et de 2 à 4 pour des applications de refroidissement [15,24].

### Approches classiques

Elles reposent sur des fondements théoriques bien connus à ce jour, raison pour laquelle ces approches sont reprises dans les recherches actuelles. Elles s'appuient sur des stratégies visant, soit à augmenter le facteur de puissance, soit à diminuer la conductivité thermique et elles concernent [24-31] :

- (i) l'optimisation de la concentration de charge par dopage.
- (ii) l'utilisation des matériaux composés d'éléments de grande masse atomique.
- (iii) la formation de composés dont les défauts ponctuels sont efficaces pour la diffusion de phonons.
- (iv) l'utilisation des matériaux ayant une structure cristalline complexe ou des constituants qui n'ont pas de position bien définie dans le réseau cristallin.
- (v) l'utilisation de dopants qui peuvent introduire des niveaux d'énergie proches des niveaux résonants avec le niveau de Fermi du matériau.

(i) **La première approche :**

la concentration des porteurs de charge influence les performances thermoélectriques d'un matériau. Leur influence a largement été étudiée sur les semiconducteurs à faible gap pour lesquels la concentration de charge peut être contrôlée par le dopage. Le facteur de mérite optimal est obtenu pour une concentration de charge, en fonction du matériau, de l'ordre  $10^{19}$ ,  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  [7,28].

(ii) **La deuxième approche :**

Proposée par Ioffe vers les années 50 consiste en la mise en œuvre d'éléments de grande masse atomique [10]. Ceci s'explique par le fait que les atomes lourds peuvent réduire la fréquence de vibration des phonons et donc la conductivité thermique  $\kappa_p$ .

(iii) **La troisième approche :**

Pour la diminution de la conductivité thermique est de concevoir des composés présentant des défauts ponctuels pour disperser la propagation de phonons. En effet, dans le réseau cristallin d'un composé, il est possible de créer des fluctuations par la différence de masse atomique d'un élément majoritaire et d'un élément de substitution. Ces fluctuations de masse jouent le même rôle que les défauts ponctuels à l'échelle atomique.

(iv) **La quatrième approche :**

Selon Slack [32], un bon matériau thermoélectrique doit avoir un comportement suivant le concept de PGEC (Phonon-Glass and Electron-Crystal), c'est à dire avoir la conductivité thermique d'un verre et la conductivité électrique d'un bon conducteur.

Pour atteindre ce comportement, les matériaux TE semi-conducteurs doivent : former des structures cristallines complexes, avoir des atomes faiblement liés au réseau, avoir un réseau formé d'éléments lourds et avoir des lacunes ou des fluctuations de masse considérables au sein du réseau [33-36]. Dans ce sens plusieurs familles de matériaux TE sont identifiées et étudiées :

### 1. Matériaux cages : Skutterudites et Clathrates

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

- **Les Skutterudites** : dont le nom tire son origine de la région de 'Skutterud' en Norvège, regroupent des composés binaires de la forme  $MX_3$  (avec M un métal de transition de la colonne du cobalt ou du nickel, et X un pnictogène P, As, Sb) sont une famille dérivée du minéral  $CoAs_3$  [36]. Cette famille permet d'atteindre des ZT supérieurs à 1 à des températures d'environ 500 °K.

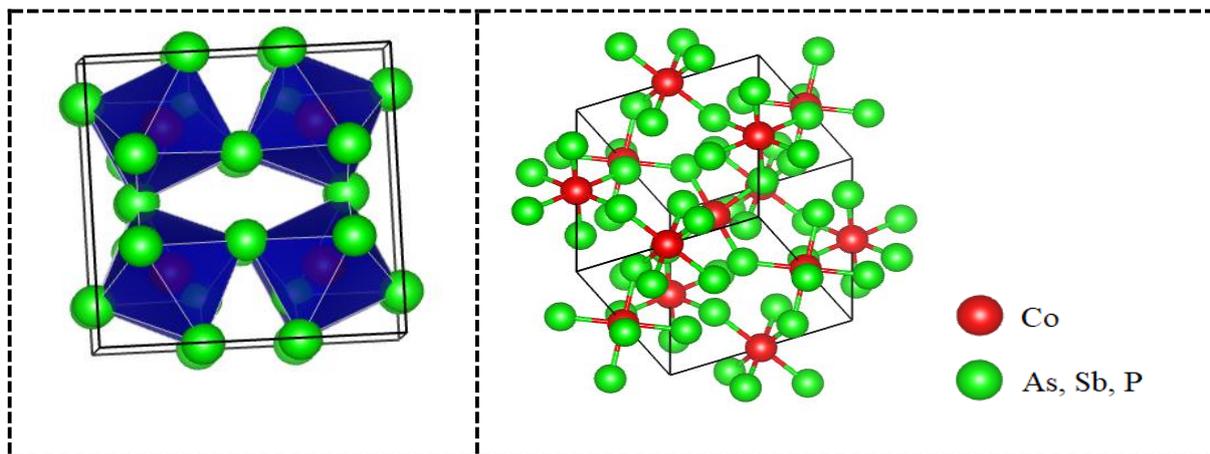


Figure I.10 Structure cristalline des Skutterudites [36]

- **Les Clathrates** sont des composés qui ont une « structure cage » dérivées du composé binaire  $A_8X_{46}$ . Leurs réseaux d'atomes X sont en silicium, en Germanium ou en GaGe, ce qui leur confère la possibilité d'encapsuler des atomes lourds supplémentaires A (terres-rares ou des alcalino-terreux) [37]. 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. Les meilleurs facteurs de mérite obtenus avec ces matériaux approchent l'unité autour de 500 °K.

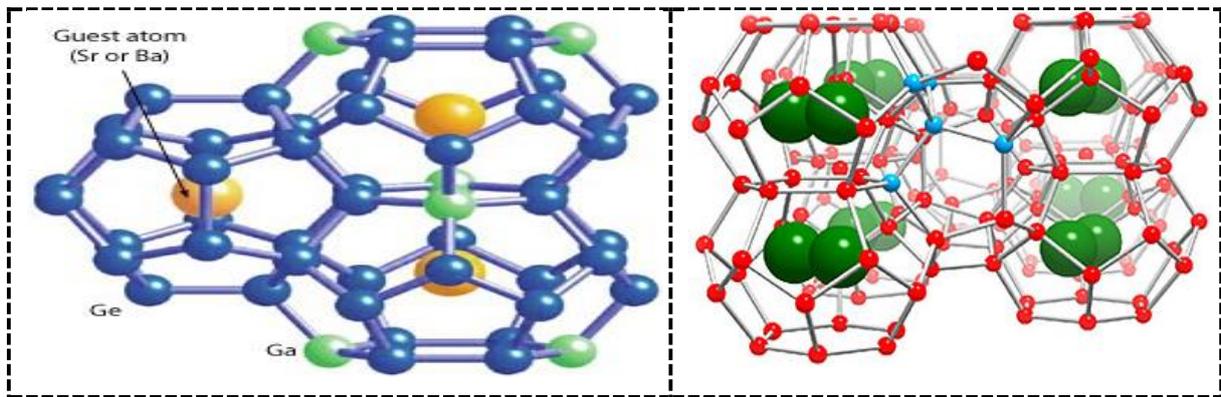


Figure I.11 Structure cristalline des Clathrates [37].

## 2. phases Zintl

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

Ils sont les matériaux les plus intéressants pour la thermoélectricité parmi les matériaux à structure cristalline complexe, citons comme exemple le  $Yb_{14}MnSb_{11}$  qui a donné un ZT proche de l'unité à environ 900 °K [38].

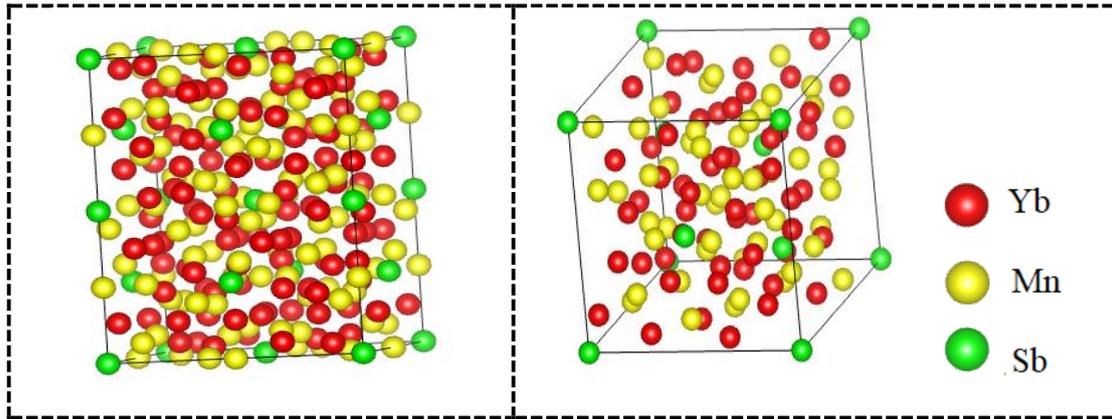


Figure I.12 Structure cristalline des phase zintl (conventionnel et primitive structure) [38]

(v) Cinquième approche :

En ce qui concerne l'amélioration du facteur de puissance  $S^2\sigma$ , outre l'optimisation de la concentration de charges, les études théoriques montrent que le coefficient Seebeck peut être augmenté avec la densité d'états électroniques au voisinage du niveau Fermi [6]. En effet, les donneurs ou les accepteurs peuvent introduire des niveaux d'énergie proches du niveau Fermi. De cette manière, la densité locale d'états électroniques, et donc la masse effective des charges, peut être également augmentée sans modifier significativement la concentration de charges. Il en résulte une augmentation du coefficient Seebeck. Cette approche semble très prometteuse car l'augmentation du coefficient Seebeck est indépendante des propriétés des phonons, ce qui impliquerait la possibilité d'améliorer encore plus le  $ZT$  par la réduction de la conductivité thermique via les autres approches.

## I.5. Matériaux thermoélectriques $Mg_2X$ et leurs solutions solides

### I.5.1. Composés $Mg_2X$

Les composés intermétalliques  $Mg_2X$  ( $X = Si, Ge, Sn$ ) sont constitués de Mg et d'éléments X qui présentent une forte différence d'électronégativité relative. Ces composés cristallisent généralement avec la structure cubique faces centrées (type fluorine  $CaF_2$ ) de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  [41,47]. Le paramètre de la maille augmente avec le rayon atomique des atomes X, et sa valeur est de  $\sim 6,35$  Å pour  $Mg_2Si$ ,  $\sim 6,38$  Å pour  $Mg_2Ge$ , et  $\sim 6,75$  Å pour  $Mg_2Sn$  [41] (tableau I.1).

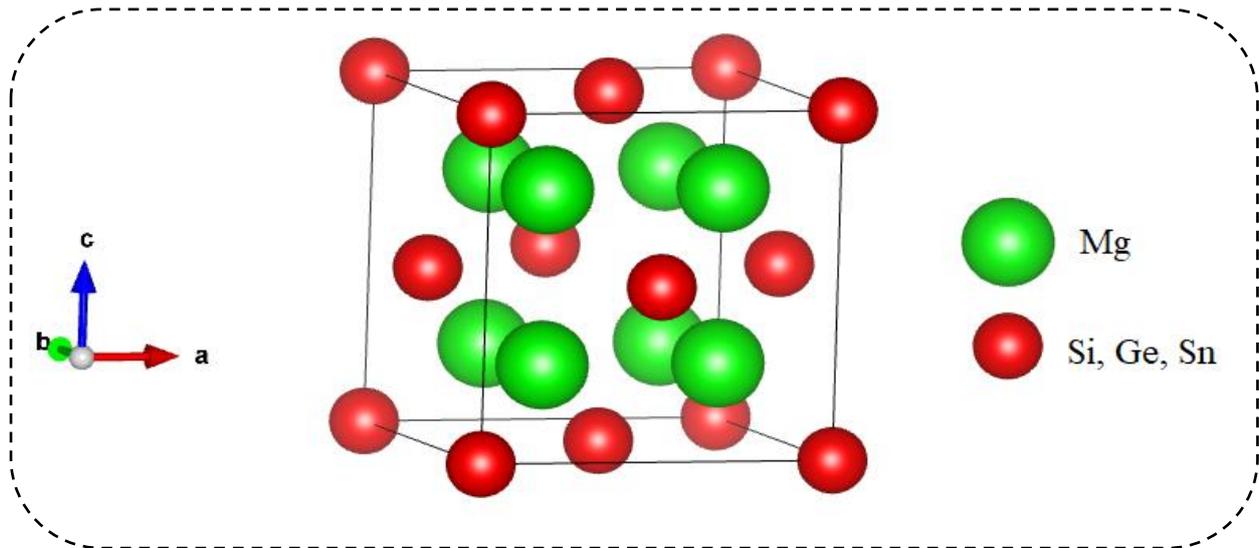


Figure I.13. Structure cristalline type antifuorine des composés  $Mg_2X$  ( $X = Si, Ge, Sn$ ).

Tableau I.1. Propriétés physico-chimiques de composés  $Mg_2X$  [41].

Composé	Température de fusion (K)	Paramètre de maille (Å)	Densité (g cm <sup>-3</sup> )
$Mg_2Si$	1375	6.338	1.88
$Mg_2Ge$	1388	6.384	3.08
$Mg_2Sn$	1051	6.75	3.57

En ce qui concerne les propriétés thermoélectriques, les composés  $Mg_2X$  ( $X = Si, Ge, Sn$ ) sont des semiconducteurs à faible gap indirect comme le montre la structure de bandes de la Fig. I.14 [42,44]. Leur structure de bandes et ainsi que leurs propriétés électriques sont relativement similaires à celles des semiconducteurs du groupe IV. Les paramètres de la structure de bandes sont reportés dans le Tableau I.2. Nous remarquons que la largeur de la bande interdite diminue de  $Mg_2Si$  à  $Mg_2Ge$  jusqu'à  $Mg_2Sn$ . La mobilité de deux types des porteurs de charge (électrons et trous) est assez élevée, et ceci constitue un avantage du point de vue des propriétés thermoélectriques. D'autre part, leur gap assez large et leur température de fusion autour de 1000 K permettent d'envisager des applications thermoélectriques dans la gamme de moyenne température (en dessous de 1000 K) comme pour les composés à base de PbTe. Ces phases peuvent également être dopées avec Ag, Al, Cu, Ga pour obtenir des composés du type p, ou avec Sb, Bi, P, Te, Y pour obtenir des composés du type n [45-52].

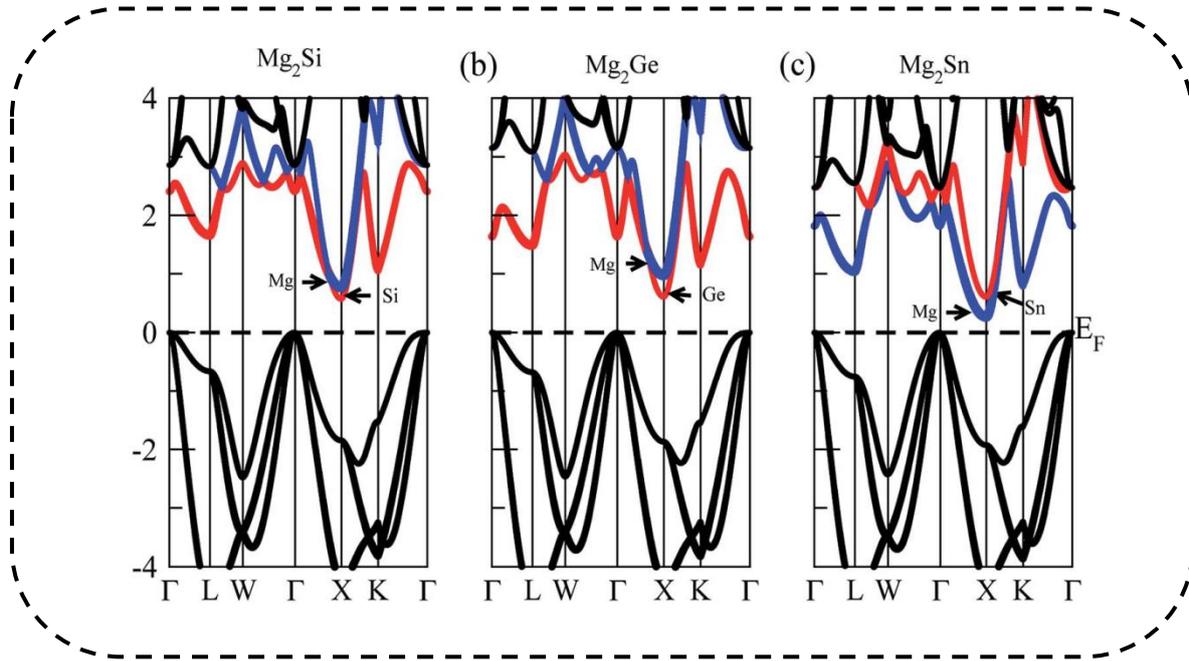


Figure. I.14 Structure de bandes des composés Mg<sub>2</sub>Si (a), Mg<sub>2</sub>Ge (b) et Mg<sub>2</sub>Sn (c) [42]

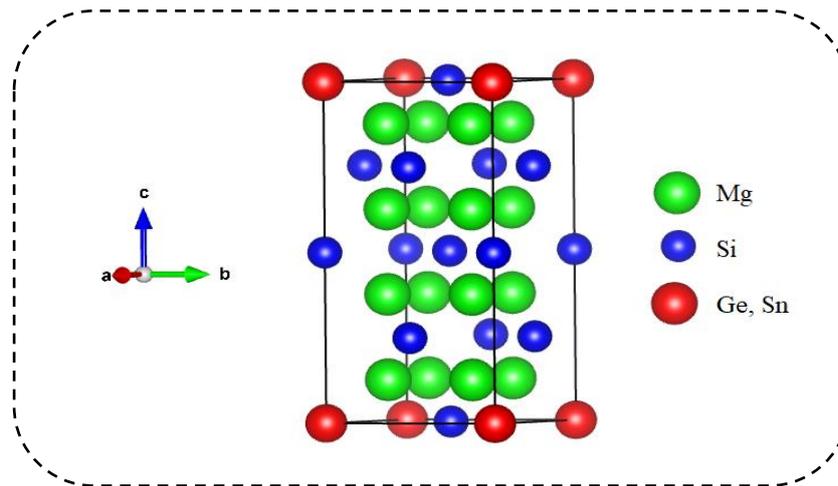
Tableau I.2. Paramètres de la structure de bandes des composés Mg<sub>2</sub>X [42].

Composés	E <sub>g</sub> (0 K) eV	m <sub>n</sub> /m <sub>0</sub>	m <sub>p</sub> /m <sub>0</sub>	μ <sub>n</sub> (300 K)	μ <sub>p</sub> (300 K) cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
Mg <sub>2</sub> Si	0.7	0.50	0.9	405	65
Mg <sub>2</sub> Ge	0.74	0.18	0.31	530	110
Mg <sub>2</sub> Sn	0.35	1.2	1.3	320	260

### I.5.2. Solutions solides Mg<sub>2</sub>Si – Mg<sub>2</sub>Sn – Mg<sub>2</sub>Ge

Les propriétés des composés Mg<sub>2</sub>X (X = Si, Ge, Sn) présentées dans la section précédente sont favorables au développement des matériaux thermoélectriques. Toutefois, la conductivité thermique trop élevée constitue un frein important et sa diminution, bien entendu sans la dégradation des propriétés électriques, est impérative pour l'amélioration du facteur de mérite. Comme déjà précisé, les deux approches les plus efficaces pour diminuer la conductivité thermique  $\kappa$ , et en particulier la composante des phonons (du réseau)  $\kappa_{ph}$ , sont celles de la formation de solutions solides et la mise en forme de matériaux nano-structurés.

Vu que les composés  $Mg_2X$  sont isomorphes, il est naturel que des travaux expérimentaux et théoriques sur leurs solutions solides aient été abordés depuis longtemps. Les résultats obtenus montrent bien qu'il est possible d'obtenir des solutions solides ( $Mg_2Sn_{1-x}Ge_x$ ,  $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$  et  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ) de conductivité thermique bien inférieure à celle des composés de base [42-53].



**Figure. I.15** Structure cristalline de solutions solides  $Mg_2Sn_{1-x}Ge_x$ ,  $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$  et  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$

Un autre aspect intéressant de ces solutions solides est que la largeur de la bande interdite peut être modifiée en changeant leur composition, excepté les solutions solides  $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$  dont la largeur de la bande interdite reste pratiquement constante pour les différentes compositions. En fait, la diminution de largeur de la bande interdite des solutions solides  $Mg_2Sn_{1-x}Ge_x$ , et  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ , avec la composition permet de modifier le facteur de puissance  $S^2\delta$ .

Nous avons donc trois formules de solutions solides,  $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ ,  $Mg_2Sn_{1-x}Ge_x$ , et  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ , potentiellement favorables au développement de matériaux thermoélectriques performants. Il est montré que parmi ces compositions, les solutions solides de composition  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  sont particulièrement intéressantes par :

- (i) la basse conductivité thermique du réseau,
- (ii) la structure de bandes, et en particulier, la largeur de la bande interdite qui peut être modifiée,
- (iii) la possibilité d'être dopées avec plusieurs éléments différents pour obtenir des matériaux des types n ou p, sans compter que les éléments constitutifs répondent aux exigences

économiques et environnementales (bas coût, disponibilité) contrairement aux deux autres compositions qui contiennent du Ge.

En ce qui concerne la modification potentielle de la structure de bandes, on voit qu'avec les solutions solides  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ , il existe une valeur  $x$  pour laquelle les deux bandes de conduction  $C1$  et  $C2$  (voir Fig. I.23) sont à la même distance par rapport au maximum de la bande de valence  $V1$ , d'où une double contribution à la conductivité électrique [55]. Cette situation est favorable à des meilleures performances thermoélectriques, car dans ce cas, la densité d'états électroniques peut augmenter sans diminuer la mobilité des électrons.

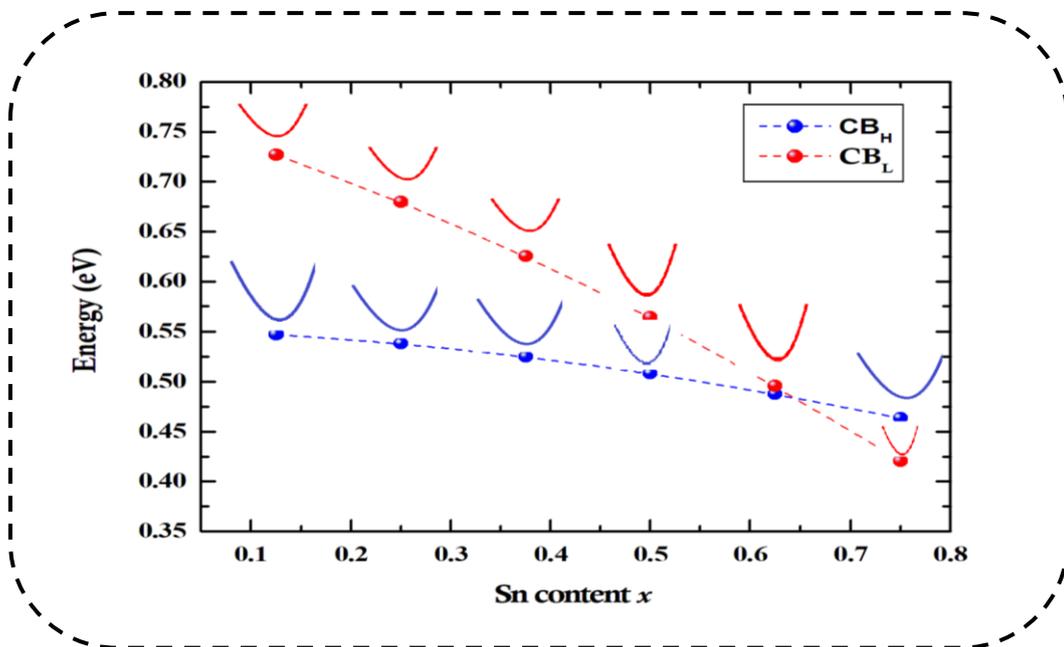


Figure I.16 : Variation de la bande de conduction lourde  $CB_H$  et légère  $CB_L$  en fonction de concentration de Sn.

## I.6. Conclusion

Ce chapitre présente de manière non exhaustive l'état de l'art et les tendances actuelles dans le domaine de la thermoélectricité. L'objectif de la première partie de ce chapitre est de mettre en évidence le fort potentiel des matériaux thermoélectriques en termes d'applications. Toutefois, le rendement peu élevé des systèmes de conversion thermoélectriques constitue un frein important au développement et à l'utilisation de ces dispositifs à grande échelle, et l'amélioration de leur rendement passe nécessairement par l'optimisation du rendement des matériaux utilisés pour la réalisation de ces systèmes.

L'expression du facteur de mérite, qui associe, d'une part, le facteur de puissance (défini par le produit entre la conductivité électrique et le carré du coefficient Seebeck), et, d'autre part, la conductivité thermique, résume à elle seule la difficulté à optimiser les propriétés intrinsèques des matériaux. En effet, le coefficient Seebeck et la conductivité électrique sont dépendants et varient de manière opposée avec la concentration en porteurs de charge.

D'autre part, l'augmentation du facteur de mérite requiert la diminution de la conductivité thermique, elle-même dépendante de la concentration de charges. Cette diminution doit alors être réalisée sans dégradation de la conductivité électrique, et, par conséquent par le biais des vibrations du réseau. À partir de ces paramètres intervenant dans le facteur de mérite, dans ce chapitre nous avons identifié les nouveaux matériaux considérés comme très prometteurs ainsi que les voies de recherche actuellement suivies pour l'optimisation du rendement de ces matériaux. Concernant les nouveaux matériaux considérés comme d'avenir, d'importantes recherches sont concentrées autour des composés du type  $Mg_2X$  ( $X = Si, Ge, Sn$ ) qui confèrent l'avantage, en termes de performances thermoélectriques, des matériaux conventionnels opérant à moyenne température ( $PbTe, CoSb_3$ ), mais également des avantages d'ordre économique et environnemental, si on considère les éléments Si et Sn (faible coût et non-toxicité). Toutefois, la principale limitation du facteur de mérite de ces matériaux réside dans leur forte conductivité thermique, et les efforts actuels portent essentiellement sur la diminution de celle-ci par la formation de solution solides  $Mg_2Si-Mg_2Sn$  et par leur élaboration sous forme de structures de *basse dimensionnalité*.

## I.7. Références

- [1] F.J. DiSalvo, *Science* 285 703-706. 1999
- [2] K. Vandaele, S.J. Watzman, B. Flebus, A. Prakash, Y. Zheng, S.R. Boona, J.P. Heremans, *Mater. Today Phys.* 1 39-49, 2017
- [3] L.E. Bell, *Science* 321 1457-1461. 2008.
- [4] G. S. Nolas, J. Sharp, et H. J. Goldsmid, *Thermoelectrics: basic principles and new materials developments*. Springer, 2001.
- [5] S. D. Mahantiet T. P. Hogan, *Chemistry, physics, and materials science of thermoelectric materials: beyond bismuth telluride*. Springer, 2003.
- [6] D. M. Rowe, *CRC Handbook of thermoelectrics*. CRC Press, 1995.
- [7] D. M. Rowe, *Thermoelectrics Handbook: macro to nano*. CRC/Taylor & Francis, 2006.
- [8] L. E. Bell, « Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems », *Science*, vol. 321, no. 5895, p. 1457 -1461, 2008.
- [9] T. Kajikawa, « Thermoelectric Power Generation System Recovering Industrial Waste Heat », in *Thermoelectrics handbook: macro to nano*, CRC/Taylor & Francis., D. M. Rowe, p. 50.1-50.28, 2006.
- [10] A. F. Ioffe, *Semiconductor thermoelements, and Thermoelectric cooling*. Infosearch, ltd., 1957.
- [11] M. Kishi et al., « Micro thermoelectric modules and their application to wristwatches as an energy source », in *18th International Conference on Thermoelectrics*, p. 301-307, 1999.
- [12] S. Priya et D. J. Inman, *Energy Harvesting Technologies*. Springer, 2008.
- [13] R. D. Abelson, « Space Missions and Applications », in *Thermoelectrics Handbook: macro to nano*, CRC/Taylor & Francis., D. M. Rowe, p. 56.1-56.29, 2006.
- [14] G. L. Bennett, « Space Nuclear Power: Opening the Final Frontier », *4th International Energy Conversion Engineering Conference and Exhibit (IECEC)*, San Diego, California, USA, 26-29 June 2006.
- [15] F. J. DiSalvo, « Thermoelectric Cooling and Power Generation », *Science*, vol. 285, no. 5428, p. 703 -706, 1999.
- [16] L. Bell, « Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems », *Science*, vol. 321, no. 5895, p. 1457-1461, 2008.
- [17] T. M. Tritt, « Thermoelectric phenomena, materials, and applications », *Annual Review of Materials Research*, vol. 41, no. 1, p. 433-448, 2011.
- [18] V. A. Semenyuk, « Thermoelectric cooling of electro-optic components », in *Thermoelectrics Handbook: macro to nano*, CRC/Taylor & Francis, p. 58.1-58.21, 2006.

- [19] T. M. Tritt, Thermal conductivity: theory, properties, and applications. Springer, 2004..
- [20] H. J. Goldsmid, « Recent Studies of Bismuth Telluride and Its Alloys », Journal of Applied Physics, vol. 32, no. 10, p. 2198, 1961.
- [21] J. P. Fleurial, L. Gailliard, R. Triboulet, H. Scherrer, et S. Scherrer, « Thermal properties of high quality single crystals of bismuth telluride--Part I: Experimental characterization », Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 49, no. 10, p. 1237-1247, 1988.
- [22] J. P. Fleurial, L. Gailliard, R. Triboulet, H. Scherrer, et S. Scherrer, « Thermal properties of high quality single crystals of bismuth telluride--Part II: Mixed-scattering model », Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 49, no. 10, p. 1249-1257, 1988.
- [23] H. J. Goldsmid, Introduction to Thermoelectricity. Springer, 2009.
- [24] G. J. Snyder et E. S. Toberer, « Complex thermoelectric materials », Nat Mater, vol. 7, no. 2, p. 105-114, 2008.
- [25] B. C. Sales, « Novel thermoelectric materials », Current Opinion in Solid State and Materials Science, vol. 2, no. 3, p. 284-289, 1997.
- [26] C. B. Vining, « ZT ~ 3.5: Fifteen years of progress and things to come », presented at the 5<sup>th</sup>European Conference on Thermoelectrics, ECT2007, Odessa House of Scientists, Odessa, Ukraine, 2007.
- [27] M. S. Dresselhaus et al., « New Directions for low dimensional thermoelectric materials », Advanced Materials, vol. 19, no. 8, p. 1043-1053, 2007.
- [28] T. C. Harman, M. P. Walsh, B. E. Laforge, et G. W. Turner, « Nanostructured thermoelectric materials », Journal of Electronic Materials, vol. 34, no. 5, p. L19-L22, 2005.
- [29] A. Shakouri, « Recent Developments in Semiconductor Thermoelectric Physics and Materials », Annual Review of Materials Research, vol. 41, no. 1, p. 399-431, 2011.
- [30] J. R. Szczech, J. M. Higgins, et S. Jin, « Enhancement of the thermoelectric properties in nanoscale and nanostructured materials », Journal of Materials Chemistry, vol. 21, no. 12, p. 4037, 2011.
- [31] F. J. DiSalvo, « Thermoelectric Cooling and Power Generation », Science, vol. 285, no. 5428, p. 703 -706, 1999.
- [32] G. Slack, CRC Handbook of Thermoelectrics (éd. Rowe, D.) isbn : 9780849301469 CRC Press, 1995
- [33] C.GODART, Matériaux à effets thermoélectriques. Techniques de l'ingénieur Matériaux actifs et intelligents 2016
- [34] J.-P. Maurice Gerl, Issi. Physique des Matériaux, 701 1997

- [35] D. G. Cahill, S. K. Watson, & R. O. Pohl, *Phys. Rev. B* 46, 6131–6140 1992
- [36] D. Bérardan, *Etude de Skutterudites de terres-rares (R) et de métaux d (M) du type RM<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> : de nouveaux matériaux thermoélectriques pour la génération d'électricité* Thèse Université Paris XII Val de Marne, juillet 2004
- [37] G.A. Slack, V.G. Tsoukala, Some properties of semiconducting IrSb<sub>3</sub>, *J. Appl. Phys.* 76 1665-1671. 1994
- [38] B.C. Sales, D. Mandrus, R.K. William, Filled skutterudite antimony: a new class of thermoelectric materials, *Science* 272 1325-1328. 1996
- [39] G.S. Nolas, J.L. Cohn, G.A. Slack, S.B. Schujman, Semiconducting Ge Clathrates: promising candidates for thermoelectric applications, *Appl. Phys. Lett.* 73 178-180. 1998
- [40] 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.
- [41] G. J. Snyder, & E. S. Toberer, Complex thermoelectric materials. *Nature Materials* 7, 105–114 .2008.
- [42] G. S. Nolas, D. Wang, et M. Beekman, « Transport properties of polycrystalline Mg<sub>2</sub>Si<sub>1-y</sub>Sb<sub>y</sub> (0 ≤ y < 0.4) », *Physical Review B*, vol. 76, no. 23, p. 235204, 2007.
- [43] J. L. Corkillet M. L. Cohen, « Structural, bonding, and electronic properties of IIA-IV antiferroite compounds », *Physical Review B*, vol. 48, no. 23, p. 17138, 1993.
- [44] J.-IchiTani et H. Kido, « Thermoelectric properties of Bi-doped Mg<sub>2</sub>Si semiconductors », *Physica B: Condensed Matter*, vol. 364, no. 1-4, p. 218-224, 2005.
- [45] J.-IchiTani et H. Kido, « Thermoelectric properties of Sb-doped Mg<sub>2</sub>Si semiconductors » *Intermetallics*, vol. 15, no. 9, p. 1202-1207, 2007.
- [46] J.-IchiTani et H. Kido, « Thermoelectric properties of p-doped Mg<sub>2</sub>Si semiconductors », *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 46, no. 6, p. 3309-3314, 2007.
- [47] T. Sakamoto et al., « Thermoelectric behavior of Sb- and Al-Doped n-Type Mg<sub>2</sub>Si Device Under Large Temperature Differences », *Journal of Electronic Materials*, vol. 40, no. 5, p. 629-634, 2011.
- [48] M. Akasaka et al., « The thermoelectric properties of bulk crystalline n- and p-type Mg<sub>2</sub>Si prepared by the vertical Bridgman method », *Journal of Applied Physics*, vol. 104, no. 1, p. 013703, 2008.

- [49] H. Ihou-Mouko, C. Mercier, J. Tobola, G. Pont, et H. Scherrer, « Thermoelectric properties and electronic structure of p-type Mg<sub>2</sub>Si and Mg<sub>2</sub>Si<sub>0.6</sub>Ge<sub>0.4</sub> compounds doped with Ga », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509, no. 23, p. 6503-6508, 2011.
- [50] J.-Y. Jung et I.-H. Kim, « Solid-State Synthesis of Te-Doped Mg<sub>2</sub>Si », *Journal of Electronic Materials*, vol. 40, no. 5, p. 1144-1149, 2011.
- [51] W. Fan, R. Chen, L. Wang, P. Han, et Q. Meng, « First-Principles and Experimental Studies of Y-Doped Mg<sub>2</sub>Si Prepared Using Field-Activated Pressure-Assisted Synthesis », *Journal of Electronic Materials*, vol. 40, no. 5, p. 1209-1214, 2011.
- [52] J. J. Martin, « Thermal conductivity of Mg<sub>2</sub>Si, Mg<sub>2</sub>Ge and Mg<sub>2</sub>Sn », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 33, no. 5, p. 1139-1148, 2014.
- [53] R. J. LaBotz et D. R. Mason, « The Thermal Conductivities of Mg<sub>2</sub>Si and Mg<sub>2</sub>Ge », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 110, no. 2, p. 121-126, 2017.
- [54] V. K. Zaitsev, E. N. Tkalenko, et E. N. Nikitin, « Lattice thermal conductivity of Mg<sub>2</sub>Si-Mg<sub>2</sub>Sn, Mg<sub>2</sub>Ge-Mg<sub>2</sub>Sn, and Mg<sub>2</sub>Si-Mg<sub>2</sub>Ge solid solutions », vol. 11, p. 221, 2018.
- [55] M. I. Fedorov, V. K. Zaitsev, et M. V. Vedernikov, « Some peculiarities of development of efficient thermoelectrics based on silicon compounds », in *Proceedings of the 25th International Conference on Thermoelectrics ICT'06, Vienna, Austria*, p. 111-114, 2006.

# —————→ **C** *hapitre II* ←————

## **T** *héorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)*

---

---

*II.1 Introduction*

*II. 2 Approximation de Born-Oppenheimer*

*II.3 Les approximations de Hartree et Hartree-Fock (HF)*

*II.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)*

*II.4.1 Manuel historique sur l'évolution de la théorie DFT*

*II.4.2 Principe de la théorie*

*II.4.3 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn*

*II.4.4 L'équation de Kohn – Sham*

*II.4.5 Solution de l'équation Kohn – Sham*

*II.4.6 Les différents types d'approximation de la  $E_{xc}[\rho]$*

*II.4.6.1 Approximation de la densité locale (LDA)*

*II.4.6.2 Approximation de la densité locale de spin (LSDA)*

*II.4.6.3 Approximation du gradient généralisé GGA*

*II.4.6.4 Approximation EV-GGA*

*II.4.6.5 Approximation de Becke et Johnson modifiée (mBJ)*

*II.4.7 L'auto-cohérence dans les calculs*

*II.5 Conclusion*

*II.6 Références*

---

---

## II.1. Introduction

Les techniques utilisées dans l'étude de la structure électronique des matériaux et la compréhension de nombreuses caractéristiques constituent un outil de base, et à chaque fois ces techniques ont constamment des mises à jour et des améliorations, en particulier avec le développement technologique, qui dépendent principalement des simulations à l'aide des moyens de calculs rapides, tels que les clusters et les ordinateurs sophistiqués. L'avantage de ces techniques est de gagner du temps et de compenser certaines expériences coûteuses. De plus, certains essais sont très sérieux, tels que les expériences dans le domaine des radiations nucléaires et les expériences sur certains produits chimiques dangereux. De plus, il donne la propriété de contrôler théoriquement et de fixer certains facteurs lors de l'utilisation de simulateurs, ce qui peut être difficile expérimentalement. Ces techniques, et parmi elles la méthode ab-initio, reposent sur la simplification de l'étude d'un système très complexe constitué d'un grand nombre d'atomes et d'électrons, interagissant entre eux (interactions quantiques), difficile à résoudre par les méthodes classiques.

En 1926, Erwin Schrödinger (prix Nobel en physique en 1933) présente la formalisation mathématique du mouvement d'un ensemble d'électrons et d'atomes, sous la forme d'une équation d'onde [1].

En mécanique quantique, cette équation joue un rôle équivalent à la relation fondamentale de la dynamique en mécanique classique. Pour un système donné, dans un état stationnaire, c'est-à-dire d'énergie constante, l'équation de Schrödinger prend la forme de l'équation aux valeurs propres suivante :

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

Où  $\vec{R}_I$  et  $\vec{r}_i$  sont les coordonnées des noyaux (I) et des électrons (i).

H : opérateur Hamiltonien non relativiste associé à la somme de l'énergie cinétique et l'énergie potentielle du système.

E : énergie de l'état stationnaire.

$\Psi$  : fonction d'onde qui dépend des coordonnées des électrons et des noyaux.

La résolution et l'obtention des propriétés électroniques des solides passent par le traitement d'un problème à N-corps. Rappelons que cette fonction d'onde décrit le système de la manière la plus complète possible. Cette équation ne peut être résolue exactement dans les systèmes possédant un nombre important d'électrons à cause du terme de répulsion électronique figurant dans le Hamiltonien on doit chercher une solution approchée. Alors l'objectif central de l'étude théorique est d'obtenir une solution (de l'équation de Schrödinger) qui soit la plus proche possible de la solution du système physique réel pour l'utiliser dans l'interprétation des phénomènes étudiés. Dans la pratique, et afin de simplifier la résolution de l'équation (II.1), on effectue généralement des approximations, l'une de ces approximations est celle de Born-Oppenheimer [2].

## II.2 Approximation de Born-Oppenheimer

Un cristal est constitué d'un très grand nombre de particules en interaction : Les électrons qui sont des particules légères, et les noyaux qui sont beaucoup plus lourds. Le Hamiltonien total du système s'écrit :

$$H = \hat{T} + \hat{V} \quad (\text{II.2})$$

Avec  $T = T_e + T_n$  et  $V = V_{ee} + V_{en} + V_{nn}$

Où  $T_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \vec{\nabla}_i^2$  Terme d'énergie cinétique d'électrons ( $m_i$  la masse de l'électron  $i$ ).

$T_n = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2m_I} \vec{\nabla}_I^2$  Terme d'énergie cinétique du noyau ( $m_I$  la masse du noyau  $I$ ).

$V_{nn} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}$  Terme du potentiel d'interaction noyau – noyau.

$V_{ne} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I,j} \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_j|}$  Terme du potentiel d'interaction électron – noyau.

$V_{ee} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$  Terme du potentiel d'interaction électron-électron.

Le calcul de l'état d'énergie d'un cristal constitué d'un très grand nombre de particules en interaction (électrons et noyaux atomiques) est difficile, car l'équation de Schrödinger contient  $3(Z+1)N$  variables,  $N$  étant le nombre des atomes du cristal. En vue de cela, il est

évident qu'on ne peut pas obtenir une solution générale à cette équation. Alors il est nécessaire de passer par un certain nombre d'hypothèses simplificatrices, en premier en négligeant d'abord les effets de température.

La 2<sup>ème</sup> approximation consiste à limiter les interactions entre les particules aux termes les plus importants que constituent les interactions coulombiennes (en négligeant les interactions magnétique spin-spin et spin orbitales). Alors le Hamiltonien s'écrit :

$$H = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \vec{\nabla}_i^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2m_I} \vec{\nabla}_I^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{I,J} \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_j|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$$

Où  $i, j$  pour les électrons et  $I, J$  pour les noyaux,  $Z$  représente le nombre de charge,  $m_i$  la masse de l'électron  $m_I$  la masse de noyau.

Les électrons et les noyaux ayant des masses très différentes, on peut considérer que pour chaque déplacement des noyaux, les électrons peuvent se repositionner très rapidement. Cette approximation, dite de Born-Oppenheimer [2], est tout à fait justifiée lorsque les positions des noyaux restent proches de leurs positions d'équilibre. Donc on écrit la fonction d'onde totale du système  $\Psi(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i)$  sous la forme d'un produit d'une fonction électronique  $\Psi_e(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i)$  et d'une fonction nucléaire  $\Psi_n(\vec{R}_I^0)$  Donc on peut séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons, et les états propres caractérisés sous la forme :

$$\Psi(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i) = \Psi_n(\vec{R}_I^0) \Psi_e(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i) \quad (\text{II.4})$$

Et l'équation de Schrödinger s'écrit :

$$[T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}] \Psi(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i) = E \Psi(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i) \quad (\text{II.5})$$

$$[T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}] \Psi_n(\vec{R}_I^0) \Psi_e(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i) = E \Psi_n(\vec{R}_I^0) \Psi_e(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i) \quad (\text{II.6})$$

Alors l'équation électronique s'écrit comme suit :

$$H_e \Psi_e(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = [T_e + V_{ee} + V_{en}] \Psi_e(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i) = E_e(\vec{R}_I^0) \Psi_e(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i) \quad (\text{II.7})$$

Où  $E_e(\vec{R}_I^0)$  est l'énergie électronique (la valeur propre du Hamiltonien électronique) qui dépend des coordonnées des noyaux, et  $\Psi_e(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i)$  est la fonction d'onde électronique, elle dépend explicitement des coordonnées électroniques, et des coordonnées atomiques.

On remplace l'équation (II.7) en (II.6) et on obtient :

$$H_n \Psi_n(\vec{R}_I^0) = [T_n + V_{nn} + E_e(\vec{R}_I^0)] \Psi_n(\vec{R}_I^0) = E \Psi_n(\vec{R}_I^0) \quad (\text{II.8})$$

Une fois les équations électroniques (II.7) résolues, il est possible de résoudre le problème nucléaire de l'équation (II.8).

En s'appuyant sur l'importante différence de masse entre les noyaux et les électrons, on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux :

$$\begin{cases} [T_e + V_{ee} + V_{en}] \Psi_e(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i) = E_e(\vec{R}_I^0) \Psi_e(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i) & (A) \\ [T_n + V_{nn} + E_e(\vec{R}_I^0)] \Psi_n(\vec{R}_I^0) = E \Psi_n(\vec{R}_I^0) & (B) \end{cases}$$

L'énergie électronique  $E_e(\vec{R}_I^0)$  de l'équation (A) apparait ensuite comme contribution potentielle dans l'équation (B) à la valeur propre.

Dans l'étude des états électroniques du cristal, on n'utilise que l'équation (A) (les noyaux sont fixes à leur position d'équilibre donc  $R = \text{cte}$  ; alors  $V_{nn}$  devient constante parce qu'il ne dépend que de la position des noyaux  $R$ ) .

La simplification de Born-Oppenheimer réduit la complexité de l'équation de Schrödinger mais elle resta insuffisante en raison des interactions entre les électrons qui sont très compliqué, ce qui nous obligea à recourir à des simplifications supplémentaires telles que les approximations de Hartree [3] et Hartree-Fock [3, 4].

### II.3 Les approximations de Hartree et Hartree-Fock (HF)

L'approximation de Hartree-Fock a été développée pour la première fois par Hartree [3] en 1928, pour décrire de façon plus précise la structure électronique des atomes, en tenant compte de l'interaction électrostatique à deux corps entre les électrons.

La résolution de l'équation électronique (A) est la principale problématique de la théorie quantique. Cette équation consiste en à un problème à N corps (parce que le terme d'interaction électron-électron  $V_{ee}$  représente l'énergie de répulsion inter électronique), elle ne peut pas être résolue exactement, alors on doit faire des approximations à l'aide de l'utilisation des fonctions d'ondes approchées.

L'approximation de Hartree consiste à supposer que chaque électron se déplace indépendamment dans un champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux. L'approche de Hartree ramène le problème relatif à un grand nombre d'électrons à un problème à un seul électron (on considère que le mouvement de cet électron est décorrélé et il n'y a aucune relation entre le mouvement de cet électron et les autres). D'une autre manière, si on considère deux électrons 1 et 2, la probabilité de présence de l'électron de coordonnées  $r_1$  dans l'orbitale  $i$  est indépendante de celle de l'électron de coordonnées  $r_2$ .

Le Hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltoniens chacun décrivant le comportement d'un seul électron :

$$H = \sum_i h_i \quad (\text{II.10})$$

Donc l'équation de Schrödinger à une particule, appelée équation de Hartree, s'écrit sous la forme :

$$h_i \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (\text{II.11})$$

Où  $h_i$  est le Hamiltonien à un électron s'écrit sous la forme :

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i - \sum_l \frac{Z_l e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l^0|} + \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.12})$$

Où le 2<sup>ème</sup> terme est l'énergie potentielle de l'électron  $i$  dans le champ de tous les noyaux  $I$  et le 3<sup>ème</sup> terme correspond au champ effectif de Hartree.

La méthode de Hartree approximait l'interaction entre électrons et la limitait juste du côté coulombien de répulsion entre les électrons, qui repose principalement sur deux variables, la charge électrique et la distance qui les sépare. De plus, les électrons étant considérés sans spin, en conséquence, les termes d'échange et de corrélation sont les deux éléments manquants les plus importants de l'approximation de Hartree et par conséquent les solutions ne sont pas antisymétriques et ne vérifient pas le principe de Pauli. Il est donc nécessaire d'exposer cette approche à d'autres améliorations grâce à Fock.

Dans l'approximation de Hartree-Fock [3, 4] ou l'approximation de particules indépendantes, l'indépendance de particules doit être pris au sens des probabilités indépendantes, c'est-à-dire où les probabilités pour  $N$  particules sont factorisées en produit de  $N$  probabilités pour chacune des particules. L'état de système électronique  $\Psi_e$  à  $N_e$  électrons, qui ne tient pas compte du principe de Pauli [5] peut donc être approché par un produit direct de  $N_e$  états de particules individuelles  $\Psi_i$ , supposant alors que la fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonctions d'espace et de spin associées à chaque électron (ou spin-orbitales).

$$\Psi_e = \prod_i \quad (\text{II.13})$$

L'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$E_e = \sum_i \varepsilon_i \quad (\text{II.14})$$

L'approche de Hartree permet de ramener l'équation d'un système à plusieurs électrons à un système à un seul électron. Mais cette théorie néglige les effets d'échange-corrélation, en plus du fait que la fonction d'onde de Hartree n'a pas inclus les effets du principe d'exclusion de Pauli car la fonction d'onde n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules quelconques.

La fonction d'onde doit être antisymétrique c'est-à-dire que l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde doit entraîner l'apparition d'un signe négatif :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_i, \vec{r}_j, \dots \dots \dots \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_i, \vec{r}_j, \dots \dots \dots \vec{r}_N) \quad (\text{II.15})$$

En 1930, Fock [4] a introduit l'antisymétrisation par rapport à l'échange de deux électrons quelconques. Donc, Fock a corrigé ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde totale est donc remplacée par un déterminant de Slater [6] qui s'écrit sous la forme :

$$\Psi_{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{bmatrix} \quad (\text{II.16})$$

Où  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est un facteur de normalisation.

Après inclusion de l'échange à l'aide du déterminant de Slater, on peut noter que l'interaction électron-électron contient une partie d'interaction coulombienne, et une partie d'échange.

Pour résoudre l'équation de Schrödinger de la forme  $\hat{H}\Psi_{HF} = E\Psi_{HF}$ , on a préféré utiliser le principe variationnel. Ce principe stipule qu'il existe une équivalence entre la résolution de l'équation de Schrödinger, et la minimisation de la fonctionnelle énergie  $E[\Phi]$  définie par [7]:

$$E[\Phi] = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (\text{II.17})$$

C'est-à-dire :

$$\hat{H}|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle \Leftrightarrow \delta E[\Phi] = 0 \quad (\text{II.18})$$

Malgré les améliorations apportées par Slater et Fock à la méthode de Hartree-Fock (HF) par l'addition du terme d'échange, cette méthode ne traite pas les corrélations entre les électrons. Nous préférons alors appliquer une autre méthode, comme la DFT.

## II.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a le même principe que la méthode de Hartree-Fock (HF) (elle cherche une solution de l'équation de Schrödinger pour le système électronique qui contient un grand nombre de particules). Donc, elle écrit l'équation de Schrödinger sous la forme d'un terme cinétique et d'un terme de potentiel en fonction unique de la densité électronique contrairement à la méthode HF qui l'écrit en fonction d'onde. La comparaison entre les deux méthodes est donnée dans le Tableau II.1.

**Tableau II. 1:** Comparaison entre les deux méthodes HF et DFT.

HF	DFT
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Principe : Résoudre l'équation de Schrödinger en considérant les fonctions d'ondes comme variable de base</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Principe : Résoudre l'équation de Schrödinger en considérant la densité électronique comme variable de base.</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Basée sur la théorie du champ moyen.</li> <li>➤ Permet de calculer les fonctions d'ondes et les énergies propres pour obtenir l'énergie de l'état fondamental.</li> <li>➤ Dépend du grand nombre de variables, ce qui rend l'équation très compliquée et prend beaucoup du temps.</li> <li>➤ Les fonctions d'ondes qui sont les solutions obtenues de l'équation de Schrödinger n'ont pas de signification physique.</li> <li>➤ Ne tient pas en compte les termes de corrélations.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Basée sur les deux théorèmes de Hohenberg–Sham et passe de l'équation de Schrödinger vers les équations de Kohn-Sham pour trouver la solution.</li> <li>➤ Permet de réduire le nombre de variable ce qui rend l'équation plus simple et plus rapide par rapport à la méthode HF.</li> <li>➤ Utilise la densité électronique qui a un sens physique.</li> <li>➤ Permet de Traiter les termes de corrélations.</li> </ul>

**Conclusion** : La méthode DFT joue un rôle important et on peut la considérer comme une amélioration de la méthode HF.

En conséquence, on peut considérer la théorie de la fonctionnelle de la densité **DFT** [8–13] comme une reformulation du problème à N corps à l'aide de la mécanique quantique en exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique. La densité électronique  $\rho(\vec{r})$  dans la méthode DFT joue le même rôle que la fonction d'onde  $\Psi$  dans la méthode HF d'un système en considérant la densité comme variable de base.

#### II.4.1 Manuel historique sur l'évolution de la théorie DFT

1. En 1927, **L.H. Thomas** et **E. Fermi** [14, 15] posèrent l'idée d'exprimer l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel (champ de Coulomb  $V_e(\vec{r})$  créé par l'ensemble des noyaux fixes) en fonction de la densité  $\rho(\vec{r})$  de ces électrons. L'énergie totale du système est constituée de l'énergie cinétique des électrons (l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons uniforme) et leur interaction Coulombienne et leur interaction avec les noyaux, sans tenir en compte l'énergie d'échange et de corrélation.

2. **P.A. Dirac** améliore le modèle de Thomas et Fermi et formule un terme d'échange [16] comme on verra dans la méthode LDA.

3. **J. C. Slater** [17] développe un modèle basé sur la densité électronique et l'améliore avec un potentiel local. Cette méthode est appelée Hartree-Fock-Slater ou  $X_\alpha$ .

4. En 1964, **Hohenberg** et **Kohn** [9] proposent la formulation de la DFT à partir de deux théorèmes fondamentaux.

#### II.4.2 Principe de la théorie

Cette théorie consiste à écrire l'énergie totale d'un système à plusieurs électrons en interaction comme une fonctionnelle unique de la densité, on calcule alors l'énergie du système qui dépend de la densité électronique au lieu de la fonction d'onde.

En mécanique quantique, la position de l'électron n'est pas déterminée parfaitement. Cette idée est justifiée selon le principe d'incertitude de Heisenberg [18], alors le mouvement de l'électron est décrit à partir d'une fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  qui n'aura aucun sens physique mais qui contient toutes les informations concernant les électrons du système [19]. On peut remplacer la fonction d'onde par une autre quantité physique nommée la densité électronique obtenue par la multiplication de la fonction  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  à  $\Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ .

Donc, la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  d'un système à  $n$  électrons, associée à une fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  signifie la probabilité de présence d'un électron dans un volume unitaire  $dr$ , donc elle permet de connaître les régions de l'espace où se trouve l'électron le plus souvent.

L'expression de la densité électronique est donnée par :

$$\rho(\vec{r})dr = \sum_{i=0}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.19})$$

Cette densité électronique a un sens physique et elle est une fonction positive dépendant des coordonnées (x,y,z) de l'espace et indépendante du nombre des électrons du système. En plus, elle réalise les deux conditions suivantes :

$$\int \rho(\vec{r})dr = N \quad (\text{II.20})$$

i.e., lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace on obtient le nombre total des électrons

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{II.21})$$

i.e., la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  s'annule à l'infini.

### II.4.3 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn [9] posent deux théorèmes fondamentaux de la DFT valable pour un état fondamental non dégénéré, ces deux théorèmes sont énoncés dans les articles [20–23].

#### Première théorème :

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn [9] montre que pour un système de  $N$  électrons, il y a un seul potentiel extérieur  $V(r)$  correspondant, qui donne la densité de charge de l'état fondamental du système non dégénéré  $\rho(\vec{r})$ .

La conséquence directe du premier théorème indique que pour un potentiel extérieur l'énergie totale de l'état fondamental non dégénéré du système  $E$  est toujours déterminée uniquement par la densité de charge, et d'autre part l'énergie totale du système est une fonctionnelle unique de la densité des électrons  $\rho(\vec{r})$  pour un potentiel extérieur  $V(r)$ .

En utilisant les formules mathématiques, on peut écrire :

$$E[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle = \langle \Psi | T + U + V | \Psi \rangle = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle + \langle \Psi | V | \Psi \rangle \quad (\text{II.22})$$

En posant :  $F[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle$  on trouve :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})dr^3 \quad (\text{II.23})$$

Où  $F[\rho]$  est une fonctionnelle de la densité  $\rho(\vec{r})$  universelle indépendante du système et du potentiel extérieur  $V(\vec{r})$ .

La fonctionnelle universelle  $F[\rho]$  [20] peut être décrite comme une contribution de deux parties : la première correspond à la fonctionnelle d'énergie cinétique, et la deuxième correspond à la fonctionnelle d'énergie d'interaction électronique.

$$F[\rho] = T[\rho] + U[\rho] \quad (\text{II.24})$$

Le potentiel extérieur est le potentiel créé par les noyaux (d'attraction électrons noyaux) qui peut être exprimé sous la forme :

$$V_{ext}(\vec{r}_i) = -\frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (\text{II.25})$$

Où  $Z_A$  est la charge du noyau,  $r_{iA}$  est la distance entre le noyau A et l'électron i.

### Deuxième théorème :

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn [9] montre que pour obtenir l'énergie totale exacte de l'état fondamental du système, il faut trouver la densité  $\rho_0(r)$  exacte qui minimise la fonctionnelle d'énergie  $E[\rho(\vec{r})]$ .

$$E(\rho_0(r)) \leq E[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.26})$$

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.27})$$

Donc, si la densité électronique qui minimise la fonctionnelle d'énergie est connue, on peut facilement déterminer la fonction d'onde et l'énergie exacte de l'état fondamental.

On va chercher la minimisation de la fonctionnelle d'énergie totale du système, en appliquant le principe variationnel (minimisation de la fonctionnelle d'énergie) comme il l'est pour la fonction d'onde dans la méthode HF que nous avons vu précédemment. Alors on écrit la relation de la minimisation comme suit [24]:

$$\frac{dE[\rho(\vec{r})]}{d\rho(\vec{r})} = 0 \quad (\text{II.28})$$

On trouve :

$$\frac{dF[\rho(r)]}{d\rho(\vec{r})} + V(r) = 0 \quad (\text{II.29})$$

Généralement, l'ignorance de la formule analytique de cette fonctionnelle  $F[\rho]$  nous oblige à utiliser une fonctionnelle approchée.

#### II.4.4 L'équation de Kohn – Sham

Pour un système d'électrons en interaction, l'énergie est décomposée en trois termes: le premier représente le potentiel d'interaction noyau-électron  $V_{NE}$  généralement considéré comme un potentiel extérieur, et les deux derniers sont l'énergie cinétique du système  $T$  et le terme d'interaction électron-électron  $V_{ee}$ , ces deux termes sont inconnus. Alors on peut écrire :

$$E[\rho] = V_{NE}[\rho] + V_{ee}[\rho] + T[\rho] \quad (30)$$

Pour pallier ce problème, Kohn et Sham (en 1965) [22] considèrent un système fictif non corrélé d'électrons non interagissant possédant les propriétés suivantes :

a. Les fonctions d'ondes de Kohn et Sham (orbitales)  $\varphi_i$  ne sont pas identiques avec les fonctions d'onde de Hartree-Fock.

b. Les orbitales de Kohn et Sham, qui sont des fonctions d'onde spatiale pour un unique électron (une orbitale spatiale décrit la distribution spatiale de l'électron) sont les solutions de l'équation de Schrödinger, et sont soumises à la contrainte d'orthonormalité :

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \begin{cases} 1 & \text{pour } i = j \\ 0 & \text{pour } i \neq j \end{cases} \quad (\text{II.31})$$

c. Le système fictif possède la même densité que le système réel, cette propriété permet d'exprimer les termes  $V_{NE}$  et  $T$  sans faire d'approximations.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{occ} \varphi_i^*(\vec{r}) \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.32})$$

Où la sommation porte sur toutes les orbitales occupées.

d. L'énergie cinétique du système réel est positive et contient deux termes : terme d'énergie cinétique pour les électrons sans corrélation égale à l'énergie cinétique du système fictif  $T_s$  positive et un terme qui résulte à cause de la corrélation sur l'énergie cinétique noté  $T_c$  [19] donc on peut écrire :

$$\begin{aligned} (0 < T_c < T) \\ T = T_s + T_c \end{aligned} \quad (\text{II.33})$$

Alors on peut déduire l'énergie de la corrélation cinétique  $T_c$  :

$$T_c = \langle \Psi | T | \Psi \rangle - \langle \varphi | T_s | \varphi \rangle \quad (\text{II.34})$$

Le potentiel  $V_{ee}$  est positif dans le système réel, il contient tous les termes :

✓ L'interaction de répulsion de tous les électrons qui est nommée terme de Hartree ou terme de coulomb noté  $J$  qui est aussi positif.

✓ L'énergie d'échange résultante pour les électrons de même spin noté  $K$  qui est négative.

✓ L'énergie potentielle de corrélation  $U_c$  qui est négative donc on peut écrire la relation suivante :

$$\langle \Psi | V_{ee} | \Psi \rangle = U(\rho) + K(\rho) + U_c \quad (\text{II.35})$$

Mais dans le système fictif le potentiel  $V_{ee}$  contient le terme de Hartree de répulsion entre tous les électrons  $U(\rho)$  et le terme d'échange  $K(\rho)$ , nous notons qu'il n'y a pas de terme de corrélation. Donc, on peut écrire :

$$\langle \varphi | V_{ee} | \varphi \rangle = U(\rho) + K(\rho) \quad (\text{II.36})$$

D'après les deux dernières formules on déduit l'énergie potentielle de corrélation :

$$U_c = \langle \Psi | V_{ee} | \Psi \rangle - \langle \varphi | V_{ee} | \varphi \rangle \quad (\text{II.37})$$

Donc, Kohn et Sham réécrivent l'énergie de l'état fondamental du système réel sous la forme suivante :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{NE}[\rho] + U[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II.38})$$

- Le premier terme  $T_s$  est le terme d'énergie cinétique du système fictif :

$$T_s[\rho] = \left\langle \varphi_i \left| \frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta \right| \varphi_i \right\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_i \int \varphi_i \nabla^2 \varphi_i^* dr_i \quad (\text{II.39})$$

- Le deuxième terme  $V_{NE}$  représente l'interaction d'attraction Noyau-électron considéré comme un potentiel extérieur et donné sous la forme :

$$V_{NE}[\rho] = - \int \sum_{I,i} \frac{Z_I \rho(\vec{r})}{|\vec{R}_I - \vec{r}|} dr \quad (\text{II.40})$$

- Le troisième terme  $U$  représente l'interaction de répulsion coulombienne inter-électronique et on peut le nommer l'énergie de Hartree, car il contient la somme de tout l'effet coulombien entre les électrons sans tenir en compte de l'effet de principe de Pauli. La formule  $U[\rho]$  est donnée par :

$$U[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr dr' \quad (\text{II.41})$$

- Le quatrième terme  $E_{xc}$  appelé énergie d'échange-corrélation est inconnu. il rassemble l'énergie de corrélation  $E_c$  et de l'échange  $E_x$ .

$$E_{xc}[\rho] = E_c[\rho] + E_x[\rho] \quad (\text{II.42})$$

L'énergie de corrélation  $E_c[\rho]$  est la somme de contribution de corrélation dans le potentiel  $U_c$  et de corrélation d'énergie cinétique  $T_c$ .

$$E_c[\rho] = U_c + T_c \quad (\text{II.43})$$

L'énergie d'échange  $E_x[\rho]$  résulte de l'application du principe de Pauli. Ce terme est la différence entre l'énergie potentielle  $V_{ee}$  du système fictif et le potentiel de Hartree, en conséquence elle s'écrit sous la forme suivante :

$$K(\rho) = \langle \varphi | V_{ee} | \varphi \rangle - U = - \sum_{k,l}^N \int \frac{\varphi_k(\vec{r}_1) \varphi_k^*(\vec{r}_2) \varphi_l^*(\vec{r}_1) \varphi_l(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{II.44})$$

En appliquant le principe variationnel à l'équation (II. 38) on trouve :

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.45})$$

$V_{ext}(\vec{r})$  : le potentiel coulombien dû au noyau.

$V_H(\vec{r})$  : le potentiel de Hartree.

$V_{xc}(\vec{r})$  : le potentiel d'échange-corrélation.

On pose  $V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})$  on trouve :

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{eff}(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.46})$$

L'application du principe variationnel permet de trouver l'équation de Kohn-Sham [22] suivante :

$$H_{KS} \varphi_i(\vec{r}) = [T_s[\rho] + V_{KS}[\rho]] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon^{KS} \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.47})$$

Ou  $\varepsilon^{KS}$  et  $\varphi_i(\vec{r})$  sont respectivement les valeurs propres et les fonctions propres mono électroniques.

Cette équation est similaire à l'équation de Hartree-Fock avec une petite différence, quand on remplace le potentiel d'échange dans la méthode HF par le potentiel d'échange-corrélation.

#### II.4.5 Solution de l'équation Kohn – Sham

La résolution de l'équation de Kohn et Sham demande à déterminer le potentiel de Kohn et Sham  $V_{KS}$ , pour déterminer ce dernier, il faut connaître la fonctionnelle d'échange et de corrélation qui est source de problèmes. Donc, la principale difficulté de la **DFT** réside dans la détermination de la fonctionnelle échange-corrélation  $E_{xc}[\rho]$  qui n'a pas une expression analytique exacte connue.

En effet, l'énergie échange-corrélation est décomposée en deux parties : partie d'échange qui apparaît dans la théorie de Hartree-Fock pour assurer la stabilité énergétique à partir de l'investigation du principe de Pauli « deux électrons de même spin ne peuvent pas se trouver dans le même état magnétique », l'application de ce principe conduit à une diminution d'interaction de répulsion entre les électrons. La deuxième partie est l'effet de corrélations entre les électrons, qui signifie le comportement de chaque électron en présence des autres électrons et en d'autre part, l'effet de la corrélation est une très petite partie et peut être expliqué en deux aspects. Corrélation de Coulomb : ce type est produit pour les électrons de spins opposés, on peut trouver deux électrons en même point d'espace mais ils sont positionnés de loin l'un de l'autre. Donc, il apparaît une corrélation spatiale entre les positions spatiales d'électrons à cause de l'interaction de répulsion entre deux électrons de même charge. L'autre aspect apparaît dans l'énergie cinétique car l'électron ne se meut pas dans tout l'espace sans tenir en compte les positions et les mouvements des autres électrons.

En somme, la corrélation résulte de l'influence de la présence d'autres électrons (de spins opposés) sur le mouvement et des interactions de répulsion entre eux, ceci on peut l'exprimer par les formules suivantes :

$$E_c[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle - \langle \varphi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \varphi \rangle \quad (\text{II.48})$$

$$E_c = (T + \hat{V}_{ee}) - (T_s + U + E_x) \quad (\text{II.49})$$

$$E_c = (T - T_s) + (\hat{V}_{ee} - U - E_x) = T_c + U_c \quad (\text{II.50})$$

L'énergie de corrélation  $E_c$  est positive ou nulle.

$\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$  L'énergie cinétique et potentielle pour le système réel.

$\langle \varphi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \varphi \rangle$  L'énergie cinétique et potentielle pour le système fictif.

L'énergie de corrélation correspond à la différence entre l'énergie exacte et l'énergie de Hartree-Fock et exprime mathématiquement par la relation suivante :

$$E_c = E_{exact} - E_{HF} \quad (\text{II.51})$$

Pour résoudre l'équation de Kohn et Sham, nous développons les orbitales de Kohn et Sham sur une base exprimée par la formule suivante :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum_j C_{ij} \varphi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.52})$$

Où  $\varphi_j(\vec{r})$  sont les fonctions de base et  $C_{ij}$  sont les coefficients de développement.

Il reste de déterminer les coefficients  $C_{ij}$  par l'insertion d'une base développée dans l'équation de Kohn et Sham, on obtient :

$$H_{KS} |\varphi_i\rangle = \varepsilon_{KS} |\varphi_i\rangle \quad (\text{II.53})$$

$$\sum_j C_{ij} H_{KS} |\varphi_j\rangle = \sum_j C_{ij} \varepsilon_{KS} |\varphi_j\rangle \quad (\text{II.54})$$

En multipliant l'équation (II.54) à gauche par  $\langle \varphi_k |$  on trouve :

$$\langle \varphi_k | \sum_j C_{ij} H_{KS} |\varphi_j\rangle = \langle \varphi_k | \sum_j C_{ij} \varepsilon_{KS} |\varphi_j\rangle \quad (\text{II.55})$$

$$\sum_j (\langle \varphi_k | H_{KS} |\varphi_j\rangle - \varepsilon_{KS} \langle \varphi_k | \varphi_j \rangle) C_{ij} = 0 \quad (\text{II.56})$$

Cette équation est identique à l'équation séculaire :  $(H_{KS} - \varepsilon_i S) = 0$

Pour obtenir les coefficients  $C_{ij}$ , on utilise dans la diagonalisation de la matrice de l'équation (II. 56) un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par le schéma (Figure II.1).

## II.4.6 Les différents types d'approximation de la $E_{xc}[\rho]$

A cause de la complexité du calcul de  $E_{xc}$ , on va utiliser des approximations pour pallier ce problème. Il existe plusieurs approximations de la fonctionnelle d'échange-corrélation parmi lesquelles on cite les suivantes :

### II.4.6.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale est basée sur la théorie de gaz d'électrons homogène qui forme un système de  $N$  électrons soumis à un potentiel extérieur positif. En conséquence, la densité de l'état fondamental d'électrons est homogène et constante.

En 1965, Kohn et Sham utilisent l'énergie  $\varepsilon_{KS}^{homo}$  d'échange-corrélation du gaz d'électrons homogène pour exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange-corrélation pour un système non homogène. La fonctionnelle d'échange-corrélation est de la forme [22] :

$$E_{KS}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{KS}^{LDA}[\rho] d\vec{r} \quad (II.57)$$

On dérive cette fonctionnelle par rapport à  $\rho$  on trouve :

$$V_{xc} = \frac{dE_{KS}^{LDA}[\rho]}{d\rho} = \varepsilon_{KS}^{LDA} + \rho(\vec{r}) \frac{d\varepsilon_{KS}^{LDA}}{d\rho} \quad (II.58)$$

Où  $\varepsilon_{KS}^{LDA}[\rho]$  est la densité d'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz d'électrons homogène.

### II.4.6.2 Approximation de la densité locale de spin (LSDA)

Dans cette approximation et pour des systèmes de spins polarisés, la densité du système est donnée par la somme des deux densités [25]:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r}) \quad (II.59)$$

Où  $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$  et  $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$  sont les densités d'électrons associées aux états de spin (up  $\uparrow$ ) et (down  $\downarrow$ ), l'énergie totale du système est une fonctionnelle des deux densités de spins :

$$E[\rho] = E[\rho(\uparrow), \rho(\downarrow)] \quad (II.60)$$

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] \quad (\text{II.61})$$

Pour cela nous récrivons l'équation de Kohn-Sham pour les deux spins sous la forme :

Pour le spin (up  $\uparrow$ ) :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}^{\uparrow}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_{KS}^{\uparrow} \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.62})$$

Pour le spin (down  $\downarrow$ ) :

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}^{\downarrow}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_{KS}^{\downarrow} \varphi_i(\vec{r}) \quad (\text{II.63})$$

Le potentiel effectif constitue deux contributions : le potentiel extérieur des noyaux  $V_{ext}$  qui ne dépend pas de spin d'électron et le potentiel  $V_{xc}$  qui dépend du spin ; donc le potentiel effectif pour les deux spins s'écrit sous la forme:

$$V_{eff}^{\uparrow}(\vec{r}) = V_{ext} + V_{xc}^{\uparrow} = V_{ext} + \frac{d\varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]}{d\rho_{\uparrow}(\vec{r})} \quad (\text{II.64})$$

$$V_{eff}^{\downarrow}(\vec{r}) = V_{ext} + V_{xc}^{\downarrow} = V_{ext} + \frac{d\varepsilon_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]}{d\rho_{\downarrow}(\vec{r})} \quad (\text{II.65})$$

### II.4.6.3 Approximation du gradient généralisé GGA

L'approximation de la densité locale (LDA) considère la densité électronique uniforme et constante mais dans la plupart des cas la densité électronique n'est pas constante. Donc, on a besoin d'utiliser une nouvelle approximation, qui fait une amélioration de LDA, appelée l'approximation du gradient généralisé (GGA) [26]. Dans cet approximation on écrit la fonctionnelle d'énergie en fonction de la densité électronique  $\rho(\vec{r})$  et de son gradient  $\nabla\rho(\vec{r})$ .

Pour traiter le système électronique polarisé en spin il faut séparer la sommation de la densité électronique en deux parties comme suivant [27]:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.66})$$

#### II.4.6.4 Approximation EV-GGA

Bien que les approximations LDA et GGA donnent de bons résultats pour les propriétés structurales, les deux approximations ont échoué dans le calcul des gaps énergétiques dans les solides et les écarts obtenus à partir des calculs de la structure de bande dans l'approximation de la densité locale (LDA) sont d'environ 40% par rapport aux résultats expérimentaux [28]. Cette carence est due au fait que GGA et LDA ont utilisé une fonction simple dans le traitement de potentiel d'échange-corrélation. Dans ce cas, il est nécessaire de penser à d'autres formules de l'énergie échange-corrélation en ajoutant une nouvelle correction au niveau des approximations GGA et LDA pouvant produire de bons résultats, au moins pour les propriétés électroniques.

Engel et Vosko [29] ont montré que la GGA n'améliore pas de manière significative le potentiel d'échange donné car dans l'approximation GGA, on a utilisé la plus faible ordre de correction dans le gradient, à l'aide du potentiel de modèle optimisé on peut calculer le potentiel d'échange exact des atomes et ils montrent aussi que la précision pour les énergies d'échange est principalement due à son excellente reproduction des énergies d'échange atomique, laquelle est principalement due à la suppression des erreurs locales. Pour corriger cette lacune, Engel et Vosko modifient la correction apportée au terme de corrélation, en mixant le second ordre du gradient généralisé avec le terme exact de corrélation de Hartree-Fock, enfin ils obtiennent une nouvelle forme de traitement de potentiel d'échange-corrélation EV-GGA qui permet de prédire les gaps énergétiques proches des résultats expérimentaux.

#### II.4.6.5 Approximation de Becke et Johnson modifiée (mBJ)

Puisque la LDA et la GGA ne peuvent pas estimer le gap énergétique de valeur comparable à celle obtenue expérimentalement, Becke et Johnson (BJ) ont développé une nouvelle forme de potentiel d'échange [30] qui améliore le gap énergétique par rapport aux fonctions LDA et GGA, Il peut être formulé comme suit:

$$V_{x,\sigma}^{BJ}(r) = V_{x,\sigma}^{BR}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (\text{II.67})$$

Où  $\rho_{\sigma}(r)$  désigne la densité électronique et  $t_{\sigma}(r)$  représente la densité d'énergie cinétique, l'indice  $\sigma$  est la notation de spin.

Blaha et *al* [31] ont modifié le potentiel d'échange et de corrélation de l'approche (BJ) Becke et Johnson et ont développé le potentiel mBJ capable de mieux reproduire l'écart expérimental des semi-conducteurs par rapport au LDA ou au GGA. Le potentiel mBJ est donné par :

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (\text{II.68})$$

Où  $\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{n_\sigma} |\psi_{i,\sigma}(r)|^2$  est la densité d'électrons et  $t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_\sigma} \nabla \psi_{i,\sigma}^*(r) \psi_{i,\sigma}(r)$  est la densité de l'énergie cinétique,  $V_{x,\sigma}^{BR}$  est le potentiel de Becke-Roussel (BR) qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien :

$$V_{x,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left( 1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)} \right) \quad (\text{II.69})$$

Où  $x_\sigma$  est déterminé à partir de  $\rho_\sigma(r)$ ,  $\nabla \rho_\sigma(r)$ ,  $\nabla^2 \rho_\sigma(r)$  et  $t_\sigma(r)$  ; tandis que le terme  $b_\sigma(r)$  a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_\sigma(r) = \left[ \frac{x_\sigma^3(r) e^{-x_\sigma(r)}}{8\pi \rho_\sigma(r)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{II.70})$$

Dans le TB-mBJ, la valeur de  $c$  est calculée comme suit :

$$C = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} d^3 r' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II.71})$$

Où  $V_{cell}$  est le volume cellulaire unitaire,  $\alpha$  et  $\beta$  sont des paramètres libres ayant pour valeur -0.012 et 1.023 Bohr, respectivement.

#### II.4.7 L'auto-cohérence dans les calculs

Dans la résolution des équations de KS en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent illustré par la Figure (II.1) On fait les étapes suivantes :

- On commence par une densité d'essai  $\rho_{in}$  pour la première itération.
- On utilise une superposition des densités atomiques puis on calcule la matrice de Kohn-Sham, et on résout les équations pour les coefficients d'expansion afin d'obtenir les orbitales de Kohn-Sham.
- En calculant la nouvelle densité  $\rho_{out}$ , on fait un test (si la densité ou l'énergie a beaucoup changé on retourne à la première étape, si non, on mélange les deux densités de charge  $\rho_{out}$  et  $\rho_{in}$  de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \rho_{out}^i \quad (\text{II.72})$$

$i$  : Représente le nombre de l'itération.

$\alpha$  : Un paramètre de mélange (mixage).

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée. On peut représenter cette procédure par le schéma ci-après

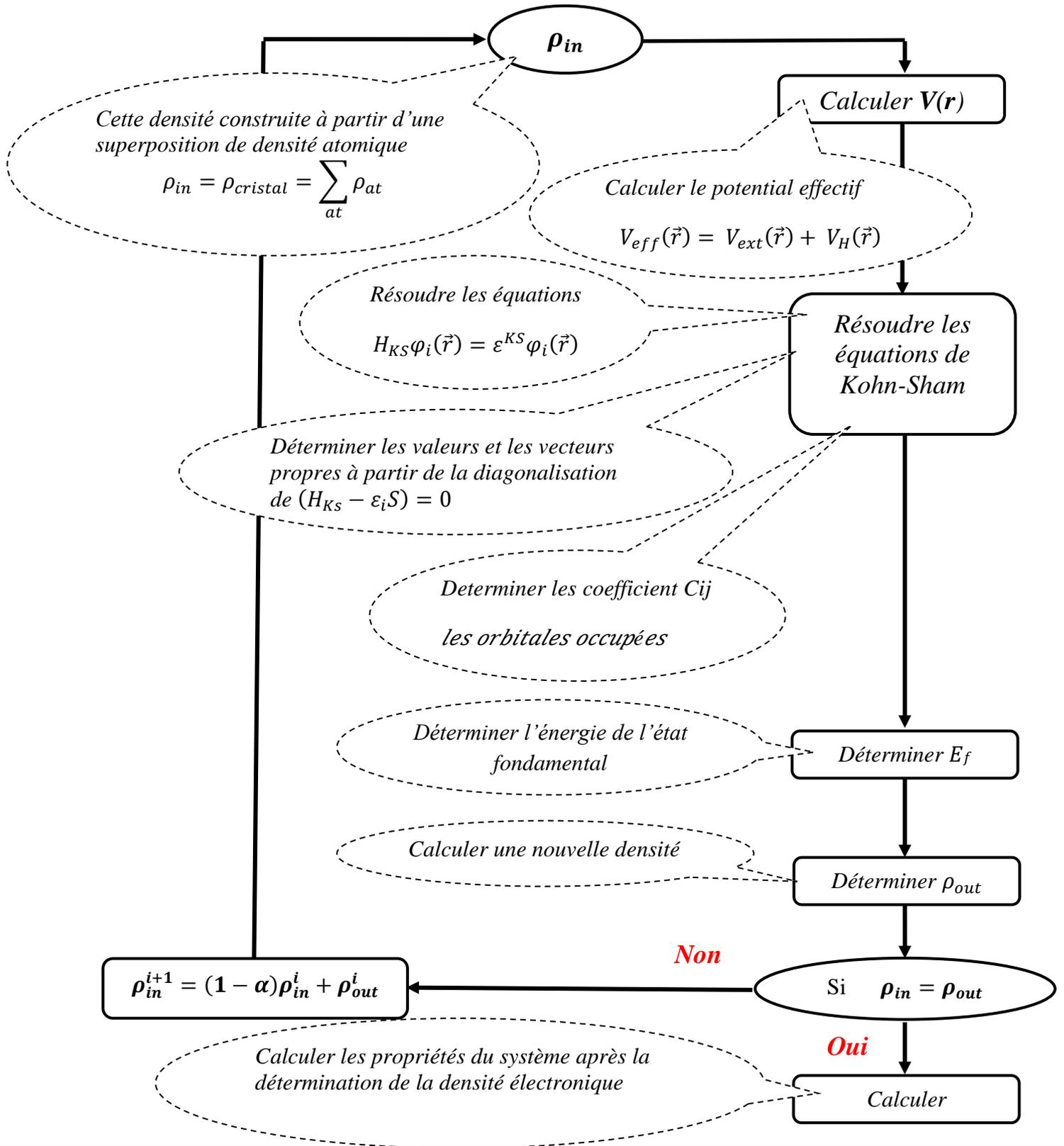


Figure II. 1 : organigramme de calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

## II.5 Conclusion

Nous avons décrit dans ce chapitre les différentes approches théoriques pour la résolution de l'équation de Schrödinger nommés les méthodes ab-initio basés sur la pour un système de N corps. Cette équation reste trop complexe, donc il faut faire appel à quelques approches et approximation, parmi ces approches l'approximation de Born-Oppenheimer, Hartree et Hartree-Fock. Malheureusement ces approches restent toujours assez approximatives. C'est la raison pour laquelle Hohenberg-Kohn 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 sein 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.

Cependant, malgré le grand nombre de travaux effectués par les méthodes DFT au cours de ces dernières années, ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts, et par ailleurs on ne comprend pas toujours les bons et les mauvais résultats de la DFT, sur certains systèmes, il n'existe aucun véritable critère pour choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. Il est en outre difficile de trouver des critères permettant d'améliorer une fonctionnelle donnée, ce qui rend parfois l'utilisation de la DFT délicate. De plus les états excités ne sont pas accessibles dans le formalisme développé.

La méthode de la DFT permet de reformuler le problème pas de le résoudre, pour cela l'approximation de Kohn-Sham définit un terme d'échange corrélation. Ce terme qui traité ensuite par plusieurs approximations telles que GGA, LDA et TB-mBJ.

## II.6 Références

- [1] Schroedinger, E., Quantization as a Problem of Proper Values (Part I), *Ann. Phys.* 1926.
- [2] Born, M., Oppenheimer, R., Zur Quantentheorie der Molekeln, *Ann. Phys.* 389 20 ,1927.
- [3] Hartree, D.R., The Wave Mechanics of an Atom with a non-Coulomb Central Field. Part III. Term Values and Intensities in Series in Optical Spectra, *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* 24 03, 1928.
- [4] Fock, V., „Selfconsistent field “mit Austausch für Natrium, *Z. Für Phys.* 62 11–12,1930.
- [5] Pauli, W., Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren, *Z. Für Phys.* 31 1, 1925.
- [6] Slater, J.C., Damped Electron Waves in Crystals, *Phys. Rev.* 51 10, 1937.
- [7] Slater, J.C., The Theory of Complex Spectra, *Phys. Rev.* 34 10 1293 ,1929.
- [8] Görling, A., Density-functional theory beyond the Hohenberg-Kohn theorem, *Phys. Rev. A* 59 5 3359, 1999.
- [9] Hohenberg, P., Kohn, W., Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 136 3B , 1964.
- [10] Nagy, Á., Density functional. Theory and application to atoms and molecules, *Phys. Rep.* 298 1, 1998.
- [11] Sutcliffe, B.T., The Fundamentals of Electron Density, Density Matrix and Density Functional Theory for Atoms, Molecules and the Solid State — A Forum Preview, *Fundam. Electron Density Density Matrix Density Funct. Theory At. Mol. Solid State* , 2003.
- [12] Parr, R.G., Density Functional Theory of Atoms and Molecules, *Horiz. Quantum Chem.* 1980
- [13] Wesolowski, T.A., Hohenberg-Kohn-Sham Density Functional Theory, *Chall. Adv. Comput. Chem. Phys.* 1980.
- [14] Thomas, L.H., The calculation of atomic fields, *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* 23 05 1927.
- [15] Fermi, E., Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente, *Z. Für Phys.* 48 1–2 ,1928.
- [16] Dirac, P.A.M., Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom, *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* 26 3 ,1930.
- [17] Slater, J.C., A Simplification of the Hartree-Fock Method, *Phys. Rev.* 81 3 385 1951.
- [18] Heisenberg, W., Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und

Mechanik, Z. Für Phys. 43 3–4 172 ,1927.

[19] Capelle, K., A bird's-eye view of density-functional theory, Braz. J. Phys. 36 4a , 1318, 2006.

[20] Dreizler, R.M., Gross, E.K.U., Density Functional Theory, 1990.

[21] Staroverov, V.N., Density-Functional Approximations for Exchange and Correlation, Matter Density, 125 2012.

[22] Kohn, W., Sham, L.J., Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, Phys. Rev. 140 4A, A1133, 1965.

[23] Theophilou, A.K., The energy density functional formalism for excited states, J. Phys. C Solid State Phys. 12 24, 5419, 1979.

[24] R.M. Dreizler, Providência, Density Functional Methods In Physics, 1985.

[25] MARCUS, P.M., Variational methods in the computation of energy bands, Int. J. Quantum Chem. 1 S1, 567, 1967.

[26] Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M., Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Lett. 77 18, 3865, 1996.

[27] Kohn, W., Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals, Rev. Mod. Phys. 71 5, 1253, 1999.

[28] Perdew, J.P., Density functional theory and the band gap problem, Int. J. Quantum Chem. 28 S19, 497, 1985.

[29] Engel, E., Vosko, S.H., Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations, Phys. Rev. B 47 20, 13164 1993.

[30] Becke, A.D., Johnson, E.R., A simple effective potential for exchange, J. Chem. Phys. 124 22, 221101, 2006.

[31] Fabien Tran, Peter Blaha And Karlheinz Schwarz, Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential, J. Phys. Condens. Matter 19 19 196208 , 2007.

---

## *Chapitre III*

### *Méthodes de calcul*

---

*III.1 Introduction*

*III.2 La méthode des ondes planes (APW)*

*III.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)*

*III.4 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)*

*III.4.1 Choix de  $E_l$  et  $R_0$*

*III.4.2 Constructions des fonctions radiales*

*III.4.3 Résolution de l'équation de Poisson*

*III.5 La méthode LAPW+LO*

*III.6 La méthode APW+lo*

*III.7 Le code WIEN2K*

*III.8 Conclusion*

*III.9 Références*

---

### III.1 Introduction

On peut résoudre l'équation de Kohn-Sham à l'aide de plusieurs méthodes différentes selon la forme utilisée du potentiel et les fonctions d'onde prises comme une base. Cependant l'équation de Kohn-Sham est écrite et résolue principalement sur ces fonctions de base. Parmi les bons fonctions de base en physique de l'état solide on trouve l'onde plane (OPW) qui est proposée par le théorème de Bloch en plus elle est la solution de l'équation de Poisson. La méthode LMTO (Linear Muffin-tin Type Orbital), Pseudo Potentiel et la méthode FP-LAPW (Full-potential Linearized Augmented Plane Waves).

### III.2 La méthode des ondes planes (APW)

Slater développe la méthode APW [1] (Augmented Plane Wave) en 1937 afin de résoudre l'équation de Schrödinger à un électron dans un potentiel périodique dans un solide qui est donnée sous la forme suivante:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r})\right)\Psi_K(\vec{r}) = E_K\Psi_K(\vec{r}) \quad (\text{III.1})$$

Où  $V(\vec{r})$  est le potentiel cristallin, et  $\Psi_K(\vec{r})$  est la fonction à un électron.

Dans cette méthode, tous les électrons d'un atome, y compris les électrons du coeur, sont pris en compte. Le principe de cette méthode peut se résumer comme suit : près d'un noyau d'atome, le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à celles d'un atome libre. Entre les deux atomes le potentiel et les fonctions d'onde sont plus lisses. En utilisant cette idée, l'espace est divisé en deux régions :

Dans la première région nous considérons les atomes comme des sphères atomiques de rayon  $R_0$  (Les sphères MT) et chaque sphère est centrée sur un atome.

Cette région contient les électrons du cœur qui sont près du noyau et bien attachés entre eux, l'électron se comporte plus ou moins comme s'il était dans un atome isolé et ils sont décrit par les orbitales atomiques.

La région interstitielle représente l'espace résiduel à la première région (l'espace qui reste entre les atomes ou entre les sphères). Cette région contient les électrons de valence qui sont plus loin du noyau et moins attachés et plus libres par rapport aux électrons de la première région et on peut les traiter par les ondes planes.

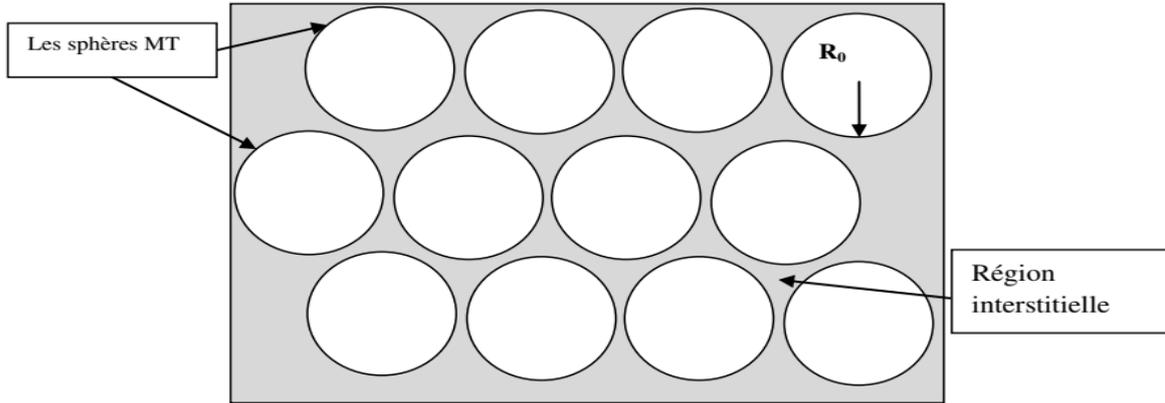


Figure III.1. : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

À l'aide d'utilisation de l'approximation « Muffin-Tin », Slater détermine le potentiel  $V(\vec{r})$  d'électrons et les classe en deux catégories :

À l'intérieur de sphère MT le potentiel est sphérique et symétrique et dans la région interstitielle le potentiel est constant. Alors on peut exprimer le potentiel dans les deux régions sous la forme :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V(r) & r \leq R_0 \\ 0 & r > R_0 \end{cases} \quad (\text{III.2})$$

La résolution de l'équation (III.1) dans la région interstitielle avec un potentiel constant conduit à trouver les ondes planes comme une solution de cette équation, donc le mouvement d'électrons de valence dans cette région est défini par les ondes planes. De la même manière, dans les sphères atomiques et pour un potentiel sphérique, nous trouvons les fonctions d'ondes exprimées par des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques, alors pour traiter les électrons du cœur, on utilise les harmoniques sphériques. Les deux différentes fonctions d'onde sont données par l'expression suivante :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-m}^m A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \leq R_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_0 \end{cases} \quad (\text{III.3})$$

Où  $\Omega$  : Le volume de cellule

$Y_{lm}$  : Les harmoniques sphériques

$A_{lm}$  : Les coefficients du développement

$U_l$  : la solution régulière de l'équation de Schrödinger donnée par [2]:

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2}V(\vec{r})\right)rU_l = E_l U_l \quad (\text{III.4})$$

Où  $E_l$  : Un paramètre d'énergie.

Les fonctions radiales définies par l'équation (III.4) sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît dans les frontières des sphères. Comme le montre l'équation suivante :

$$(E_1 - E_2)U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{III.5})$$

$U_1, U_2$ : sont les solutions radiales pour ces énergies  $E_1$  et  $E_2$  respectivement.

Les coefficients  $A_{lm}$  sont déterminés à l'aide de l'application de la condition de la continuité de la fonction d'onde au voisinage du point  $r = R_0$ , pour cela on développe l'onde plane en fonction de Bessel, ensuite on fait l'égalité entre la fonction d'onde extérieur de la sphère MT et celle de l'intérieur. Enfin on trouve :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^L}{\sqrt{\Omega U(R_0)}} \sum_G C_{k+G} J_l(|\vec{K} + \vec{G}|R_0) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{III.6})$$

Où  $J_l$  : La fonction de Bessel et  $C_G$  sont les coefficients des ondes planes existantes dans la région interstitielle.

Une fois que les coefficients sont calculés, on peut définir la fonction de base donnée par l'équation (III.3).

Malheureusement, l'utilisation de la méthode APW a des points faibles car elle est très lente et prend beaucoup de temps parce que les calculs sont très compliqués dans la diagonalisation de la matrice du Hamiltonien de l'équation séculaire. À cause de la fonction radiale  $U_l$  qui est commune, il est difficile de définir la fonction radiale pour chaque valeur d'énergie  $E_l$  en plus de ça, la fonction de base qui est appelée l'onde plane augmentée n'est pas une solution de

l'équation de Schrödinger pour le cristal entier car elle n'est pas linéaire. Il est nécessaire de déterminer la fonction d'onde qui vérifie l'équation de Schrödinger, pour pallier ce problème on a besoin d'utiliser une combinaison linéaire des ondes planes augmentées.

### III.3 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

Pour éviter les inconvénients de la première méthode, Anderson [3] introduit des modifications sur la méthode APW et déduit une nouvelle méthode nommée LAPW (Linearised Augmented Plane Wave) Dans cette dernière Anderson écrit la fonction radiale  $U_l$  en série de développement de Taylor au voisinage de l'énergie  $E_l$  comme suit :

$$U_l(r, E) = U_l(r, E_l) + (E_l - E) \frac{dU_l(r, E)}{dE} \Big|_{E=E_l} + \vartheta(E_l - E)^2 \quad (\text{III.7})$$

$\vartheta(E_l - E)^2$  représente l'erreur quadratique.

Le potentiel à l'intérieur des sphères atomiques « MT » est sphériquement symétrique mais à l'extérieur, il est supposé constant, et on peut l'exprimer sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm}^m V_{lm}(r) Y_{lm} & r \leq R_0 \\ \sum_{lm}^m V_k(r) e^{ikr} & r > R_0 \end{cases} \quad (\text{III.8})$$

Dans la méthode LAPW, les fonctions de base à l'intérieur de la sphère muffin-tin sont une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}$  et leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Comme on a vu dans la méthode APW les fonctions d'onde dans les deux régions sont données par :

$$\Phi_{\vec{K}+\vec{G}}(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} (A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)) Y_{lm}(r) & r \leq R_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\cdot\vec{r}} & r > R_0 \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

Tel que :

$\vec{K}$  : représente le vecteur d'onde.

$\vec{G}$  : est le vecteur du réseau réciproque.

$A_{lm}$  : sont des coefficients correspondant à la fonction  $U_l$ .

$B_{lm}$  : sont des coefficients correspondant à la fonction  $\dot{U}_l$ .

Les fonctions radiales  $U_l$  et leurs dérivées  $\dot{U}_l$  dans les sphères MT réalisent la condition de normalisation qui s'écrit comme suit :

$$\langle U_l | U_l \rangle = \int_0^{R_0} U_l^2 r^2 dr = 1 \quad (\text{III.10})$$

$$\int_0^{R_0} r^2 \dot{U}_l^2(r) dr = N \quad (\text{III.11})$$

En plus les fonctions radiales  $U_l$  et leurs dérivées  $\dot{U}_l$  sont orthogonales, et on peut les écrire sous la forme d'orthogonalité :

$$\int_0^{R_0} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (\text{III.12})$$

En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l$  sera différente de zéro. Les fonctions radiales  $U_l$  sont définies comme dans la méthode APW et les fonctions  $\dot{U}_l$  sont les solutions de l'équation suivante :

$$\left( -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(\vec{r}) - E_l \right) r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{III.13})$$

Cette équation résulte à partir de la dérivation de l'équation (III.4) par rapport à l'énergie.

Enfin, il reste de déterminer les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  pour chaque vecteur d'onde, et pour chaque atome, pour cela, on applique les conditions de continuité des fonctions de base au voisinage de la limite des sphères comme on a fait dans la méthode APW. Après certaines opérations on peut définir la formule de coefficient  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  sous les formes suivantes :

$$A_{lm} = \frac{4\pi r_0^2 i^L}{\sqrt{\Omega}} Y_{lm}^*(K+G) a_l(K+G) \quad (\text{III.14})$$

$$B_{lm} = \frac{4\pi r_0^2 i^L}{\sqrt{\Omega}} Y_{lm}^*(K+G) b_l(K+G) \quad (\text{III.15})$$

$$a_l(K+G) = [\dot{U}_l j'_l(K+G) - \dot{U}'_l j_l(K+G)] \quad (\text{III.16})$$

$$b_l(K+G) = [\dot{U}'_l j_l(K+G) - \dot{U}_l j'_l(K+G)] \quad (\text{III.17})$$

Où  $\dot{U}'_l$  et  $j'_l$  sont les dérivées de  $\dot{U}_l$  et  $j_l$  par rapport à  $r$ .

A l'inverse du formalisme de la méthode APW standard, dans laquelle l'énergie  $E_l$  est constante pour cela la méthode LAPW est plus rapide, puisque elle permet de choisir des valeurs différentes du paramètre  $E_l$  suivant la valeur  $l$  du moment angulaire.

Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$  d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW.

### III.4 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

Les méthodes APW et LAPW utilisent un potentiel de manière d'approximation dans les majors application. Par contre dans la méthode FP-LAPW (Full-Potentiel Linearized Augmented Planewave) qui est développée par Hamann [4] et Weinert [5], on prend ce potentiel dans la région interstitielle et dans l'autre région à forme non sphérique, donc on l'écrit comme suit:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm}^m V_{lm}(r) Y_{lm} & r \leq R_0 \\ \sum_G V_G(r) e^{iGr} & r > R_0 \end{cases} \quad (\text{III.18})$$

Dans cette méthode, il devient possible d'obtenir le potentiel du Coulomb en fonction de la densité de charge périodique sans exigence d'utiliser les termes de forme approximative dans le potentiel. Alors la densité de charge est donnée par:

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm}^m \rho_{lm}(r) Y_{lm} & r \leq R_0 \\ \sum_G \rho^G(r) e^{iGr} & r > R_0 \end{cases} \quad (\text{III.19})$$

#### III.4.1 Choix de $E_l$ et $R_0$

Pour éviter le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence à cause de la non orthogonalité de quelques états de cœur, la méthode FP-LAPW exige un bon choix de  $E_l$  et par conséquent on est obligé de changer la valeur  $E_l$  à chaque fois.

Malheureusement, cette solution n'est pas disponible dans tous les cas, donc on prend un rayon de la sphère approprié (quand on prend un rayon de la sphère MT petit, ce choix n'est pas possible parce qu'il n'est pas possible de décrire un atome très proche au noyau. De même si on prend un rayon de la sphère MT grand la fonction d'onde n'est pas adéquate pour décrire la région plus loin au noyau). Donc pour obtenir des calculs précis et de bons résultats de la structure électronique on est obligé de régler la valeur  $R_0 * G_{max}$  qui est pratiquement comprise entre 7 et 9 ( $7 < R_0 G_{max} < 9$ ).

### III.4.2 Constructions des fonctions radiales

Dans la méthode (FP-LAPW), les fonctions de bases sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, et dans la région interstitielle ce sont des ondes planes. Ainsi, la construction des fonctions de base consiste à déterminer :

- 1- Les fonctions radiales  $U_l(r)$  et leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)$ .
- 2- Les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  qui satisfont les conditions aux limites.

Les conditions aux limites fournissent un moyen simple pour la détermination du cut-off du moment angulaire  $l_{max}$ , aussi pour la représentation du cut-off  $G_{max}$  des ondes planes dans la sphère MT pour un rayon  $R_0$ . Une stratégie raisonnable consiste à choisir ces cut-off, tels que  $R_0 G_{max} = l_{max}$ , ce qui est réalisé en pratique puisque la convergence des calculs de FP-LAPW est assurée pour  $R_0 G_{max}$  compris entre 7 et 9.

### III.4.3 Résolution de l'équation de Poisson

Le potentiel utilisé dans l'équation de Kohn et Sham contient le potentiel d'échange corrélation et le potentiel de Coulomb ( $V_c = V_{Hartree} + V_N$ ). La résolution de l'équation de Poisson permet de déterminer le potentiel Coulombien.

$$\nabla^2 V_c(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}) \quad (\text{III.20})$$

La méthode « pseudo-charge » proposé par *Hamann* [4] et *Weinert* [5] permet de résoudre l'équation de Poisson, elle est essentiellement basée sur les deux observations suivantes :

1. La densité de charge est continue et varie lentement dans les régions interstitielles, par contre, elle varie rapidement dans la région du cœur.
2. Le potentiel Coulombien dans la région interstitielle ne dépend pas seulement des charges dans cette région, mais aussi, des charges dans la région du coeur.

La densité de charge est décrite par une série de Fourier dans la région interstitielle comme suit :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_G \rho(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{III.21})$$

Le développement de la fonction de *Bessel*  $j_l$  permet de calculer les ondes planes  $e^{i\vec{G}\vec{r}}$ .

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(\vec{G}\vec{r}) d\vec{r} = \begin{cases} R^{l+3} \frac{J_l(\vec{G}\vec{r})}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \sigma_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{III.22})$$

Alors :

$$e^{i\vec{G}\vec{r}} = 4\pi e^{i\vec{G}\vec{r}_\alpha} \sum_{lm} i^l J_l(|\vec{G}||\vec{r} - \vec{r}_\alpha|) Y_{lm}^*(\vec{r} - \vec{r}_\alpha) \quad (\text{III.23})$$

Où  $r$  : est la coordonnée radiale.

$r_\alpha$  : est la position de la sphère  $\alpha$ .

Le potentiel coulombien devient :

$$V_c(\vec{G}) = \frac{4\pi\rho(\vec{G})}{G^2} \quad (\text{III.24})$$

En intégrant l'équation (III.20) on trouve :

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_V V_V^{PW}(r) K_V(r) \quad (\text{III.25})$$

Où  $V_{PW}$  : Le potentiel interstitiel.

Soit :  $K_V(r) = \sum_{lm} C_{lm} Y_{lm}(r)$ , on peut déterminer le potentiel à l'intérieur de la sphère (MT) par l'utilisation de la fonction de **Green**.

$$V_V(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[ \frac{r}{R} \right] + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^x dr' r'^{l+2} \rho_V(r') + r^l \int_0^R dr' r'^{l-1} \rho_V(r') \\ - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{R_x} dr' r'^{l+2} \rho_V(r') \end{array} \right\} \quad (\text{III.26})$$

Où  $\rho_V(r')$  sont les parties radiales de la densité de charge.

### III.5 La méthode LAPW+LO

Pour surmonter l'inconvénient du traitement des électrons de semi-cœur (les électrons de valence de faible énergie) dans la méthode *LAPW*, on utilise deux fenêtres d'énergie et on résout séparément les équations séculaires résultantes. Singh [6] propose la méthode *LAPW+LO*, il utilise une troisième catégorie de fonctions de base. Ces fonctions sont des orbitales locales notées (*LO*). Ces fonctions résultantes de la combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

La fonction propre a la forme suivante :

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})]Y_{lm} \quad r < R_0 \quad (\text{III.27})$$

Où les coefficients  $C_{lm}$  sont de la même nature que les coefficients  $A_{lm}$  et  $B_{lm}$  définis précédemment.

### III.6 La méthode APW+lo

Le problème avec APW était lié à sa dépendance énergétique. Dans LAPW+LO, ce problème a été résolu en utilisant une base indépendante de l'énergie au prix d'une plus grande taille de base. Il est naturel d'envisager une autre méthode, plus efficace et impartiale, qui inclut les fonctionnalités intéressantes d'APW et de LAPW.

Sjostedt et al.[7] ont proposé une approche appelée APW+lo. Dans cette méthode, l'ensemble des fonctions de bases est indépendant et a la même taille que le système APW original. Cela signifie que chaque fonction d'onde radiale est évaluée à une énergie de linéarisation fixe pour résoudre le problème de valeur propre non linéaire et en utilisant des orbitales locales (lo) pour les nombres quantiques 'l' physiquement importants.

Ce qui suit est l'ensemble des fonctions de base d'APW+lo constituées de fonctions APW prises à une énergie fixée  $E_l$  :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_0 \end{cases} \quad (\text{III.28})$$

Avec supplément, les fonctions sont des orbitales locales (lo) différentes de celles de la méthode LAPW+LO, définies par :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l})]Y_{lm} & r < R_0 \\ 0 & r > R_0 \end{cases} \quad (\text{III.29})$$

### III.7 Le code WIEN2K

WIEN2k est un programme informatique écrit en Fortran pour effectuer des calculs quantiques sur les solides périodiques, ce programme est basé sur la théorie de la

fonctionnelle de densité (*DFT*) qui utilise FP-LAPW comme une méthode de calcul quantique sur les solides possédant la propriété de périodicité pour faire des études sur les matériaux à l'aide de simulations et afin d'extraire plusieurs propriétés.

À l'origine, WIEN2k a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par Blaha P., Schwarz K., Sorintin P. et Trickey S. B.[8] et il est soumis à plusieurs modifications et améliorations tels que WIEN93, WIEN95, WIEN97 et WIEN2K.

La conformation technique de ce code contient des sous programmes écrits en Fortran 90. Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du *Wien2k* sont illustrés dans le diagramme de la Figure III.1. Les sont programmes organisés comme suit :

- **NN**: Ce sous-programme calcule les distances entre plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée qui donc aide à déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique.
- **SGROUP** : détermine le groupe spatial du composé.
- **SYMMETRY** : est un programme qui détermine le nombre de symétrie et les opérations de symétrie du groupe spatial de notre structure.
- **LSTART**: produit des densités électroniques des atomes libres et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bandes.
- **KGEM** : génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1<sup>ère</sup> Z.B.
- **DSTART** : produit une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou 'self-consistent') par une superposition de densités atomiques produites dans le sous-programme LSTART.

Après le dernier sous-programme ; on entre à une boucle des calculs SFC et par conséquent on va passer aux cinq étapes :

- **LAPW0** : utilise la densité d'électrons totale pour calculer le potentiel coulombien et d'échange (potentiel de Hartree-Fock). En plus de ça, il divise l'espace en une sphère MT (muffin-tin) et une région interstitielle.
- **LAPW1** : calcul les valeurs propres et les fonctions d'ondes pour les électrons de valence à partir de la résolution de l'équation (III.1).

- **LAPW2**: calcul les densités d'électron de valence qu'ils obtiennent dans l'étape LAPW0.
- **LCORE** : calcule les valeurs propres et les fonctions d'ondes afin d'obtenir les densités des électrons du cœur.
- **MIXER**: calculer la nouvelle densité par le mixage.

Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la Figure .III.2.

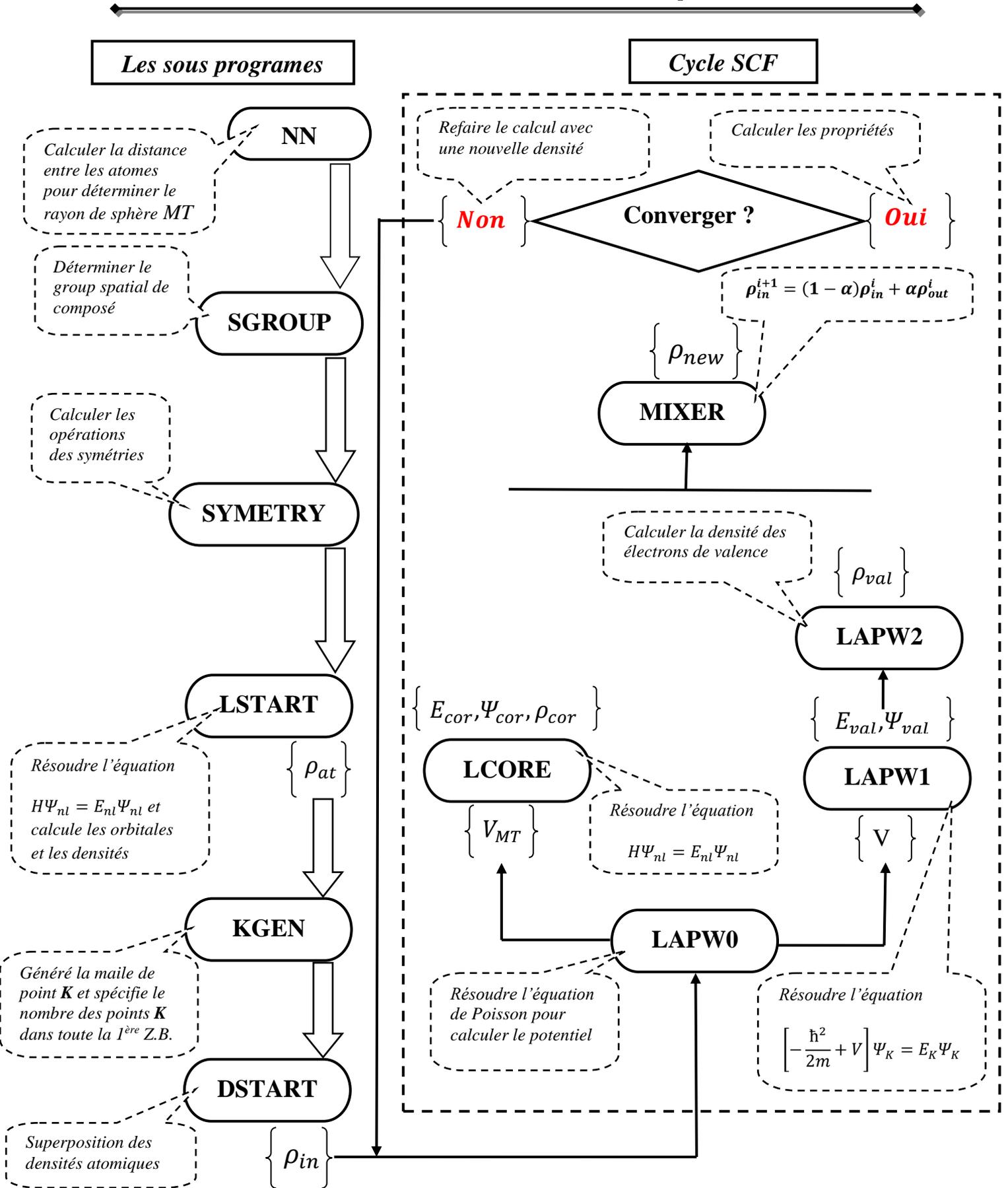


Figure III.2: structure du programme Wien2k [42]

### III.8 Conclusion

Supposant maintenant que les fonctionnelles d'échange et de corrélation sont connues, il est théoriquement possible de résoudre les équations de Kohn-Sham. Cependant 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 la méthode des ondes planes augmentées linéairement LAPW, qui est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées APW de Slater. 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 augmentée pour les fonctions sphériques locales.

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 a subi des améliorations, parmi lesquelles on trouve la méthode LAPW+LO, qui offre un meilleur traitement de problème comparativement à une résolution à partir de la méthode LAPW. Ainsi que la Méthode APW+lo qui est une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les avantages de LAPW et ceux de LAPW+LO.

### III.9 Références

- [1] Slater, J.C., Damped Electron Waves in Crystals, *Phys. Rev.* 51 10 840, 1937.
- [2] D Koelling And G O Arbman, Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper, *J. Phys. F Met. Phys.* 5 11, 1975.
- [3] Andersen, O.K., Linear methods in band theory, *Phys. Rev. B* 12 8 3060, 1975.
- [4] Hamann, D.R., Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.* 42 10 662, 1979.
- [5] Weinert, M., Solution of Poisson's equation: Beyond Ewald-type methods, *J. Math. Phys.* 22 11 2433, 1981.
- [6] Singh, D., Krakauer, H., H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmentedplane- wave calculations, *Phys. Rev. B* 43 2 1441, 1991.
- [7] Sjöstedt, E., Nordström, L., Singh, D.J., An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method, *Solid State Commun.* 114 1 15, 2000.
- [8] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *Wien2k*, 2001.

# ————→ **C** *h***a***p***i***t***r***e* **I****V** ←————

## *R*ésultats et discussions - *P*artie *I*

### *Propriétés structurelles et électroniques des composés binaires Mg<sub>2</sub>Si, Mg<sub>2</sub>Ge, Mg<sub>2</sub>Sn*

---

*IV.1 Introduction*

*IV.2 Détails de calcul*

*IV.3 Propriétés structurelles*

*IV.4 Propriétés électroniques*

*IV.4.1 Structures de bandes*

*IV.4.2 Densités d'états (DOS)*

*IV.5 Propriétés mécaniques*

---

## IV.1. Introduction

Nous avons vu que des progrès spectaculaires ont été observés très récemment par la découverte des matériaux de facteur de mérite de 2–3. Toutefois, leur application à l'échelle industrielle requiert encore des efforts. Ces efforts portent sur l'amélioration de leur stabilité chimique et thermique, sur les méthodes de synthèse et le coût de production. Malgré ces résultats impressionnants, les modules thermoélectriques commerciaux actuels se basent encore sur des matériaux conventionnels, *i.e.* des composés à base de Bi-Te, Pb-Te ou Si-Ge. En effet, outre la recherche d'optimisation du facteur de mérite, un facteur important à prendre en considération pour l'industrialisation de ces matériaux est celui d'ordre économique et environnemental. Ces matériaux doivent répondre aux exigences en termes de stabilité thermique et chimique dans toute la gamme de température visée, de disponibilité de ressources naturelles des éléments constitutants (problème de coût), de toxicité et nocivité. De ce point de vue, les compositions de base Bi-Te et Pb-Te sont défavorables car Pb est un élément très toxique et interdit dans plusieurs pays. Il en est de même pour Bi et Te.

Les résultats reportés très récemment par le groupe de Zaitsev et Fedorov (Institut Ioffe, Russie) sur les solutions solides  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  qui présentent un facteur de mérite de 1,1 dans la gamme de températures de 600 à 870 K, ont retenu beaucoup d'attention et relancé d'importantes recherches autour de ces matériaux [1]. Les composés du type  $Mg_2X$  ( $X=Si, Ge, Sn$ ) ainsi que leurs solutions solides ont longtemps été considérés comme des matériaux thermoélectriques prometteurs [2-6]. Leur intérêt réside non seulement dans le facteur de mérite proche de celui des matériaux conventionnels, mais aussi dans la disponibilité (donc faible coût) et la non-toxicité des éléments constitutants (comme pour les solutions solides  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  par exemple).

Dans ce chapitre, nous présentons une étude théorique des structures et des propriétés électroniques telles que la densité d'états (DOS), et la structure de bande et les propriétés mécaniques et les propriétés thermoélectriques des composés  $Mg_2X$  ( $X=Si, Ge, Sn$ ) et de leurs solutions solides.

## IV.2. Détails de calcul

Avant de développer tous les détails de ce chapitre, nous énonçons d'abord les paramètres utilisés dans la méthode de calcul ab-initio basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [7,8] que nous avons choisi et fixé pour nos calculs.

Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) [9], dans le cadre de la DFT, utilisant le code WIEN2k développé par Blaha, Peter et al [10]. Pour le potentiel d'échange et corrélation nous avons utilisé l'approximation de gradient généralisée de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA) [11] et de Wu et Cohen (WC-GGA). Notre choix de la méthode est justifié par le fait qu'elle soit connue pour être très précise et très efficace d'après la majorité absolue des références bibliographiques, D'autre part, pour mieux estimer les propriétés électroniques, la modification récente du potentiel d'échange de Becke et Johnson (mBJ) par Tran et Blaha [12] TB-mBJ est employée. La fonctionnelle TB-mBJ permet une bonne description de structure de bande pour les isolants et les semi-conducteurs et donne une bande interdite en bon accord avec les valeurs expérimentales.

Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères non chevauchées entourant les sites atomiques jusqu'à  $l_{max} = 10$ , et en séries de Fourier dans la région interstitielle avec un paramètre de coupure  $R_{MT} * K_{max} = 8$ . Le paramètre  $R_{MT} * K_{max}$  détermine la taille de la base dans la région interstitielle où  $R_{MT}$  est le plus petit rayon muffin-tin et  $K_{max}$  la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres. La norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charge est  $G_{max} = (12) Ryd^{1/2}$ . L'énergie de coupure, qui définit l'énergie de séparation entre les états de cœur et les états de valence, est choisie égale à -6 Ry. L'optimisation structurale consiste à déterminer l'état fondamental, le procédé d'itérations est répété jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge à moins de 0.1 mRy. Pour l'intégration, on utilise une maille de 1500 points-k dans la première zone de Brillouin. Les valeurs des rayons muffin-tin utilisées dans nos calculs sont de 2.5 a.u pour les atomes Mg, Si, Ge et Sn.

Le paramètre de maille, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression, sont déterminés à partir de l'ajustement l'énergie totale calculée avec l'équation de Murnaghan.

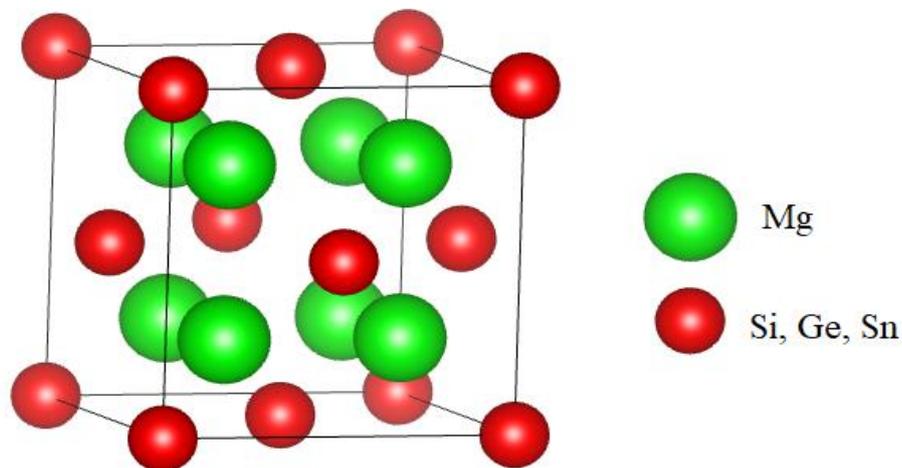
Afin de pouvoir étudier les densités des états de nos composés, on a besoin de connaître les configurations électroniques des éléments qui nous intéressent (Tableau IV.1).

**Tableau IV.1** : Configurations électroniques des éléments : Mg, Si, Sn et Ge

Élément	Symbole	Nombre atomique	Configuration électronique
Magnésium	Mg	12	[Ne] $3s^2$
Silicium	Si	14	[Ne] $3s^2 3p^2$
Germanium	Ge	32	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^2$
Étain	Sn	50	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^2$

### IV.3. Propriétés structurales

Les composés intermétalliques  $Mg_2X$  ( $X = Si, Ge, Sn$ ) sont constitués de Mg et d'éléments X qui présentent une forte différence d'électronégativité relative. Ces composés cristallisent généralement avec la structure cubique à faces centrées (type fluorine  $CaF_2$ ) de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ .



**Figure. IV.1.** Structure cristalline type antifluorine des composés  $Mg_2X$  ( $X = Si, Ge, Sn$ ).

Afin de déterminer les propriétés de l'équilibre statique tel que le paramètre du réseau  $a$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivé  $B'$  par rapport à la pression d'équilibre de nos composés parent, nous avons effectué à l'aide du code Wien2k un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs 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 [13] donnée par:

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

Les paramètres,  $E_0, V_0, B', B$  sont définis par :

$E_0$  : L'énergie totale de l'état fondamental d'une structure cristalline donnée.

$V_0$  : Le volume à l'équilibre.

$B'$  : La dérivée du module de rigidité par rapport à la pression à l'équilibre.

$B$  : Le module de compression qui mesure la rigidité du cristal, c'est à dire l'énergie requise pour produire une déformation du cristal; plus ce module est grand, plus ce cristal est rigide. Il est donné au zéro absolu par la relation (IV.2):

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

Où :

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

Donc :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (IV.4)$$

Les figures **IV.2(a)**, **IV.2(b)**, **IV.2(c)** montrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume des composés  $Mg_2Si$ ,  $Mg_2Ge$  et  $Mg_2Sn$  respectivement.

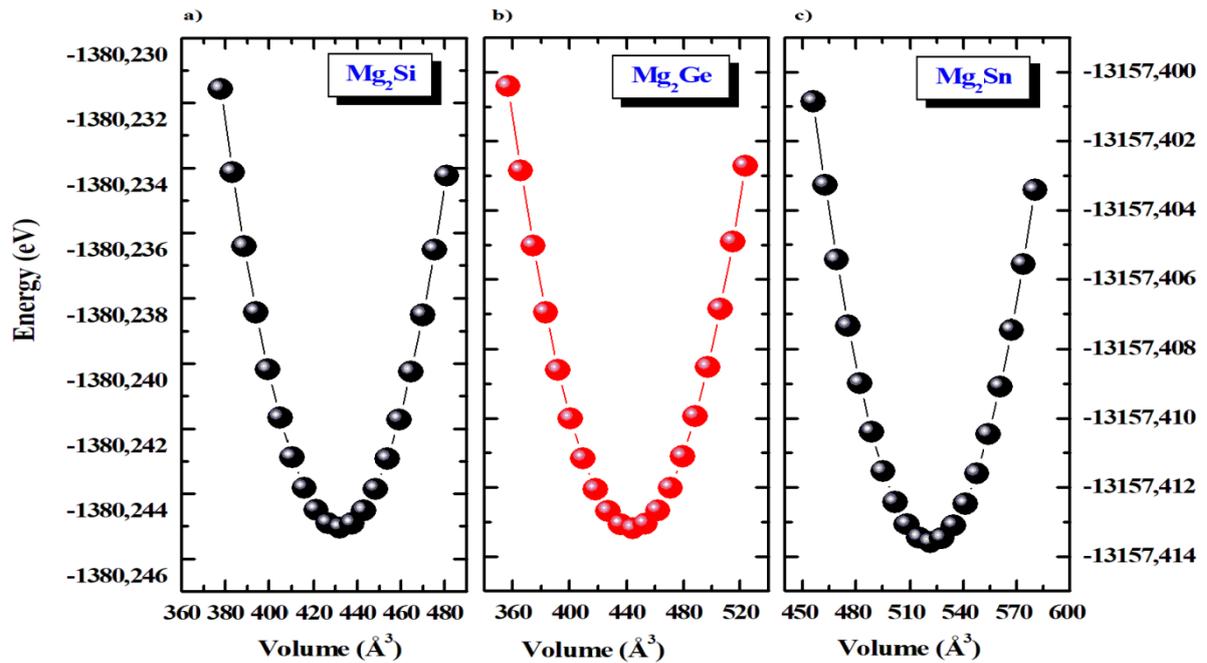


Figure IV.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés  $Mg_2Si$ ,  $Mg_2Ge$   
 $Mg_2Sn$

Le tableau IV.2 résume les propriétés structurales à savoir le paramètre du réseau (a), le module de compressibilité (B) et sa dérivée (B') calculées à l'aide de l'approximation GGA-WC comparées aux données expérimentales et théoriques provenant d'autres travaux utilisant différentes méthodes DFT, ces valeurs expérimentales et théoriques correspondantes sont reportées en vue de juger et d'évaluer la qualité des résultats obtenus.

En confrontant nos valeurs optimisées à celles disponibles dans la littérature, nous remarquons une très bonne concordance.

**Tableau IV.2:** Valeurs des calculs en utilisant GGA-WC des paramètres de réseau d'équilibre  $a$  (Å), module de compressibilité  $B$  (GPa) et sa dérivée ( $B'$ ) du  $Mg_2X$  ( $X= Si, Sn$ ) ; comparées à d'autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

$Mg_2X$	$a$ (Å)	$B$ (GPa)	$B'$	$a$ (Å) Exp.
<b>X= Si</b>				
Notre calcul	<b>6.33</b>	<b>55.63</b>	<b>4.61</b>	6.330 <sup>[17]</sup> , 6.350 <sup>[18]</sup>
Autres calculs	6.29 <sup>[14]</sup> , 6.3 <sup>[15]</sup> 6.260 <sup>[19]</sup> , 6.09 <sup>[20]</sup> 6.262 <sup>[21]</sup> , 6.364 <sup>[23]</sup>	56.15 <sup>[16]</sup> , 58.84 <sup>[19]</sup> 59.2 <sup>[20]</sup> 58.31 <sup>[21]</sup> , 54 <sup>[23]</sup>	3.97 <sup>[19]</sup> 4.023 <sup>[21]</sup>	6.338 <sup>[25]</sup> 6.336 <sup>[24]</sup>
<b>X= Ge</b>				
Notre calcul	<b>6.37</b>	<b>52.28</b>	4.21	6.385 <sup>[24]</sup>
Autres calculs	6.29 <sup>[19]</sup> 6.12 <sup>[20]</sup> 6.286 <sup>[21]</sup> 6.295 <sup>[22]</sup> 6.353 <sup>[28]</sup>	56.12 <sup>[19]</sup> 57.6 <sup>[20]</sup> 55.9 <sup>[21]</sup> 56.2 <sup>[22]</sup> 52.57 <sup>[26]</sup>	4.31 <sup>[19]</sup> 4.053 <sup>[21]</sup> 3.97 <sup>[26]</sup>	6.378 <sup>[20]</sup> 6.398 <sup>[27]</sup> 6.393 <sup>[29]</sup>
<b>X= Sn</b>				
Notre calcul	<b>6.74</b>	<b>41.35</b>	<b>4.59</b>	6.75 <sup>[33]</sup> , 6.76 <sup>[34]</sup>
Autre calcul	6.52 <sup>[31]</sup> , 6.99 <sup>[32]</sup> 6.82 <sup>[20]</sup> , 6.69 <sup>[26]</sup> 6.52 <sup>[20]</sup> , 6.65 <sup>[21]</sup> 6.805 <sup>[23]</sup>	42.00 <sup>[23]</sup> , 44.74 <sup>[26]</sup> 47.40 <sup>[20]</sup> , 46.34 <sup>[21]</sup>	3.925 <sup>[21]</sup> , 3.97 <sup>[26]</sup> 4.097 <sup>[21]</sup>	6.765 <sup>[24]</sup> 6.762 <sup>[29]</sup> 6.761 <sup>[30]</sup> 6.760 <sup>[27]</sup>

## IV.4. Propriétés électroniques

### IV.4.1. 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 « permises » 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 indique le caractère du matériau métal, semi-conducteur, ou isolant (Figure.IV.3).

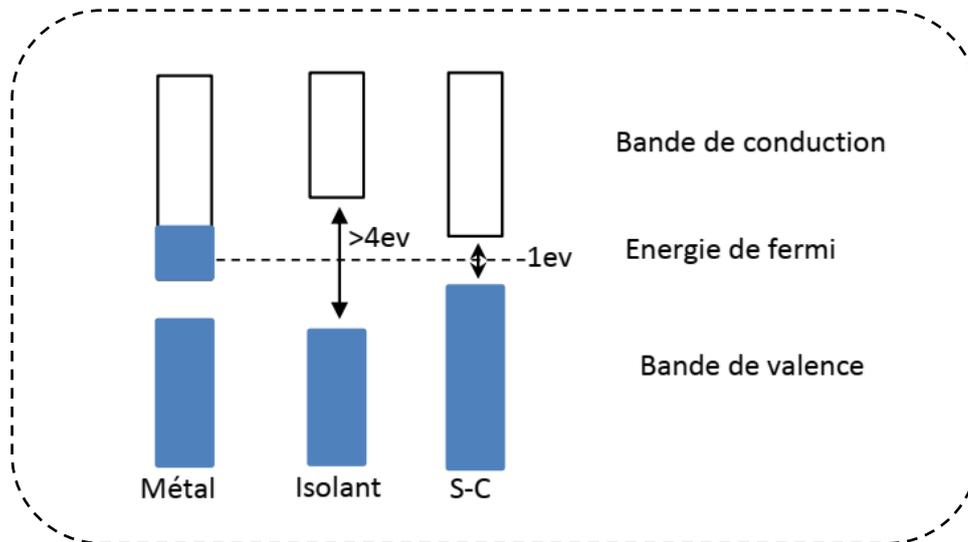
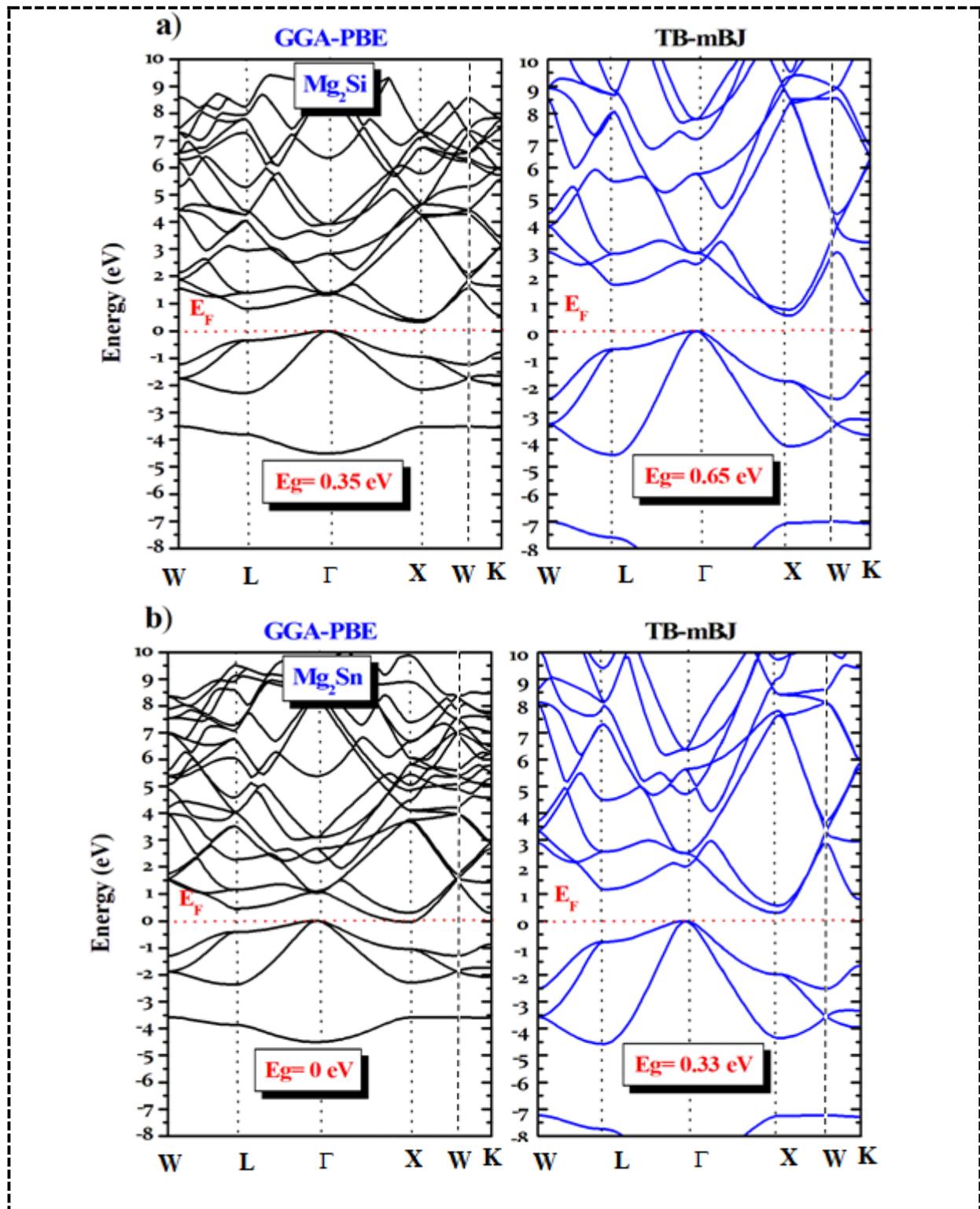


Figure.IV.3 : les différents cas du matériau (métal, isolant, semi-conducteur)

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 les informations recueillies (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)) [35, 36].

Les figures IV.4(a), IV.4(b), IV.4(c) représentent les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin associées à l'état fondamental. Nous avons illustré le tracé de la structure de bande en utilisant deux méthodes : (GGA-PBE et mBJ-GGA).



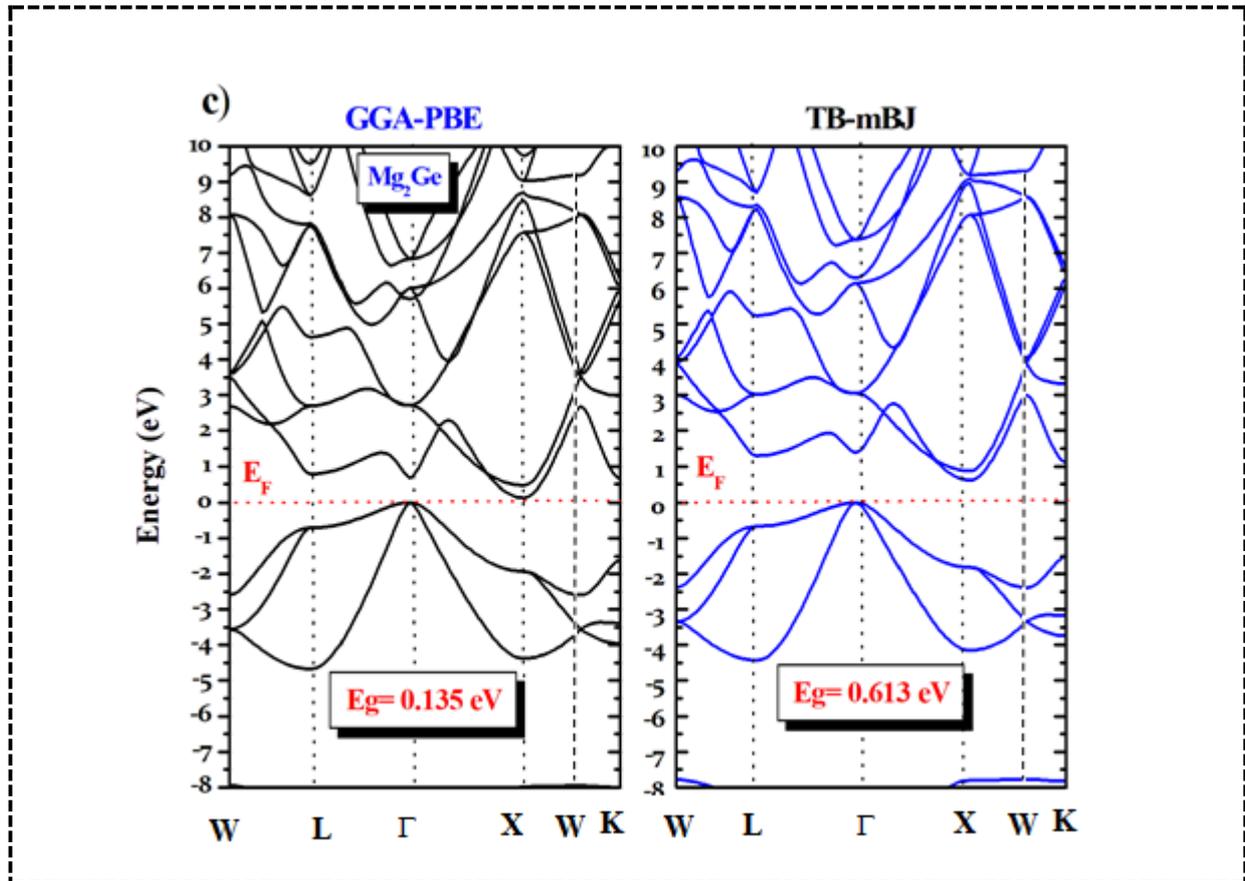


Figure IV.4: Structures de bande de  $Mg_2Si$ ,  $Mg_2Sn$  et  $Mg_2Ge$  calculé avec l'approximation GGA-PBE et TB-mBj-GGA-PBE.

D'après la figure IV.4, nous remarquons que les composés  $Mg_2Si$  et  $Mg_2Ge$  possèdent un gap indirect suivant la direction  $\Gamma \rightarrow X$ . Le maximum de la bande de valence se situe au point  $\Gamma$  et le minimum de la bande de conduction est au point  $X$  en utilisant les deux approximations GGA et TB-mBj. Par contre le composé  $Mg_2Sn$  présente un caractère métallique. La structure de bande ne présente aucun gap, puisque les bandes de valence et de conduction présentent un petit chevauchement selon l'approximation GGA-PBE, tandis que l'approximation TB-mBj prédit un caractère semi-conducteur avec un gap indirect suivant la direction  $\Gamma \rightarrow X$ .

Dans le tableau IV.3 on a reporté les valeurs du gap fondamental ( $E_g$ ), obtenues à partir de la structure de bande de notre composés  $Mg_2Si$ ,  $Mg_2Ge$  et  $Mg_2Sn$ , et comparés à d'autres résultats obtenus par des méthodes théoriques et expérimentales.

**Tableau IV.3:** Valeurs du gap fondamental ( $E_g$ ) obtenues à partir de la structure de bande du  $Mg_2X$  ( $X= Si, Ge$  et  $Sn$ ) en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBj -GGA-PBE.

Composé	$E_g$ (eV)				
	Notre calcul	GGA-PBE	TB-mBJ	Autres calculs	Exp.
<b>Mg<sub>2</sub>Si</b>		0.35	0.65	0.56 <sup>[38]</sup> , 0.60 <sup>[37]</sup>	0.77 <sup>[39]</sup> , 0.7 <sup>[40]</sup>
<b>Mg<sub>2</sub>Ge</b>		0.125	0.613	0.620 <sup>[38]</sup> , 0.21 <sup>[39]</sup>	0.72 <sup>[40]</sup>
<b>Mg<sub>2</sub>Sn</b>		00	0.33	0.31 <sup>[39]</sup>	0.35 <sup>[40]</sup> , 0.3 <sup>[40]</sup>

Il est bien connu que la GGA sous-estime les gaps énergétiques [41] par rapport à ceux de l'expérience. Ce comportement est bien connu dans les méthodes basées sur le formalisme de la DFT. Elles décrivent d'une manière très précise les états d'équilibre mais ceux des états excités sont mal décrits. Pour les composés  $Mg_2Si$ ,  $Mg_2Ge$  et  $Mg_2Sn$  on remarque que les valeurs des gaps énergétiques obtenues en utilisant l'approximation GGA sont sous-estimées par rapport aux valeurs expérimentales. La DFT n'est pas conçue pour les états excités. Par contre les valeurs des gaps calculées par l'approximation TB-mBJ s'approchent à celles l'expérience comparativement à celles obtenues par la GGA-PBE.

#### IV.5.2. Densité des états DOS

En physique des solides, la densité d'états représente le nombre d'états quantiques compris entre  $E$  et  $E+dE$ . L'analyse de cette propriété physique permet de comprendre la constitution des bandes et l'origine de plusieurs comportements électroniques. Dans ce travail, on a tracé les densités d'états partielles et totales des différents composés. L'intervalle d'énergie choisi se focalise sur le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction car cette région est responsable de la majorité des propriétés physiques des matériaux (liaison, transition électronique, gap d'énergie, etc.).

A cet effet, nous allons présenter le calcul de la densité d'états totale et partielle des matériaux,  $Mg_2Si$ ,  $Mg_2Ge$  et  $Mg_2Sn$  dans leurs structures  $CaF_2$ , en utilisant l'approximation GGA-TB-mBJ.

La figure IV.5 représente les courbes des densités d'états partielles et totales de nos composés étudiés, Cette densité d'état est caractérisée par trois régions. A partir de la densité d'états partielle, on peut définir le caractère de chaque région de ces composés. La première région qui présente les parties les plus profondes de la bande de valence est dominée par les

états  $s$  de l'atome  $X$  ( $X = Si, Ge$  et  $Sn$ ) (de  $3s$ - $Si$ , de  $4s$ - $Ge$  et de Les états  $5s$ - $Sn$ ) avec une petite contribution des bandes  $3s$ - $Mg$  et  $2p$ - $Mg$ . Pour le composé  $Mg_2Si$ , elle est située dans les gammes d'énergies ( $-7 \rightarrow -9$ ) par contre pour les deux composés  $Mg_2Ge$  et  $Mg_2Sn$  sont situées dans les gammes d'énergies ( $-8 \rightarrow -10$ ).

La seconde région. Pour la région qui se situe juste avant le niveau de Fermi  $E_F$ , elle est prédominée par les états  $3s$ -  $2p$  de  $Mg$  avec une faible contribution des états  $p$  de  $X$  ( $X = Ge, Si$  et  $Sn$ ) dans une gamme d'énergie ( $-5 \rightarrow 0$  eV).

Finalement la plus basse bande de conduction est dominée par les état  $3s$ -  $2p$  de  $Mg$  et les états  $p$  de  $X$  ( $X = Ge, Si$  et  $Sn$ ) Ces résultats montrent que Les électrons de valence sont principalement autour de  $X$  ( $X = Ge, Si$  et  $Sn$ ), bien qu'il y a une petite indication d'une liaison covalente faible entre  $Mg$  et  $X$  ( $X = Ge, Si$  et  $Sn$ ).

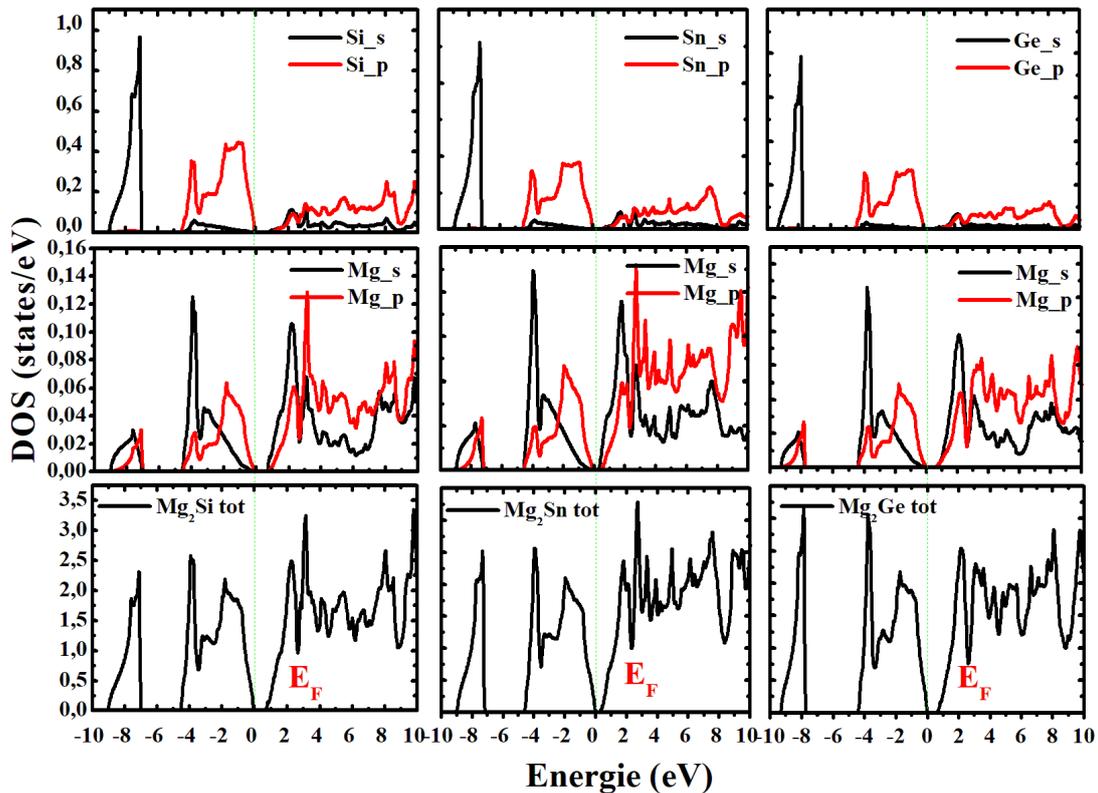


Figure IV.5 : La densité d'états totale (TDOS) et partielle (PDOS) des composés  $Mg_2Si$ ,  $Mg_2Ge$  et  $Mg_2Sn$

## IV.5. Propriétés mécaniques

### IV.5.1. Coefficients élastiques

Les propriétés élastiques d'un matériau jouent un rôle important puisqu'elles fournissent des informations utiles sur le comportement mécanique, dynamique et le caractère d'anisotropie des cristaux, ainsi que la rigidité des matériaux.

L'objectif principal de notre étude est de vérifier la stabilité mécanique des composés  $Mg_2X$  ( $X=Si, Sn, Ge$ ) étudiés dans ce travail qui est principalement basé sur la connaissance des constantes élastiques  $C_{ij}$ . Nous rappelons que tous les composés étudiés ont une structure cubique qui possède, par conséquent, trois constantes élastique notées  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ .

Pour atteindre cet objectif, les constantes élastiques  $C_{ij}$  des composés étudiés ont été déterminées par le modèle théorique implémenté dans le code IRelast [42,43] qui est compatible avec le code WIEN2k. Dans ce modèle théorique, les différentes constantes élastiques sont déterminées par une application de trois matrices de déformations (distorsions)  $D_i$  basées sur des contraintes appliquées  $\delta$ , selon les différentes directions définies de l'espace, pour déterminer respectivement  $C_{11}+2C_{12}$ ,  $C_{11}-C_{12}$  et  $C_{44}$ .

Nous notons qu'une valeur maximale de la contrainte de  $\delta=2\%$  a été choisie avec un pas de 1% pour assurer que les déformations soient légères et que les matériaux restent dans le domaine de l'élasticité, conformément à la loi de Hook.

L'ensemble des résultats déterminés en utilisant l'approximation de GGA-PBE à 0 GPa est reporté dans le tableau (IV.4) on voit clairement que les matériaux étudiés sont caractérisés par une grande valeur de  $C_{11}$  par rapport à  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , signifiant qu'ils sont plus résistifs au changement de volume (compression) qu'au changement de forme (cisaillement). La stabilité mécanique de la maille cristalline a été originellement proposée par Born et Huang [53]. Dans un système cubique, la stabilité mécanique nécessite que les trois constantes indépendantes obéissent aux conditions de Born suivante :

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{44} > 0$$

Et le module de compression B doit satisfaire le critère :

$$C_{12} < B < C_{11}.$$

**Tableau IV.4** : Module de compressibilité B et les Constantes élastiques  $C_{ij}$  (GPa) calculés comparées avec d'autres résultats.

Composé	Méthodes	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	B
<b>Mg<sub>2</sub>Si</b>	Notre calcul	<b>124.92</b>	<b>25.99</b>	<b>43.80</b>	<b>58.96</b>
	Autres calculs	120.01 <sup>i</sup> , 121.2 <sup>a</sup>	27.69 <sup>i</sup> , 23.7 <sup>a</sup>	44.65 <sup>i</sup> , 49.5 <sup>a</sup>	
		118.82 <sup>h</sup> , 124.3 <sup>b</sup> 119.22 <sup>g</sup> , 121.26 <sup>c</sup>	22.27 <sup>h</sup> , 20.3 <sup>b</sup> 24.62 <sup>g</sup> , 27.2 <sup>c</sup>	44.96 <sup>h</sup> , 40.7 <sup>b</sup> 48.11 <sup>g</sup> , 47.23 <sup>c</sup>	
	Exp.	126 <sup>d</sup>	26 <sup>d</sup>	48.5 <sup>d</sup>	
<b>Mg<sub>2</sub>Ge</b>	Notre calcul	<b>112.98</b>	<b>22.42</b>	<b>40.08</b>	<b>52.60</b>
	Autres calculs	116 <sup>i</sup> , 118.1 <sup>b</sup>	30.12 <sup>i</sup> , 22.4 <sup>b</sup>	46.75 <sup>i</sup> , 48 <sup>a</sup>	
		119.2 <sup>e</sup> , 118 <sup>f</sup> , 113.71 <sup>a</sup>	24.14 <sup>c</sup> , 23.6 <sup>a</sup>	45.05 <sup>c</sup> , 40.5 <sup>b</sup> , 42.12 <sup>f</sup>	
	Exp.	117.9 <sup>d</sup>	23 <sup>d</sup>	46.5 <sup>d</sup>	
<b>Mg<sub>2</sub>Sn</b>	Notre calcul	<b>75.67</b>	<b>28.29</b>	<b>34.60</b>	<b>44.08</b>
	Autres calculs	83.20 <sup>i</sup> , 68.56 <sup>c</sup>	27.27 <sup>i</sup> , 22.2 <sup>b</sup>	36.24 <sup>i</sup> , 14.88 <sup>c</sup>	
		81.10 <sup>h</sup> , 79,4 <sup>a</sup> 79.12 <sup>g</sup> , 69.1 <sup>e</sup>	20.16 <sup>h</sup> , 15.9 <sup>e</sup> 30.83 <sup>g</sup>	34.85 <sup>h</sup> , 21.69 <sup>f</sup>	
	Exp.	82.4 <sup>d</sup>	20.08 <sup>d</sup>	36.6 <sup>d</sup>	

<sup>a</sup>Ref [44], <sup>b</sup>Ref [45], <sup>c</sup>Ref [46], <sup>d</sup>Ref [47], <sup>e</sup>Ref [48], <sup>f</sup>Ref [49], <sup>g</sup>Ref [50], <sup>h</sup>Ref [51], <sup>i</sup>Ref[52].

Nous présentons dans le tableau (IV.4) les valeurs obtenues des constants élastiques, qui sont systématiquement comparées avec autres valeurs théoriques et expérimentales ; d'où on remarque que les valeurs trouvées sont dispersées, néanmoins, on note la présence de plusieurs valeurs qui sont en accord avec celles de notre travail. Nous justifions cette différence par la sensibilité de l'estimation des constants élastiques par rapport à celle de l'énergie totale estimée quand on change de fonctionnelle, de méthode ou bien le modèle théorique. Cependant, nous justifions la précision de nos résultats par la comparaison entre les valeurs du module de compressibilité (obtenues dans la partie structurale de ce chapitre par l'ajustement de la courbe  $E=f(V)$  par l'équation de Murnaghan) et celles trouvées en se basant sur les valeurs des constantes élastiques trouvées (tableau (IV.4)) en utilisant l'équation suivante [54] :

$$B = \frac{C_{11}+2C_{12}}{3} \quad (IV.5)$$

Remarquons d'après le tableau (IV.4) que les valeurs du module de compressibilité sont proches de celles obtenues dans la partie structurale ce qui, d'une part, confirme la précision de nos résultats et d'autre part, approuve la précision du modèle théorique implémenté dans le package IRelast. Toutes les valeurs des constantes élastiques trouvées satisfont les critères de la stabilité mécanique décrit précédemment, ce qui confirme que tous les composés étudiés dans ce travail sont stables mécaniquement .

A partir des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  pour un système cubique, différentes grandeurs mécaniques peuvent être évalué selon les expressions suivantes [55] :

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (IV.6)$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11}-C_{12})}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} \quad (IV.7)$$

$$G = \frac{G_V+G_R}{2} \quad (IV.8)$$

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

$$\nu = \frac{(3B-2G)}{2(3B+G)} \quad (IV.10)$$

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

Sachant que  $G_V$  représente le module de cisaillement de Voigt,  $G_R$  est le module de cisaillement de Reuss,  $E$  le module de Young,  $\nu$  est le coefficient de Poisson et  $A$  est le facteur d'anisotropie.

**Tableau IV.5:** Les modules de Young  $E$ (GPa) et de cisaillement  $G$ (GPa), le facteur d'anisotropie  $A$ , le coefficient de Poisson  $\nu$  et le rapport  $B/G$

Composé	Méthodes	$E$	$G$	$\nu$	$B/G$	$A$
<b>Mg<sub>2</sub>Si</b>	Notre calcul	<b>109.49</b>	<b>45.98</b>	<b>0.19</b>	<b>1.28</b>	<b>0.885</b>
	Autres calculs	109.63 <sup>i</sup>	45.25 <sup>i</sup>	0.19 <sup>i</sup>	1.29 <sup>i</sup>	0.97 <sup>i</sup>
		111.79 <sup>h</sup>	46.25 <sup>h</sup>	0.158 <sup>h</sup>	1.17 <sup>h</sup>	1.07 <sup>h</sup>
		110.79 <sup>g</sup>	47.78 <sup>g</sup>		1.18 <sup>g</sup>	1.007 <sup>c</sup>
<b>Mg<sub>2</sub>Ge</b>	Notre calcul	<b>99.67</b>	<b>42.08</b>	<b>0.18</b>	<b>1.25</b>	<b>0.885</b>
	Autres calculs	103.59 <sup>i</sup>	45.19 <sup>i</sup>	0.21 <sup>i</sup>	1.30 <sup>i</sup>	1.09 <sup>i</sup>
		116.29 <sup>c</sup>			1.20 <sup>c</sup>	1.004 <sup>c</sup>
<b>Mg<sub>2</sub>Sn</b>	Notre calcul	<b>72.81</b>	<b>29.72</b>	<b>0.22</b>	<b>1.48</b>	<b>1.46</b>
	Théorie	69.74 <sup>i</sup>	32.67 <sup>i</sup>	0.25 <sup>i</sup>	1.41 <sup>i</sup>	1.30 <sup>i</sup>
		69.15 <sup>h</sup>	31.7 <sup>h</sup>	0.24 <sup>h</sup>	1.37 <sup>h</sup>	0.87 <sup>h</sup>
61.83 <sup>g</sup>		33.6 <sup>g</sup>		1.4 <sup>g</sup>	0.74 <sup>c</sup>	

Afin de prévoir le comportement fragile et ductile des matériaux, S. F. Pugh [56] introduit le rapport entre le module de compressibilité et le module de cisaillement  $B/G$  avec  $G$  est le module de cisaillement représentant la résistance à la déformation plastique, et  $B$  le module de compressibilité représentant la résistance à la rupture. La valeur critique qui sépare les matériaux ductiles et fragiles a été fixée à environ 1,75. (Fragile  $<1.75 <$  ductile). D'après le tableau (IV. 5), les valeurs de  $B/G$  calculées sont égales à **1.28**, **1.25** et **1.48** pour  $Mg_2Si$ ,  $Mg_2Ge$  et  $Mg_2Sn$  respectivement ; cela conduit à classer tous ces matériaux comme des matériaux fragiles. D'autre part, Frantsevich et al. [57] distinguent les matériaux ductiles et fragiles selon le coefficient de Poisson  $\nu$ , où la valeur critique est d'environ 0.33 ; Si  $\nu$  est inférieur à 0.33, le matériau est fragile sinon, le matériau se comporte de manière ductile lorsqu'il est supérieur à 0,33. Selon le tableau (IV.5), les valeurs de coefficient de Poisson  $\nu$  sont inférieur à 0.33 donc nos matériaux sont fragiles.

De plus, la valeur du coefficient de Poisson  $\nu$  fournit des informations sur les caractéristiques de la nature des liaisons pour les matériaux solides; il a été rapporté par Haines et al. [58] pour des systèmes avec une interaction interatomique principalement

centrale (i.e. cristaux ionique), les valeurs limites inférieure et supérieure sont de 0,25 et 0,5, respectivement. D'autre part, le coefficient de Poisson  $\nu$  pour les matériaux covalents à une faible valeur typiquement à 0,1 et il est supérieur ou égale à 0,25 pour les composés ioniques. Comme les valeurs de  $\nu$  calculées pour les composés étudiés sont respectivement **0.19**, **0.18** et **0.22** pour  $Mg_2Si$ ,  $Mg_2Ge$  et  $Mg_2Sn$  ce qui nous permet de dire que les liaisons chimiques de ces matériaux sont covalentes.

L'anisotropie élastique des cristaux est fortement corrélée avec la possibilité d'induire des microfissures dans les matériaux [59]. Pour quantifier l'anisotropie élastique de ces composés, nous avons calculé le facteur d'anisotropie  $A$ , à partir des valeurs actuelles des constants élastiques. Pour un matériau complètement isotrope  $A=1$ , alors qu'une valeur inférieure ou supérieure à 1 indique une anisotropie. La valeur de l'écart par rapport à 1 est une mesure du degré d'anisotropie élastique possédée par le cristal. D'après les valeurs d'anisotropie calculées listées dans le tableau (IV.5), on constate que  $Mg_2Si$  et  $Mg_2Ge$  sont des matériaux isotropes, tandis que  $Mg_2Sn$  est de nature anisotropique.

Le module de Young ( $E$ ) est un bon indicateur de la dureté du matériau. Lorsqu'il est plus élevé pour un matériau donné, le matériau est plus rigide. D'après les résultats actuels de  $E$ , on peut affirmer que  $Mg_2Si$  est plus dur que tous les autres composés.

# —→ *C*hapitre IV ←—

## *R*ésultats et discussions - Partie II

### *Propriétés structurelles, électroniques et thermoélectrique des solutions solides $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$*

---

#### *IV.6. Solutions solides $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$*

##### *IV.6.1. Alliage*

##### *IV.6.2. Classification des alliages*

##### *IV.6.3. Propriétés structurales*

##### *IV.6.4. Propriétés électroniques*

#### *IV.7. Propriétés thermoélectriques*

##### *IV.7.1. Optimisation de valeur de facteur de mérite ZT*

#### *IV.8. Conclusion*

#### *IV.9. Références*

---

## IV.6. Solutions solides $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$

### IV.6.1. Alliage

D'une manière classique, un alliage est un matériau à caractère métallique combinant deux ou plusieurs métaux et éventuellement des éléments à caractère non métallique. Maintenant, on définit un alliage comme une combinaison d'atomes, ions ou de molécules pour former un matériau dont les propriétés différentes de celles des constituants. Le développement rapide des techniques de la croissance cristalline et l'intérêt pratique des semi-conducteurs ont permis la réalisation de plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires. L'avantage de ces alliages étend le domaine d'application optoélectronique grâce à l'ajustement de plusieurs de leurs paramètres physiques.

### IV.6.2 Classification des alliages

L'intérêt des semi-conducteurs est encore considérablement renforcé par la possibilité de réaliser des alliages. On sait par exemple obtenir des alliages binaires, ternaires, ou quaternaires qui sont identifiés de la façon suivante :

- **Alliage binaire** : est constitué de deux éléments A et B sur la forme AB.
- **Alliage ternaire** : ce type d'alliage est composé de deux éléments binaires AB et AC.

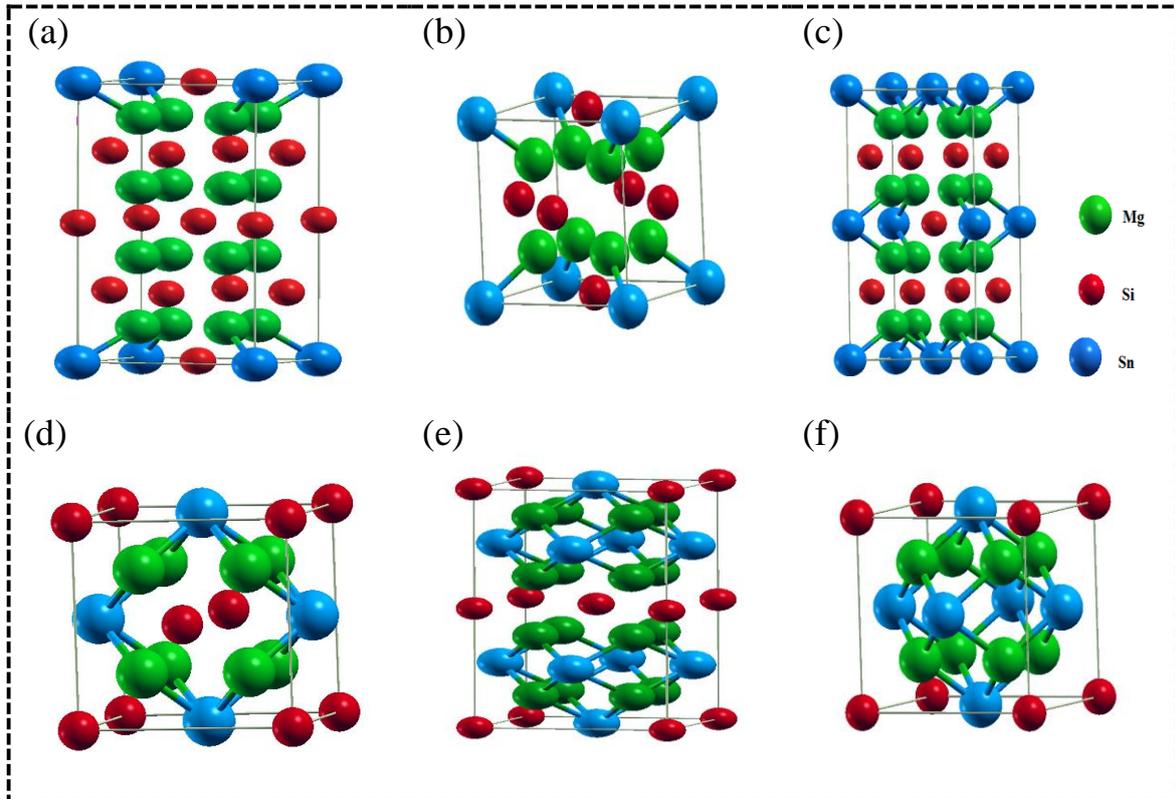
L'alliage formé peut être soit :

- Un alliage ternaire anionique  $AB_xC_{1-x}$
- Un alliage ternaire cationique  $A_xB_{1-x}C$

Ces alliages sont caractérisés par le coefficient stoechiométrique  $x$ . Ce paramètre permet de faire varier de façon continue les propriétés du matériau, en particulier son gap et son paramètre cristallin qui caractérise la dimension de la maille élémentaire du réseau cristallin.

### IV.6.3. Propriétés structurales

Afin de simuler les alliages  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  ( $x = 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75$ ), nous avons utilisé une super cellule ( $1 \times 1 \times 2$ ) qui composée de 24 atomes ; 16 atomes de Mg et 8 atomes de Si/Sn. L'addition de Sn a été réalisée par un remplacement progressif de ces huit atomes de Si par des atomes de Sn, comme présentés dans la figure (IV.6).



**Figure IV.6:** Structures cristalline des composés  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ ; ( $x = 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75$ ).

Nous avons encore réalisé une optimisation structurale pour les alliages  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  en calculant la variation de l'énergie totale en fonction du volume avec un ajustement nos résultats à l'équation d'état de Murnaghan. La figure (IV.7) présente les courbes de Variation du paramètre de maille en fonction de l'énergie et les valeurs des paramètres structuraux à l'équilibre obtenues, comme le paramètre de réseau  $a$ , le module de compressibilité  $B$  et sa première dérivée  $B'$  sont rassemblées dans le tableau (IV.6) pour l'ensemble des alliages ternaires, où ces présents résultats sont comparés avec d'autres travaux théoriques et expérimentales disponibles.

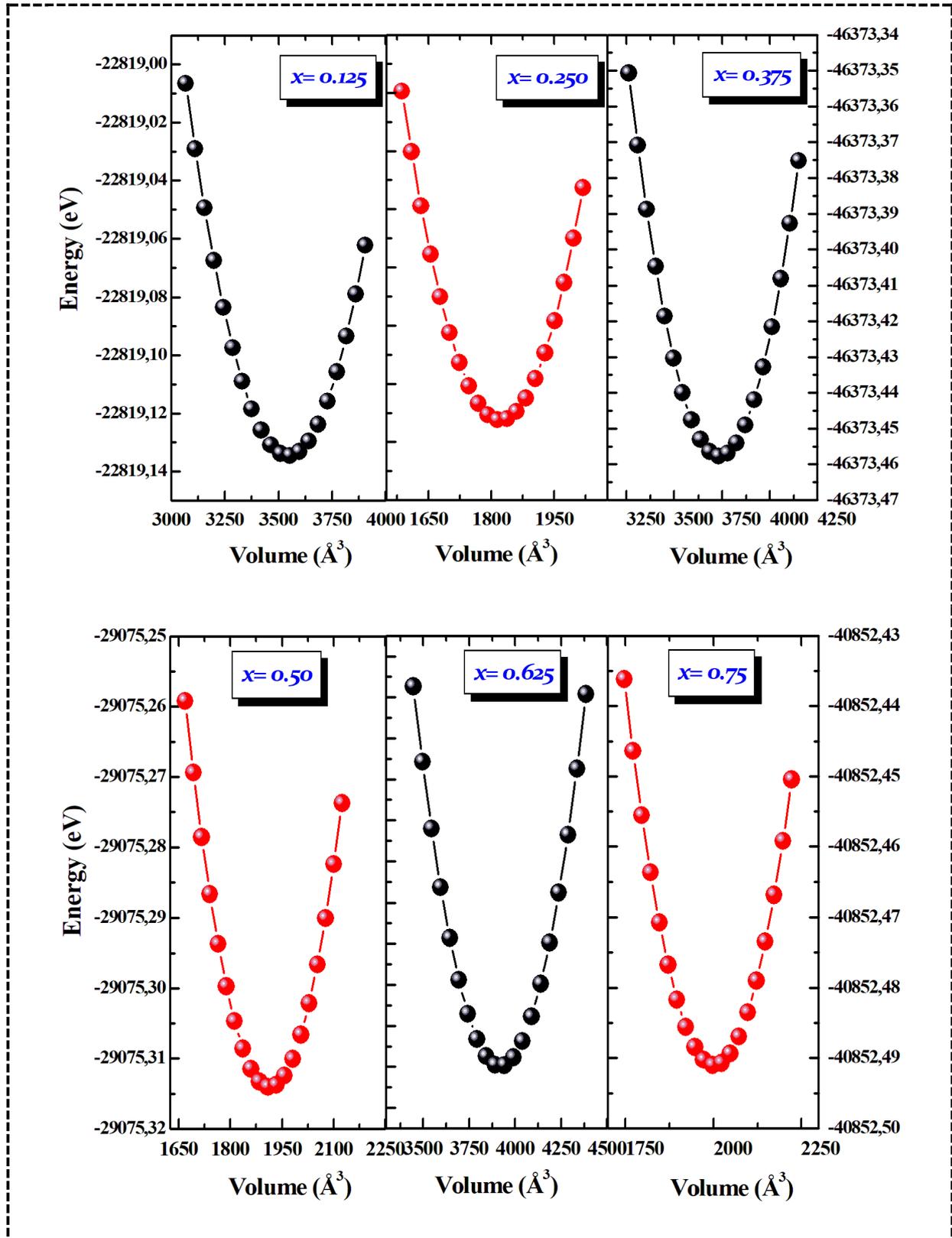


Figure IV.7 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume des alliages  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ .

**Tableau IV.6 :** Valeurs des paramètres de réseau  $a$ , module de compressibilité  $B$  et sa première dérivée  $B'$  du  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$

Composé	$a$ (Å)			$B$ (GPa)		$B'$
	Notre	Autre	Exp.	Notre	Autre	Notre
$x= 0.125$	6.39	6.38 <sup>[61]</sup>	6.40 <sup>[60]</sup>	54.94	54.5 <sup>[62]</sup>	5.00
$x= 0.25$	6.43	6.45 <sup>[62]</sup>	6.43 <sup>[64]</sup>	52.05	53.53 <sup>[62]</sup>	4.6
$x= 0.375$	6.50	6.52 <sup>[63]</sup>	6.49 <sup>[65]</sup>	49.76	-	4.04
$x= 0.50$	6.54	6.65 <sup>[62]</sup>	6.56 <sup>[65]</sup>	48.55	46.08 <sup>[62]</sup>	4.21
$x= 0.625$	6.62	6.64 <sup>[63]</sup>	6.62 <sup>[66]</sup>	47.63	-	4.70
$x= 0.75$	6.65	6.66 <sup>[62]</sup>	6.68 <sup>[66]</sup>	46.64	48.7 <sup>[62]</sup>	5.17

**Tableau IV.7:** Le paramètre de maille  $a$  et le module de compressibilité  $B$  calculer par la loi de Végard.

Composé	$a$ (Å)	$B$ (GPa)
<b>0</b>	6,33	55,63
<b>0.125</b>	6,38	53,84
<b>0.25</b>	6,432	52,06
<b>0.375</b>	6,483	50,275
<b>0.50</b>	6,535	48,49
<b>0.625</b>	6,586	46,705
<b>0.75</b>	6,63	44,92
<b>1</b>	6,74	41,35

Les paramètres de réseau  $a$  et les modules de compressibilités  $B$  des alliages  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  sont déterminées en utilisant la règle de Végard [67] dans les équations suivantes :

$$Mg_2Si_{1-x}Sn_x : a (\text{\AA}) = 6.33 \times (1-x) + 6.74 \times x \quad (IV.12)$$

$$B(\text{GPa}) = 55.63 \times (1-x) + 41.35 \times x \quad (IV.13)$$

Où 6.33, 6.74, 55.63 et 41.35 sont les valeurs des constantes de réseau et le module de compressibilité des composés binaires (parents)  $Mg_2Si$  et  $Mg_2Sn$  respectivement.

La figure (IV.8) montre la variation du paramètre du réseau et module de compressibilité en fonction de la concentration  $x$  pour l'alliage  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  et comparée avec celle obtenue par la loi de Végard.

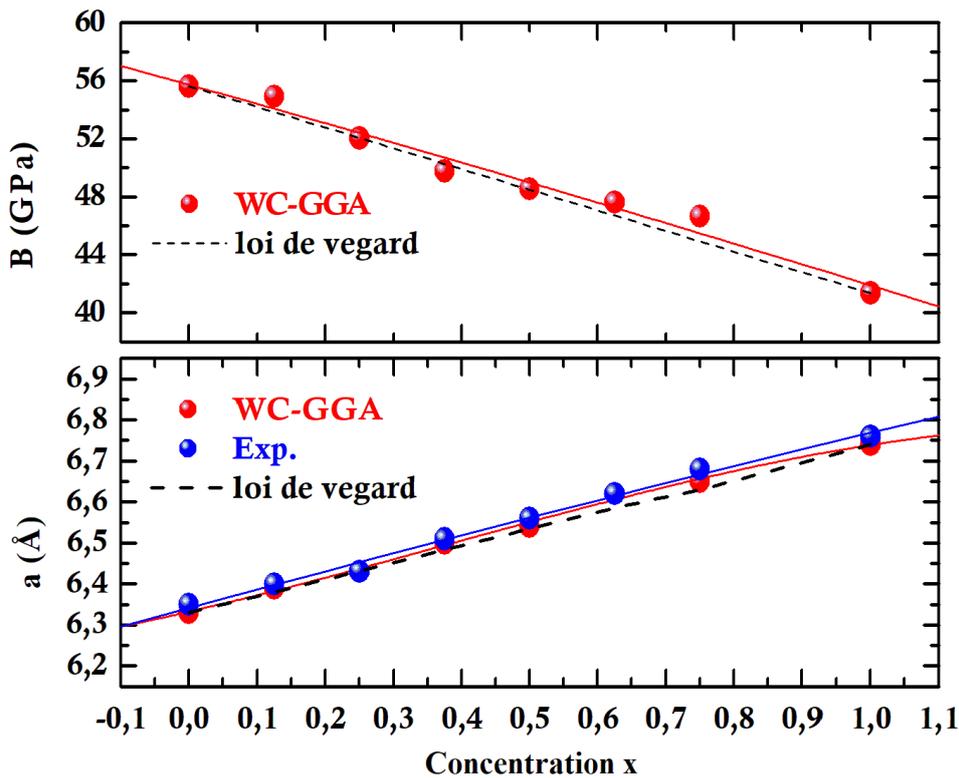


Figure IV.8 : Variation du paramètre de maille et module de compressibilité en fonction de la concentration  $x$  pour l'alliage  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  comparée avec celle obtenue par la loi de Vegard.

À partir de la figure (IV.8) en vue qu'avec l'augmentation de la concentration de Sn le paramètre de maille augmente linéairement et le module de compressibilité diminue, cette

augmentation de la constante de réseau est due à un plus grand rayon atomique de Sn par rapport à Si, ce qui est également en accord avec la loi de Vegard.

#### IV.6.4. Propriétés électroniques

Nous avons étudié les propriétés électroniques des alliages  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  en calculant à la fois la densité d'états (DOS) et la structure de bande. Puisque les paramètres TE ( $S$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa_e$ ) sont liés aux états électroniques situés près de le maximum de la bande de valence (VBM) et le minimum de la bande de conduction (CBM). Nous accordons une attention particulière au DOS près du niveau de Fermi. La structure de la bande structure de bande des composés  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  a été calculée en utilisant les approximations GGA-PBE et GGA-TB-mBJ suivant les directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (BZ), sont présentées dans la figure (IV.9). Notez que les valeurs de la bande interdite obtenue en utilisant le potentiel TB-mBJ-GGA est largement supérieure à celle obtenue en utilisant le potentiel GGA-PBE. Nos valeurs de bandes interdites calculées sont listées dans le tableau (IV.8) avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux disponibles.

**Tableau IV.8 :** Valeurs du gap ( $E_g$ ) des alliages  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  en utilisant les deux approximations GGA-PBE et mBJ -GGA-PBE, avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux

Composé	$E_g$ (eV)			
	GGA-PBE	TB-mBJ	Autre calcul	Exp.
$x$				
<b>0</b>	0.35	0.65	0.60 <sup>[68]</sup>	0.77 <sup>[69]</sup> , 0.7 <sup>[70]</sup>
<b>0.125</b>	0.33	0.63	-	-
<b>0.25</b>	0.30	0.59	0.5 <sup>[71]</sup>	-
<b>0.375</b>	0.24	0.55	0.44 <sup>[71]</sup>	-
<b>0.50</b>	0.22	0.51	0.37 <sup>[71]</sup>	-
<b>0.625</b>	0.15	0.47	0.26 <sup>[71]</sup>	-
<b>0.75</b>	0.13	0.44	0.25 <sup>[71]</sup>	-
<b>1</b>	00	0.33	0.31 <sup>[69]</sup>	0.35 <sup>[70]</sup> , 0.3 <sup>[72]</sup>

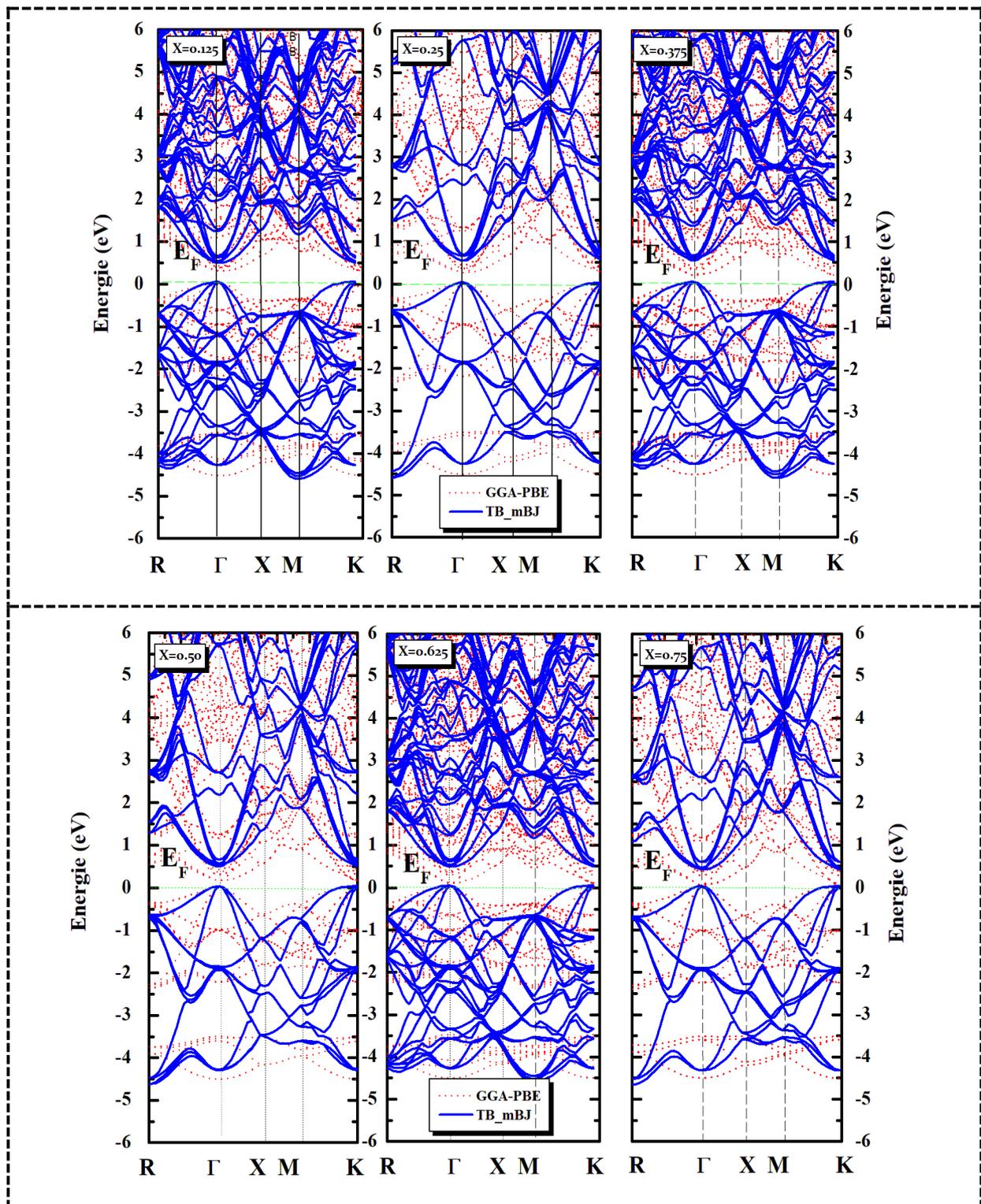


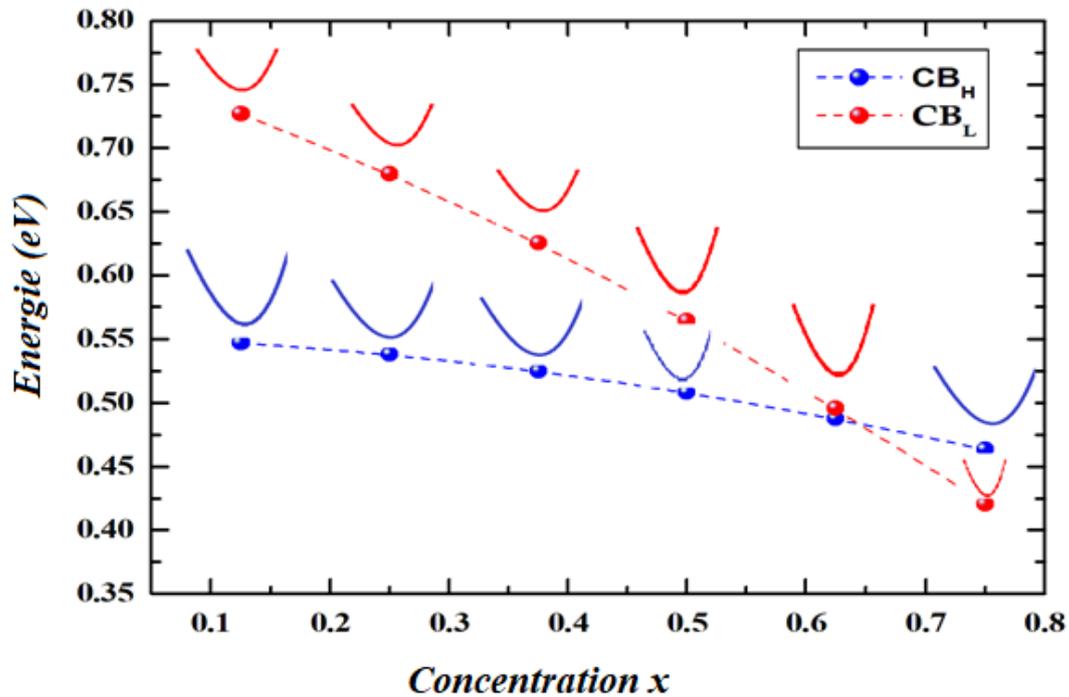
Figure IV.9: Structures de bande de  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  calculé avec l'approximation GGA-PBE et TB-mBj-GGA-PBE.

Les structures de bande de  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  sont présentées dans la Figure (IV.9) il est évident que contrairement aux composés binaires, les alliages ternaires sont des matériaux semi-conducteurs à bande interdite directe, les valeurs de la bande interdite des alliages  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  diminuent avec l'augmentation de la concentration de Sn ; les raisons physiques de cette diminution de la valeur de la bande interdite sont la plus petite valeur de la bande interdite du  $Mg_2Sn$  comparée à celle du  $Mg_2Si$  et la différence d'électronégativité entre les atomes de Sn et de Si. Cette prédisposition des changements de la bande interdite est en accord avec les résultats précédents de Ref. [73]. Dans les alliages considérés, les bandes de conduction, en fait, deux sous-bandes (bande de conduction lourde ( $CB_H$ ) et bande de conduction légère ( $CB_L$ ) sont formées, ce qui est avantageux pour les performances thermoélectriques. Il est bien connu que la bande lourde peut donner des coefficients Seebeck élevés, tandis que la bande légère est intéressante pour une valeur de conductivité électrique élevée.

La figure (IV.10) montre les positions des deux bandes de conduction les plus basses,  $CB_H$  et  $CB_L$ , en fonction de la concentration de Sn. La valeur  $\Delta E$  varie en fonction de la concentration de Sn (Tableau IV.9). L'état de convergence des bandes (dégénérées) est atteint à  $x=0.625$ , qui est caractérisé par le  $\Delta E$  minimum de 0.0001 eV. D'après le tableau (IV.9), il est remarquable que la masse effective de la bande de conduction lourde augmente avec l'augmentation de la concentration de Sn, atteint la valeur maximale à  $x=0.625$ , puis diminue. Nous notons ici que le coefficient Seebeck peut être stimulé par la convergence des bandes de conduction et l'augmentation de la masse effective [74,75].

**Tableau IV.9** : Masse effective calculée (en expression de la masse de l'électron  $m_0$ ) et la différence  $\Delta E$  entre les deux bandes de conduction  $CB_H$  et  $CB_L$ .

Composé	Masse effectif $m^*$		
	$CB_H$	$CB_L$	$\Delta E$ (eV)
<b>x</b>			
<b>0.125</b>	0.80	0.99	0.177
<b>0.25</b>	0.84	0.98	0.154
<b>0.375</b>	0.80	0.67	0.079
<b>0.50</b>	0.82	0.57	0.074
<b>0.625</b>	1.30	0.47	0.0001
<b>0.75</b>	1.28	0.54	0.041



**Figure IV.10** : Positions énergétiques relatives des bandes de conduction  $CB_H$  lourde et  $CB_L$  légère en fonction de concentration de Sn pour la solution solide  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ .

Les DOS pour les alliages  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  sont présentés dans la Figure (IV.11), les caractéristiques générales des DOS sont très similaires les unes aux autres. La bande de valence est dominée par des contributions d'états mixtes Si-p et sn-p et la bande de conduction est dominé par les états Mg-s, Mg-p mélangés avec les états X-p. Nous notons ici le déplacement de la MCB vers une énergie plus faible lorsque la concentration de Sn augmente ; ce qui provoque une diminution de la valeur de la bande interdite.

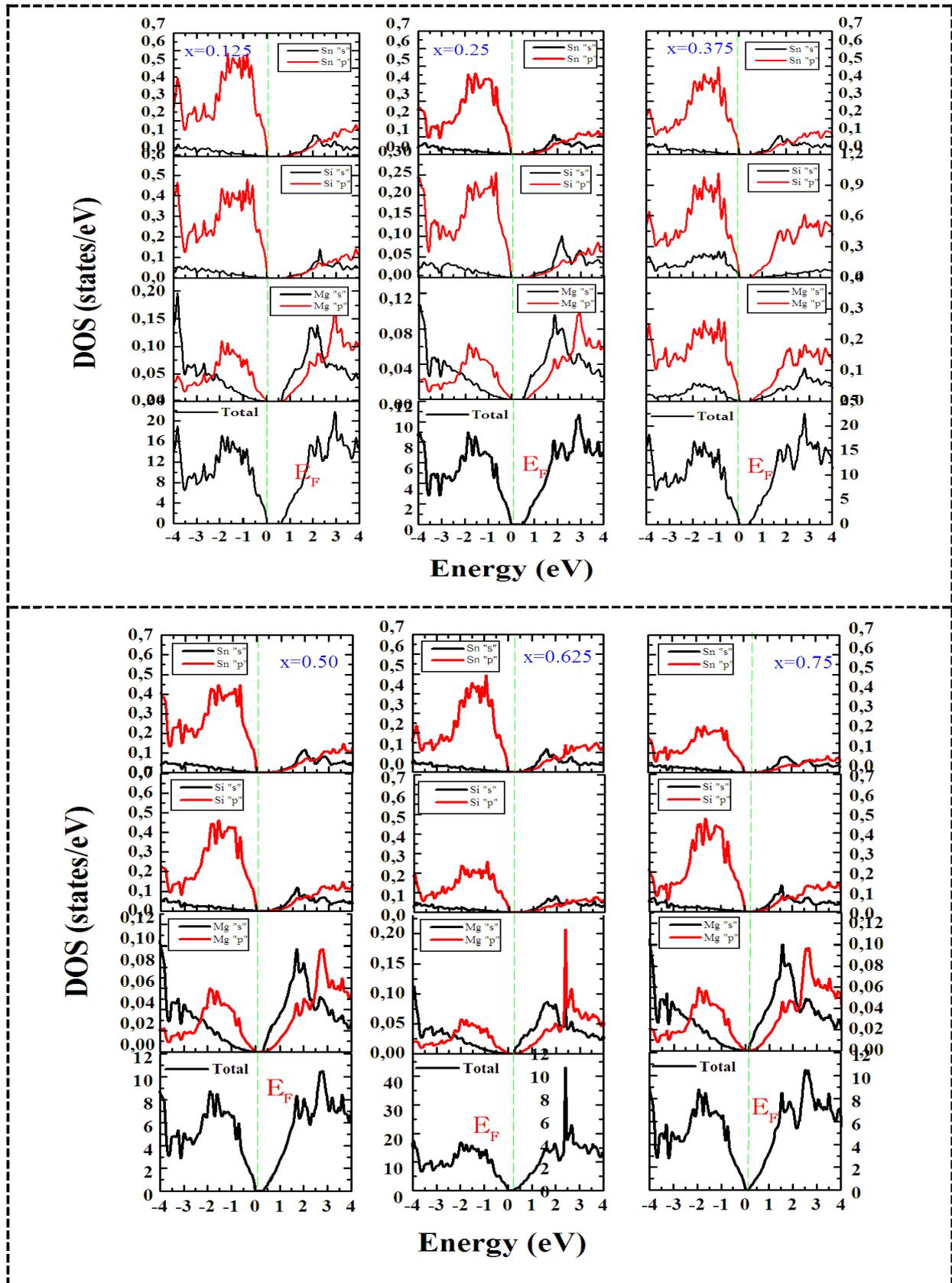


Figure IV.11 : Graphes de TDOS et PDOS de  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  en utilisant l'approche GGA-TB-mBJ

## IV.7. Propriétés thermoélectriques

Les matériaux thermoélectriques (TE) sont utilisés pour convertir l'énergie thermique en énergie électrique sous l'effet d'un flux de chaleur qui provoque le déplacement des porteurs de charge et par conséquent la naissance d'un courant électrique. Ce phénomène physique s'appelle l'effet thermoélectrique qui a un important intérêt pour les besoins énergétiques et environnementales durables. Dans le présent travail, nous avons étudié les propriétés thermoélectriques des matériaux considérés en utilisant l'équation de transport de Boltzmann avec l'approche de bande rigide et l'approximation du temps constant de diffusion implémentée dans le code de BoltzTrap [76].

Comme mentionné précédemment, la densité de dopage est l'un des déterminants les plus importants caractéristiques des transports. Selon l'équation rapportée juste en dessous [77] :

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m_{DOS}^* T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{IV.14})$$

Le coefficient Seebeck  $S$  est inversement proportionnel à la concentration du porteur. et proportionnel à  $T$  et  $m_{DOS}^*$ . En général, un bon comportement TE se produit dans les semi-conducteurs fortement dopés dans la gamme de  $10^{19}$  à  $10^{21}$   $\text{cm}^{-3}$  de concentration de porteurs.

Par conséquent, nous accordons une attention particulière dans nos études à cette plage de concentration de porteurs. Pour les semi-conducteurs dégénérés et les métaux, le coefficient Seebeck est également calculé par :

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[ \frac{1}{n} \frac{dn(E)}{d(n)} + \frac{1}{\mu} \frac{d\mu(E)}{d(n)} \right]_{E=E_F} \quad (\text{IV.15})$$

Où  $n(E) = g(E) f(E)$  représente la densité des porteurs de charge en fonction de l'énergie de l'électron,  $\mu(E)$  représente la mobilité des porteurs de charge en fonction de l'énergie électronique et  $k_B$  est le constante de Boltzmann. Par conséquent,  $S$  peut être renforcée par une augmentation de la densité d'états ( $dg(E) / dE$ ) au niveau de Fermi  $E_F$  [78,79].

La Figure (IV.12) représente le DOS total au niveau de Fermi pour différentes concentrations de Sn. Nous pouvons noter que, la plus grande densité d'états électroniques est observée pour  $x=0.625$ .

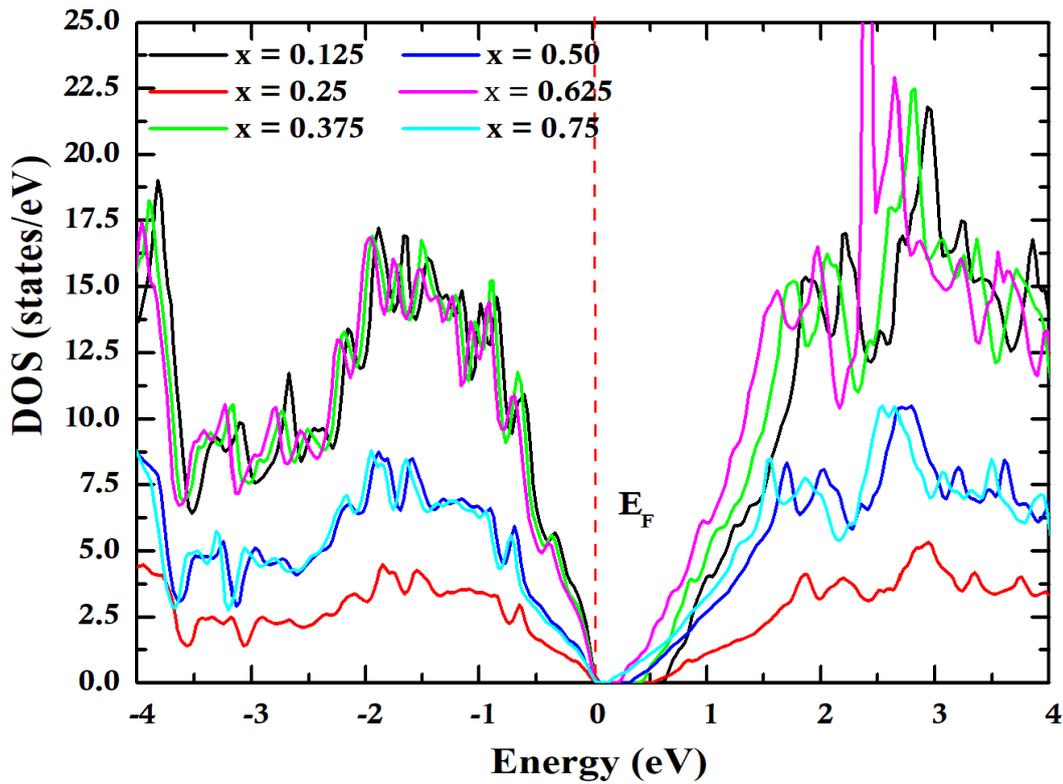


Figure IV.12 : Densités d'états (TDOS) totales de  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  au niveau de Fermi.

Les figures (IV.13.a) montrent les variations du coefficient de Seebeck ( $S$ ) en fonction de la concentration des porteurs de charge ( $n$ ) à température  $T = 600$  K, pour les deux type n et p. Notant que l'étude des différentes propriétés de transport se fait à des concentrations des porteurs de charge ( $n$ ) entre  $10^{19}$  et  $10^{21}$   $cm^{-3}$ . A partir de ces figures on observe que la grandeur du coefficient de Seebeck diminue avec l'augmentation de la concentration de porteurs pour les alliages considérés; c'est une tendance régulière dans les matériaux thermoélectriques.

Comme on le sait, lorsque la masse effective augmente et que les deux bandes de conduction se rapprochent, nous obtenons des valeurs plus élevées de Seebeck. Ces valeurs sont proches de  $450$   $\mu V/K$  pour le type p et  $390$   $\mu V/K$  pour le type n à faible densité de dopage. On observe que les valeurs de  $S$  pour le dopage de type p sont plus grandes que celles dans le cas du dopage de type n. Avec l'augmentation de la densité de dopage les solutions solides  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  deviennent des semi-conducteurs dégénérés et la

propriété de diffusion bipolaire peut être ignorée. Ainsi, la diminution de la valeur  $S$  peut suivre la relation  $S \propto n^{-2/3}$ .

À la température et le niveau de dopage performants, les bons matériaux thermoélectriques ont des coefficients de Seebeck varient entre **200**  $\mu\text{V/K}$  et **300**  $\mu\text{V/K}$ . Par conséquent, on peut conclure que les composés étudiés ont une valeur du coefficient de Seebeck plus élevée par rapport aux bons matériaux TE, ce qui confirme que les systèmes étudiés sont des matériaux potentiels pour les applications TE.

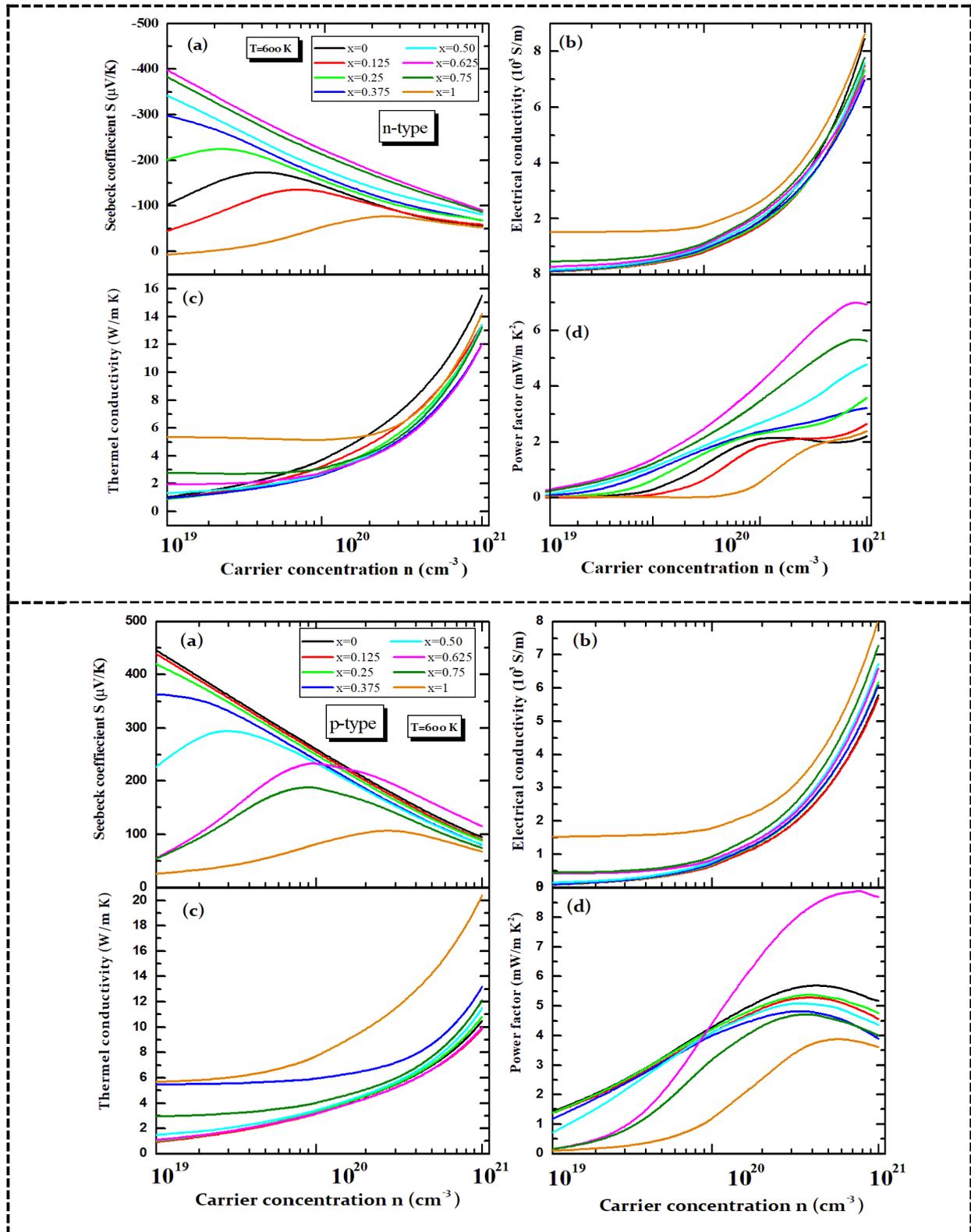


Figure IV.13 : Variations de coefficient de Seebeck, conductivité électrique, conductivité thermique et facteur de puissance en fonction de la concentration des porteurs de charge type n et p.

Pour prédire avec précision la conductivité électrique, le temps de relaxation est déterminé à l'aide des données expérimentales fournies par K.P. Ong [80]. En comparant notre valeur  $\sigma/\tau$  calculée avec la valeur expérimentale, nous trouvons que  $\tau = 2.10^{15}$  s, et ensuite nous calculons  $\sigma$  comme  $\sigma/\tau \times \tau$ . La conductivité électrique  $\sigma$  augmente avec l'augmentation de la concentration de porteurs, ce qui est illustré à la figure (IV.13.b) pour le type n et le type p, cette augmentation est homogène avec la relation  $\sigma = ne\mu$  ( $\mu$  est la mobilité des porteurs). Lorsque la concentration de porteurs est inférieure à  $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , les valeurs de  $\sigma$  pour les différentes concentrations de Sn sont presque proches, cependant, les valeurs  $\sigma$  présentent une grande différence à  $n > 4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Il est intéressant de noter que le gap réduit est probablement la raison principale pour laquelle la valeur de  $\sigma$  de  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  est plus élevée que celle des  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  ( $\sigma \propto \exp \frac{-E_g}{2k_B T}$ ) [81].

La figure (IV.14) présente les valeurs estimées du coefficient Seebeck, conductivité électrique, conductivité thermique et du facteur de puissance en fonction de la température pour un dopage fixe  $n = 4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . On observe que les valeurs de  $\sigma$  diminuent lorsque la température augmentée de  $T=300\text{K}$  à  $T=900\text{K}$  ce qui concorde bien aux données expérimentales rapportées [71]. Nous notons ici que  $\sigma$  et  $\mu$  sont liés selon l'équation suivante :  $\sigma = ne\mu$ . Par conséquent, la mobilité des porteurs  $\mu$  influence certainement la valeur de  $\sigma$ ; les valeurs  $\mu$  diminuent suivant la relation  $T^{-\frac{3}{2}}$  et  $T^{-\frac{1}{2}}$  en raison de l'influence des phonons acoustiques et optiques, respectivement, au-dessus de la température ambiante [82-84].

D'après la figure (IV.14.a) il est évident que pour différentes concentration de Sn les courbes S en fonction de la température présentent un comportement similaire. Pour un dopage de type (n) et une valeur de  $x=0.625$ ; la solution solide présente la plus grande valeur de S dans toute la plage de température, cependant pour le dopage de type (p) la plus grande valeur S est notée pour  $x=0$ ; les valeurs maximales de S sont de  $305 \mu\text{V/K}$  pour  $\text{Mg}_2\text{Si}$  et de  $317 \mu\text{V/K}$  pour  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$  à  $T= 600 \text{ K}$ . ces valeurs sont proches des valeurs de  $301 \mu\text{V/K}$  et  $300 \mu\text{V/K}$ , respectivement, mesurées par Je-Hyeong Bahk [85].

Le PF calculé ( $S^2\sigma$ ) en fonction de la concentration en porteurs (n) passant de  $10^{19}$  à  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  et en fonction de la température (T) pour les deux types n et p  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  sont présentés dans les figures (IV.13) et (IV.14) L'augmentation de la concentration de porteurs (n) entraîne une augmentation des valeurs de PF, et elle est principalement contrôlée par la conductivité électrique à de petites concentrations de porteurs, où comme le PF diminue

avec l'augmentation de  $(n)$  il est principalement dominé par le coefficient Seebeck  $S$  pour les grandes concentrations de porteurs. La valeur maximale de  $PF$  est de  $3.90 \text{ mW/m K}^2$  pour le  $\text{Mg}_2\text{Si}$  de type p à  $T= 800 \text{ K}$  et de  $4.2 \text{ mW/m K}^2$  pour le  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$  de type n à  $T= 700 \text{ K}$ , ce qui est en bon accord avec la valeur expérimentale de  $4,7 \text{ mW/m K}^2$  rapportée par Gao et al [86].

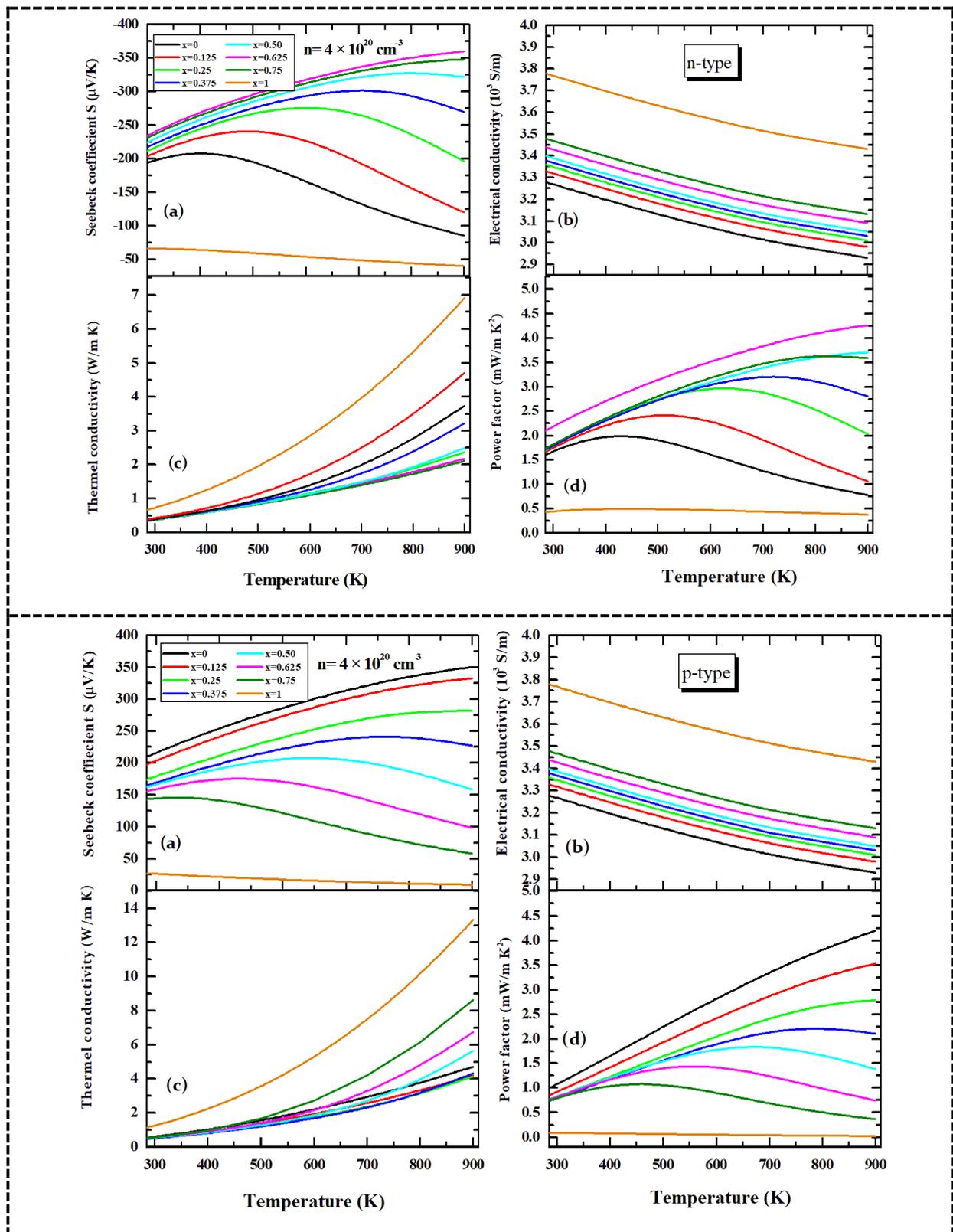


Figure IV.14 : Variations de coefficient de Seebeck, conductivité électrique, conductivité thermique et facteur de puissance du  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  en fonction de la température.

Nous allons maintenant discuter de la conductivité thermique électronique  $\kappa_e$  des solutions solides  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ , les figures (IV.13.c) et (IV.14.c) présentent la conductivité thermique calculée  $\kappa_e$  en fonction de la concentration de porteurs ( $n$ ) et en fonction de la température ( $T$ ) pour les deux types  $n$  et  $p$ .

En général, les valeurs  $\kappa_e$  augmentent de façon monotone avec l'augmentation des concentrations de porteurs ( $n$ ) pour le  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  de type  $p$  et de type  $n$ . Au fur et à mesure que la température augmente, les valeurs  $\kappa_e$  des solutions solides de  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  de type  $p$  augmentent dans la plage de [ $\sim 0.55$  W/m.K ; 13.16 W/m.K], les valeurs  $\kappa_e$  des solutions solides de  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  de type  $n$  sont plus petites que celles des solutions solides de type  $p$  qui passent de  $\sim 0.34$  W/m.K à 6.81 W/m.K. Les valeurs minimales de  $\kappa_e$  sont égales à 1.30 W/m.K pour les solutions solides  $Mg_2Si_{0.375}Sn_{0.625}$  de type  $n$  à  $T= 700$  K et 1.38 W/m.K pour le  $Mg_2Si_{0.25}Sn_{0.75}$  de type  $p$ . Ces résultats théoriques en accord avec les résultats expérimentaux : 1.27 W/m.K à  $T=700$  pour  $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$  et 1.30 W/m.K pour  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  et 1.42 W/m.K pour  $Mg_2Si_{0.2}Sn_{0.8}$  dans le cas de  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  de type  $n$  [87].

#### IV.7.1. Optimisation de valeur de facteur de mérite ZT

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

$$ZT = \sigma S^2 T / \kappa. \tag{IV.16}$$

Où :  $T$  : température absolue [K]

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

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

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

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

L'optimisation des matériaux à utiliser dans la conversion d'énergie thermoélectrique nécessite l'optimisation de leurs propriétés de transport électrique et thermique pour maximiser le ZT. Selon cette formule, un bon matériau thermoélectrique est celui qui présente un coefficient de Seebeck élevé, une bonne conductivité électrique et une faible conductivité thermique. Cependant, l'augmentation de  $\sigma$  en augmentant la concentration de porteurs

conduit généralement à une diminution de l'amplitude de S et à une augmentation de  $\kappa$ . Par conséquent, il convient de trouver un compromis entre ces paramètres contradictoires.

Comme indiqué dans l'introduction, pour estimer le facteur de mérite, il faut calculer la conductivité thermique du réseau  $k_l$ . La Figure (IV.15) illustre l'estimation de la conductivité thermique à l'aide de l'équation de Slack [88] :

$$k_l = A \cdot \frac{\bar{M}\theta_D\delta^3}{\gamma^2 T n^{2/3}} \quad (\text{IV.17})$$

Où  $\bar{M}$  est la masse atomique de tous les atomes constitutifs,  $\delta^3$  est le volume atomique, T est la température absolue, n est le nombre d'atomes dans la cellule primitive,  $\gamma$  est le paramètre de Grüneisen, et  $\theta_D$  est la température de Debye,  $\gamma$  et  $\theta_D$  peuvent être calculés par le modèle Debye quasi-harmonique intégré dans le programme GIBBS2 [89].

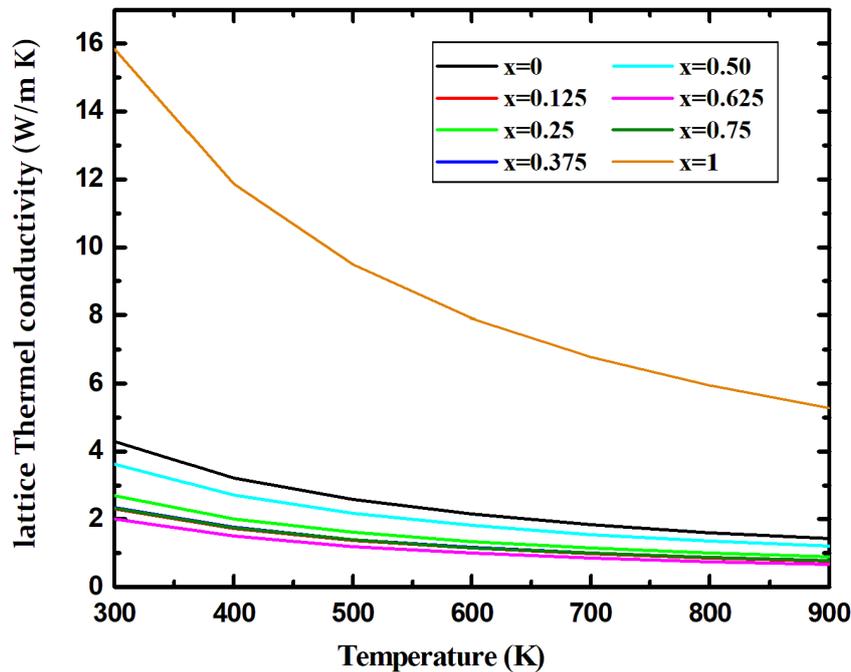


Figure IV.15 : Variations de la conductivité thermique du réseau  $k_l$  en fonction de la température.

Dans la Figure (IV.16) les valeurs calculées de ZT pour les solutions solides de  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  sont présentées en fonction de température allant de T= 300 à T= 900 K. Comme

rapporté précédemment, pour une bonne performance thermoélectrique, deux conditions majeures sont nécessaires doivent être réalisées : un facteur de puissance PF plus élevé que possible et une conductivité thermique  $\kappa$  plus faible que possible. Comme nous l'observons, la valeur ZT des solutions solides  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  de type n est plus grande que celle des solutions solides de type p, en raison des valeurs de PF plus élevées pour les matériaux de type n. Le maximum de la valeur ZT est de **1.4** pour le matériau  $Mg_2Si_{0.375}Sn_{0.625}$  de type n à  $T = 700$  K, ce qui est proche de la valeur mesurée expérimentalement pour ce composé de **1,38** à  $T = 700$  K comme établi par Gao et al. [86]. Le facteur de mérite ZT pour le type p est maximale pour  $x = 0$  ce qui donne la valeur de  $ZT = 0.8$  à 700 K, qui est proche des données expérimentales  $\sim 0.9$  à  $T = 700$  K [84]. Cette observation est principalement liée au fait que la valeur de PF pour  $Mg_2Si$  est plus élevée que celle de la solution solide  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ .

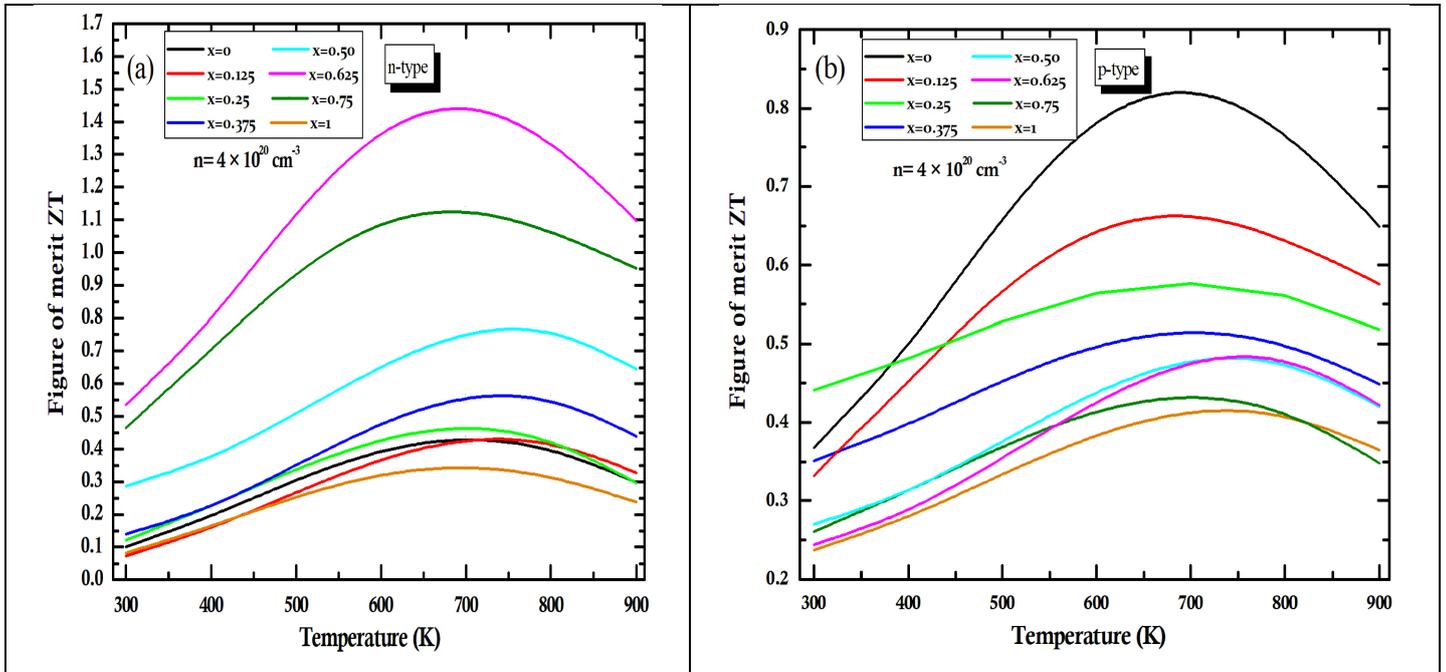


Figure IV.16 : Variation du facteur de mérite ZT en fonction de la température de  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$

## IV.8. Conclusion

Des calculs détaillés ont été effectués en utilisant l'approche (FP-APW +  $l_0$ ) avec les approches GGA-WC, GGA-PBE, et TB-mBJ pour étudier les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques des composés  $Mg_2X$  ( $X=Si, Ge, Sn$ ) et de leurs solutions solides  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ .

Les propriétés structurales calculées s'accordent bien avec les données expérimentales disponibles. Les composés étudiés  $Mg_2X$  ( $X=Si, Ge, Sn$ ), sont des semi-conducteurs avec un gap indirect ( $\Gamma \rightarrow X$ ) d'environ 0.65 eV, 0.613 eV et 0.33 eV, respectivement, alors contrairement aux composés binaires, les alliages ternaires sont des semi-conducteurs avec un gap directe ( $\Gamma-\Gamma$ ).

Les propriétés thermoélectriques (TE) des alliages  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  sont étudiées en détail par la combinaison de la théorie du transport de Boltzmann et des calculs de structure de bande des premiers principes. La valeur maximale de ZT est de 1,4 pour les alliages de type n  $Mg_2Si_{0.375}Sn_{0.625}$  à  $T= 700$  K ce qui est principalement dû à la combinaison d'une conductivité thermique réduite et d'un facteur de puissance élevé. Les performances des alliages  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  de type p sont inférieures à celles des alliages de type n. La valeur maximale du ZT est de 0,9 pour le composé  $Mg_2Si$  de type p à  $T= 700$  K. En raison de la haute performance TE, les alliages de type n  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  de type n pourraient être considérées comme d'excellents matériaux TE.

## IV.9. Références

- [1] V. K. Zaitsev et al., « Highly effective  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  thermoelectrics », *Physical Review B*, vol. 74, no. 4, p. 045207, 2006.
- [2] E. N. Nikitin, V. G. Bazanov, et V. I. Tarasov, « Thermoelectric properties of solid solutions  $\text{Mg}_2\text{Si-Mg}_2\text{Sn}$  », vol. 3, no. 12, p. 2648-2651, 1962.
- [3] R. J. Labotz, D. R. Mason, et D. F. O’Kane, « The thermoelectric properties of mixed crystals  $\text{Mg}_2\text{GexSi}(1-x)$  », vol. 110, p. 127, 1963.
- [4] Y. Noda, H. Kon, Y. Furukawa, I. A. Nishida, et K. Masumoto, « Temperature Dependence of Thermoelectric Properties of  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$  », *Materials Trans., JIM*, vol. 33, no. 9, p. 851-855, 1992.
- [5] V. K. Zaitsev et M. I. Fedorov, « Optimizing the parameters and energy capabilities of thermoelectric materials based on silicon compounds », *Semiconductors*, vol. 29, p. 490, 1995.
- [6] M. I. Fedorov, V. K. Zaitsev, F. Y. Solomkin, et M. V. Vedernikov, « Thermoelectric elements based on compounds of silicon and transition metals », *Technical Physics Letters*, vol. 23, no. 8, p.602-603, 1997.
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B.*, **136** 864-871, 1964.
- [8] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A.*, **140** , 1133-1138, 1965.
- [9] J.C. Slater, *Adv. Quant. Chem.* **1**, 5564 , 1964.
- [10] P. Blaha, K. Schwartz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, "WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Cristal Properties"; Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001.
- [11] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phy. Rev. Lett.*, **77** 3865-3868 , 1996.
- [12] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 .226401, 2009.
- [13] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30 ,5390, 1944.
- [14] J.-I. Tani, H. Kido, *Comput. Mater. Sci.* 42 531, 2008.
- [15] D. Zhou, J. Liu, S. Xu, P. Peng, *Comput. Mater. Sci.* 51 409, 2012.
- [16] L. Na-Na, S. Ren-Bo, D. Da-Wei, *Chinese Physics B* 18 2009.
- [17] J. Zhang, Z. Fan, Y.Q. Wang, B.L. Zhou, *Mater. Sci. Eng. A* 281 104, 2000.
- [18] Q. Zhang, T.J. Zhu, A.J. Zhou, H. Yin, X.B. Zhao, *Phys. Scr. T* 129 123–126 , 2007.

- [19] F. Kalarasse and B. Bennecer, "Electronic and optical properties of the antiferroite semiconductors  $\text{Be}_2\text{C}$  and  $\text{Mg}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$ ) under hydrostatic pressure," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 69, pp. 1775-1781, 2008.
- [20] J. L. Corkill and M. L. Cohen, "Structural, bonding, and electronic properties of IIA-IV antiferroite compounds," *Physical Review B*, vol. 48, p. 17138, 1993.
- [21] O. Benhelal, A. Chahed, S. Laksari, B. Abbar, B. Bouhafs, and H. Aourag, "First-principles calculations of the structural, electronic and optical properties of IIA-IV antiferroite compounds," *physica status solidi (b)*, vol. 242, pp. 2022-2032, 2005.
- [22] J.-i. Tani and H. Kido, "Lattice dynamics of  $\text{Mg}_2\text{Si}$  and  $\text{Mg}_2\text{Ge}$  compounds from first principles calculations," *Computational Materials Science*, vol. 42, pp. 531-536, 2008.
- [23] J. Pulikkotil, D. J. Singh, S. Auluck, M. Saravanan, D. Misra, A. Dhar, and R. Budhani, "Doping and temperature dependence of thermoelectric properties in  $\text{Mg}_2(\text{Si}, \text{Sn})$ ," *Physical Review B*, vol. 86, p. 155204, 2012.
- [24] K. Kutorasinski, B. Wiendlocha, J. Tobola, and S. Kaprzyk, "Importance of relativistic effects in electronic structure and thermopower calculations for  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Ge}$ , and  $\text{Mg}_2\text{Sn}$ ," *Physical Review B*, vol. 89, p. 115205, 2014.
- [25] L.-B. Madelung O, "Numerical Data and functional Relationships in Science and Technology, New Series, Group III," *Springer-Verlag, Berlin*, vol. Vol.17e, pp. p.163, 432., 1983.
- [26] F. Yu, J.-X. Sun, and T.-H. Chen, "High-pressure phase transitions of  $\text{Mg}_2\text{Ge}$  and  $\text{Mg}_2\text{Sn}$ : First-principles calculations," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 406, pp. 1789-1794, 2011.
- [27] R. Janot, F. Cuevas, M. Latroche, and A. Percheron-Guégan, "Influence of crystallinity on the structural and hydrogenation properties of  $\text{Mg}_2\text{X}$  phases ( $\text{X} = \text{Ni}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ )," *Intermetallics*, vol. 14, pp. 163-169, 2006.
- [28] E. Anastassakis and J. Hawranek, "Elastic constants of II-IV semiconductors," *Physical Review B*, vol. 5, p. 4003, 1972.
- [29] C. Clark, C. Wright, C. Suryanarayana, E. Baburaj, and F. Froes, "Synthesis of  $\text{Mg}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{or Sn}$ ) intermetallics by mechanical alloying," *Materials Letters*, vol. 33, pp. 71-75, 1997.
- [30] M. Au-Yang and M. L. Cohen, "Electronic structure and optical properties of  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Ge}$ , and  $\text{Mg}_2\text{Sn}$ ," *Physical review*, vol. 178, p. 1358, 1969.
- [31] J.L. Corkill, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 48 17138 , 1993.
- [32] E. Anastassakis, J.P. Hawranek, *Phys. Rev. B* 5 4003, 1972.
- [33] T. Schulz, M. Ruffel, K. Pixius, *Powder Technology* 105 149, 1999.

- [34] L. Vegard, The constitution of mixed crystals and the space occupied by atoms, *Z. Phys.* 5 (17) 17–26 ,1921.
- [35] K. Wang, G. Li, S. Wang, S. Liu, W. Sun, C. Huang, *et al.*, "Dark-Field Sensors based on Organometallic Halide Perovskite Microlasers," *Advanced Materials*, vol. 30, p.1801481, 2018.
- [36] B. Raveau, A. Maignan, C. Martin, and M. Hervieu, "Colossal magnetoresistance manganite perovskites: relations between crystal chemistry and properties," *Chemistry of materials*, vol. 10, pp. 2641-2652, 1998.
- [37] S. Choudhary, S. Muthiah, S.R. Dhakate, *ACS Applied Energy Materials* 5 549–556. 2022
- [38] S. Guo, *Journal of Semiconductors* 36, 053002, 2015.
- [39] V.K. Zaitsev, M.I. Fedorov, E.A. Gurieva, I.S. Eremin, P.P. Konstantinov, A. Y. Samunin, M.V. Vedernikov, *Phys. Rev. B* 74 045207, 2006.
- [40] T. Aizawa, R. Song, A. Yamamoto, *Materials Transactions* 47 1058–1065, 2006.
- [41] 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.
- [42] M. Jamal et al. / *Journal of Alloys and Compounds* 735 569-579 , 2018.
- [43] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey, Full-potential, linearized augmented Plane wave programs for crystalline systems, *Comput. Phys. Commun.* 59; 399, 1990.
- [44] J.-I. Tani, H. Kido, *Comput. Mater. Sci.* 42531, 2008.
- [45] W.B. Whitten, P.L. Chung, G.C. Danielson, *J. Phys. Chem. Solids* 2000.
- [46] G. Murtaza, A. Sajid, R. Khenata, *Materials Science in Semiconductor Processing* 40 429–435 2015
- [47] J. Tejeda, M Cardona, *Phys. Rev. B* 14 2559, 1976.
- [48] L.C. Davis, W.B. Whitten, G.C. Danielson, *J. Phys. Chem. Solids* 28 439 , 1967.
- [49] D. Zhou, J. Liu, S. Xu and P. Peng, *Comput. Mater. Sci.*, , 51, 409–414, 2012.
- [50] H. Peng, C.L. Wang, J.C, H.C. Wang, Y. Sun, Q. Zheng, *Solid State Communications* 152 821–824 ,2012.
- [51] Liu Na-Na, Song Ren-Bo, and Du Da-Wei, *Chinese Physics B*, 1674 1056 1979-06, 2009.

- [52] Guo Sandong, *Journal of Semiconductors*, 365, 2015.
- [53] M. Born et K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, édité par Clarendon, Oxford 1956.
- [54] B. Sahli et al. *J. Alloys Compd.*, 635 163 , 2015.
- [55] A. Reuss , *Z. Angew , Mater. Phys.* 9 49, 1929.
- [56] S.F. Pugh , *Philos. Mag.* 45823, 1954.
- [57] D.G. Pettifor , *Mater. Sci. Technol.* 8 345, 1992.
- [58] J. Haines , J.M. Leger , G. Bocquillon , *Annu. Rev. Mater. Sci.* 31, 2001.
- [59] M. Sahnoun, M. Zbiri, C. Daul, R. Khenata, H. Baltache, and M. Driz, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 91, pp. 185-191, 2005.
- [60] J.-I. Tani, H. Kido, *Comput. Mater. Sci.* 42 531 ,2008.
- [61] H. Peng, C.L. Wang, J.C. Li, H.C. Wang, Y. Sun, Q. Zheng, *Solid State Communications* 152 821–824 , 2012.
- [62] L. Na-Na, S. Ren-Bo, D. Da-Wei, *Chinese Physics B* 18 1979–1984, 2009.
- [63] X.J. Tan, W. Liu, H.J. Liu, J. Shi, X.F. Tang, C. Uher, *Phys. Rev. B* 85 205212, 2012.
- [64] E. Zintl, H. Kaiser, On the ability of elements to bind negative ions, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 211 (1/2) 113–131 , 1933.
- [65] C.B. Vining, *Thermoelectric Properties of Silicides*, in: D.M. Rowe (Ed.), *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC, Boca Raton, 1995.
- [66] T. Schulz, M. Ruffel, K. Pixius, *Powder Technology* 105 1999.
- [67] L. Vegard, *Z. Phys.* 5 17, 1921.
- [68] S. Guo, *Journal of Semiconductors* 36 053002, 2015.
- [69] V.K. Zaitsev, M.I. Fedorov, E.A. Gurieva, I.S. Eremin, P.P. Konstantinov, A. Y. Samunin, M.V. Vedernikov, *Phys. Rev. B* 74 045207, 2006.
- [70] T. Aizawa, R. Song, A. Yamamoto, *Materials Transactions* 47 1058–1065, 2006.
- [71] X. Li, S. Li, S. Feng, H. Zhong, *Journal of Electronic Materials* 47 1022–1029, 2018.
- [72] N. Wang, H. Li, Y. Ba, Y. Wang, C. Wan, K. Fujinami, K. Koumoto, *J. Electron. Mater.* 39 1777–1781, 2010.
- [73] S. Guo, *Journal of Semiconductors* 36 053002, 2015.

- [74] J. Zhang, Z. Fan, Y.Q. Wang, B.L. Zhou, Mater. Sci. Eng. A 281 104, 2000.
- [75] Q. Zhang, T.J. Zhu, A.J. Zhou, H. Yin, X.B. Zhao, Phys. Scr. T 129 123–126, 2007.
- [76] K. H. G.Madsen, David J. Singh, Computer Physics Communications, 175.67. 2006.
- [77] X. Li, S. Li, S. Feng, H. Zhong, Journal of Electronic Materials 47 1022–1029, 2018.
- [78] V.K. Zaitsev, M.I. Fedorov, E.A. Gurieva, I.S. Eremin, P.P. Konstantinov, A. Y. Samunin, M.V. Vedernikov, Phys. Rev. B 74 045207, 2006.
- [79] T. Aizawa, R. Song, A. Yamamoto, Materials Transactions 47 1058–1065, 2006.
- [80] K.P. Ong, D.J. Singh, P. Wu, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 83 115110 2011.
- [81] G.S. Nolas, J. Sharp, H.J. Goldsmid, Thermoelectrics: basic principles and new materials developments, 1st ed., Springer, New York, , pp. 55–57, 2001.
- [82] H.Y. Lv, W.J. Lu, D.F. Shao, Y.P. Sun, Phys. Rev. B 90 085433, 2014.
- [83] G.J. Snyder, E.S. Toberer, Nat. Mater. 7 105; 2008.
- [84] W. Liu, X.F. Tang, H. Li, J. Sharp, X.Y. Zhao, C. Uher, Chem. Mater. 23 5256, 2011.
- [85] J.H. Bahk, Z.X. Bian, A. Shakouri, Phys. Rev. B 89 075204, 2014.
- [86] P. Gao, J.D. Davis, V.V. Poltavets, T.P. Hogan, Journal of Materials Chemistry C 4 929–934 , 2016.
- [87] W. Liu, X. Tan, K. Yin, H. Liu, X. Tang, J. Shi, Q. Zhang, C. Uher, Phys. Rev. Lett. 108 166601, 2012.
- [88] G.A. Slack, in: The Thermal Conductivity of Nonmetallic Crystals, Solid State Physics, Academic Press, , pp. 1–71, 1979.
- [89] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-P´erez, V. Lu˜na, Computer Physics Communications 182 2232–2248 , 2011.

## Conclusion Générale

Premièrement, les propriétés structurales et électroniques et mécanique des composés parents  $Mg_2X$  ( $X= Si, Ge$  et  $Sn$ ) sont calculées par la méthode FP-LAPW basée sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité avec l'approximation du gradient généralisé (GGA-WC, GGA-PBE) et le potentiel modifié de Becke-Johnson (mBJ) implémentés dans le code de calcul wien2k. Nous avons effectué un calcul self-consistent de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire. Le paramètre du réseau ( $a$ ), le module de compressibilité ( $B$ ) sont déterminés après l'ajustement de l'énergie totale  $E$  obtenue à partir de l'équation d'état de Murnaghan. A travers les résultats obtenus dans cette première partie, on peut juger que l'approche TB-mBJ-GGA donne de meilleure description des propriétés électroniques en particulier les gaps d'énergies qui sont très comparables aux résultats expérimentaux. En générale, nos résultats des composés parents sont trouvés en excellent accord avec les données théoriques et expérimentales.

Dans la deuxième partie, nous avons présenté une étude des alliages ternaires  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  avec différentes concentration  $x$  ( $x = 0.125, 0.25, 0.375, 0.5, 0.625, 0.75$ ). On remarque qu'avec l'augmentation de la concentration de Sn le paramètre de maille augmente linéairement et le module de compressibilité diminue, cette augmentation de la constante de réseau est due à un plus grand rayon atomique de Sn par rapport à Si, ce qui est également en accord avec la loi de Vegard. D'autre part, l'augmentation de la concentration de Sn provoque une diminution des valeurs de la bande d'énergie interdite. De plus, il en résulte une transformation de la bande interdite indirecte en bande interdite directe.

Les propriétés thermoélectriques (TE) des alliages  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  sont étudiées en détail par la combinaison de la théorie du transport de Boltzmann et des calculs de structure de bande des premiers principes. La valeur maximale de ZT est de **1.4** pour les alliages de type n  $Mg_2Si_{0.375}Sn_{0.625}$  à  $T= 700$  K ce qui est principalement dû à la combinaison d'une conductivité thermique réduite et d'un facteur de puissance élevé. Les performances des alliages  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  de type p sont inférieures à celles des alliages de type n. La valeur maximale du ZT est de **0.9** pour le composé  $Mg_2Si$  de type p à  $T= 700$  K.

## Le code Boltztrap

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

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

### 1. Paramètres d'entrée

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

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

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

<b>bandstyle</b>	donne le format de structure de bande injecté. La version actuelle de
<b>dε</b>	<p>définit la finesse du maillage pour la distribution de la conductivité devrait être, Eq. (1).</p> $\sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_{i,\mathbf{k}} \sigma_{\alpha\beta}(i, \mathbf{k}) \frac{\delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,\mathbf{k}})}{d\varepsilon}, \quad (1)$
<b>ecut</b>	définit la gamme de bandes utilisées autour de <b>eferm</b> dans les intégrales, Eqs. (2) - (3).

	$\sigma_{\alpha\beta}(T; \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) \left[ -\frac{\partial f_{\mu}(T; \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon, \quad (2)$ $\sigma_{\alpha\beta\gamma}(T; \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta\gamma}(\varepsilon) \left[ -\frac{\partial f_{\mu}(T; \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon, \quad (3)$
<b>setgap</b> et <b>gapsize</b>	peuvent être utilisés pour appliquer un opérateur de ciseaux pour forcer une certaine bande interdite.
<b>lpfac</b>	définit la densité de l'interpolation le maillage devrait être et ainsi le R-cutoff dans l'Eq. (4). $\tilde{\varepsilon}_i(\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}} c_{\mathbf{R}i} S_{\mathbf{R}}(\mathbf{k}), \quad S_{\mathbf{R}}(\mathbf{k}) = \frac{1}{n} \sum_{\{\Lambda\}} e^{i\mathbf{k} \cdot \Lambda \mathbf{R}}, \quad (4)$
<b>efcut</b>	La gamme de $\mu$ dans laquelle les intégrations doivent être effectuées
<b>tmax</b>	Température maximale à laquelle les intégrations doivent être effectuées
<b>deltat</b>	Le pas de température

Tout la sortie du programme est en unités SI.

## 2. paramètres de sortie

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

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

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

Colonne 1 : variations des valeurs de potentiel chimique

Colonne 2 : variations des valeurs de températures

Colonne 3 : variation de la charge nucléaire

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

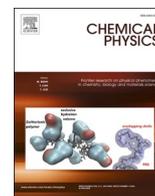
Colonne 10 : les valeurs de la susceptibilité magnétique de Pauli calculée comme suit :

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

**Références**

[1] Madsen, G. K. H.; Singh, D. J. *Comput. Phys. Commu*





# The effect of heavy and light electronic bands on thermoelectric properties of $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys: Insights from an ab-initio study

M.E. El Goutni<sup>a</sup>, H. Aboura<sup>b</sup>, T. Benmessabih<sup>b,c</sup>, M. Batouche<sup>a,\*</sup>, T. Seddik<sup>a</sup>, O.Y. Khyzhun<sup>d</sup>, Tuan V. Vu<sup>e,f,\*\*</sup>

<sup>a</sup> Laboratory of quantum physics of matter and mathematical modelling (LPQ3M), University of Mascara, 29000, Algeria

<sup>b</sup> Physics Department, University of Mascara, Algeria

<sup>c</sup> Laboratory of plasma physics and conductor materials and their applications (LPPMCA), USTOMB, Oran, Algeria

<sup>d</sup> Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, National Academy of Sciences of Ukraine, 3 Krzhynhanivsky Street, UA-03142 Kyiv, Ukraine

<sup>e</sup> Laboratory for Computational Physics, Institute for Computational Science and Artificial Intelligence, Van Lang University, Ho Chi Minh City, Viet Nam

<sup>f</sup> Faculty of Mechanical - Electrical and Computer Engineering, Van Lang University, Ho Chi Minh City, Viet Nam

## ARTICLE INFO

### Keywords:

First-principles calculations

$\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$

Electronic structure

Thermoelectric transport properties

## ABSTRACT

$\text{Mg}_2\text{X}$  (X = Si, Sn, and Ge) based compounds have attracted great attention due to their numerous advantages in thermoelectric (TE) applications. In particular, to date, ternary  $\text{Mg}_2\text{X}$  based alloys have been recognized the most extensively explored thermoelectric systems, because these compounds exhibit excellent TE properties. Using the first-principles methods, we accomplished mutual alloying of  $\text{Mg}_2\text{X}$  (Si, Sn) compounds in order to develop their efficiency in expanding the range of TE applications. The electrical, structural, and thermoelectric properties of  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  were studied. With increasing Sn content in  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  compounds, our calculations reveal a linear increase of the unit-cell constant and a decrease of the bulk modulus. Besides, this Sn content increase also leads to a decrease in the energy gap values. Moreover, taking into account the carrier concentration impact on the TE properties, we can state that the *n*-type  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloys reveal higher TE behavior resulting from the large effective mass  $m^*$  (in terms of electron mass  $m_0$ ) and higher DOS at the Fermi level. In particular, the supreme *ZT* value is about 1.4 for *n*-type  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$  at 700 K with  $n = 4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , where the combination of elevated power factor and small thermal conductivity values play a key role. The supreme value of *ZT* is 0.9 for *p*-type  $\text{Mg}_2\text{Si}$  at 700 K. These results suggest that  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloys could be considered exceptional TE materials for practical use due to their fair TE performance.

## 1. Introduction

Exploration of clean and renewable energy is a global priority right now. With the growing concerns of fossil energy exhaustion and environmental contamination, the use of waste heat has attracted tremendous attention. Thermoelectric (TE) materials are gaining popularity as a result of their ability to capture waste heat and transform it directly into electricity, as well as due to their prospective performance in energy conversion applications [1–4]. The efficiency of TE generators is contingent on the figure of merit *ZT* of the establishing materials:  $ZT = \frac{S^2 T \sigma}{\kappa_e + \kappa_l}$ , where *T* is the Kelvin temperature, the constants  $\kappa_e$  and  $\kappa_l$ , *S* and  $\sigma$  are electronic and lattice thermal conductivities, Seebeck coefficient, and electrical conductivity respectively. This equation testifies to the

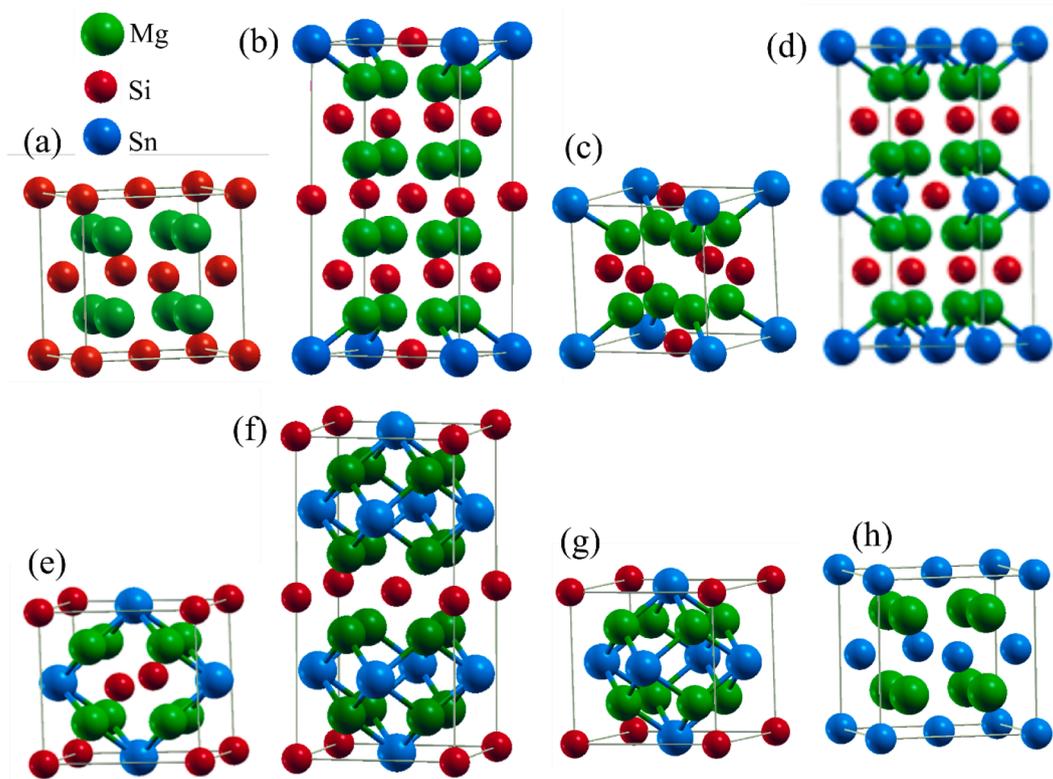
phenomenological complexity, therefore the difficulties in improving the figure of merit. The TE properties (*S*,  $\sigma$ ,  $\kappa_e$ ,  $\kappa_l$ ) as well as their interdependence, find their origin in the transport at the microscopic scale of charge carriers and phonons, hence the difficulty of decoupling the parameters involved in the figure of merit *ZT*.

$\text{Mg}_2$  (Si, Sn) alloys are very attractive because of their environmental compatibility, abundance, non-toxicity, and low cost of the composing chemical elements and the main cause is their good thermoelectric performance, as it was proved by several experimental studies [5–16]. To explore the TE efficiency associated to varied Si and Sn contents, Liu et al. [17] discovered the band convergence structure of  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  and synthesized the compounds by sintering. They reported a *ZT* value of about 1.3 for  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$ . This peculiarity is very important for band

\* Corresponding author at: Laboratory of quantum physics of matter and mathematical modelling (LPQ3M), University of Mascara, 29000, Algeria.

\*\* Corresponding author at: Institute for Computational Science and Artificial Intelligence, Van Lang University, Ho Chi Minh City, Vietnam.

E-mail addresses: [batouchemohammed@yahoo.fr](mailto:batouchemohammed@yahoo.fr) (M. Batouche), [tuan.vu@vlu.edu.vn](mailto:tuan.vu@vlu.edu.vn) (T.V. Vu).



**Fig. 1.** The structures of  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloys with different Sn content: (a)  $x = 0.00$  ( $Fm\bar{3}m$ ), (b)  $x = 0.125$  ( $P4mm$ ), (c)  $x = 0.25$  ( $Pm\bar{3}m$ ), (d)  $x = 0.375$  ( $P4mm$ ), (e)  $x = 0.50$  ( $Pm\bar{3}m$ ), (f)  $x = 0.625$  ( $P4mm$ ), (g)  $x = 0.75$  ( $Pm\bar{3}m$ ), (h)  $x = 1.0$  ( $Fm\bar{3}m$ ).

**Table 1**

Calculated values of unit-cell parameters  $a$  (Å), bulk modulus  $B$  (GPa) as compared with the available experimental and theoretical data are listed, and cohesive energy  $E_{\text{coh}}$  (eV per atom) for the  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  compounds.

Compound	Unit-cell parameter $a$ (Å)			Bulk modulus $B$ (GPa)			$E_{\text{coh}}$
	This work	Other calculations	Exp.	This work	Other calculations	Exp.	This work
$x$							
0	6.33	6.29[32], 6.3[33]	6.33[38], 6.35[39]	55.63	56.15[35]	59[47]	-2.65
0.125	6.39	6.38[34]	6.40[32], 6.42[40]	54.94	54.5[35]		-2.06
0.25	6.43	6.45[35], 6.46[36]	6.64[41], 6.43[40]	52.05	53.53[35]		-1.43
0.375	6.50	6.52[36]	6.49[42], 6.51[40]	49.76	-		-0.828
0.50	6.54	6.65[35], 6.59[36]	6.65[41], 6.56[43]	48.55	46.08[35]		-0.313
0.625	6.62	6.64[36]	6.60[42], 6.62[44]	47.63	-		0.366
0.75	6.65	6.66[35], 6.70[36]	6.66[41], 6.68[44]	46.64	48.7[35]		0.959
1	6.74	6.52[37], 6.99[33]	6.75[44], 6.76[45]	41.35	46.93[35]	41.2[37]	2

engineering. As a result, one might profit from this behavior by adjusting the difference between the first and second band gaps at the conduction band minimum (CBM) via doping or alloying. Consequently, band convergence induced by doping or alloying is a potentially viable strategy for improving thermoelectric material properties. Recently, this strategy has been examined by the experimental study of the  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  solid solution. Generally, the convergence of the heavy conduction band,  $\text{CB}_H$ , and the light conduction band,  $\text{CB}_L$ , can be realized when the band gap is smaller than  $2k_B T$  and this convergence condition can be relatively attained at higher temperatures [18,19].

In this study, we used first-principles calculations and the semi-classical Boltzmann transport theory, to elucidate and calculate the TE performance of both  $n$ -type and  $p$ -type  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  compounds for temperatures ranging from 300 K to 900 K. The band structures of  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  solid solutions with different Sn content are realized to confirm the band convergence at the conduction edge. Besides, the relation between conduction band convergence and TE coefficients is studied theoretically in detail. In particular, the present data reveal that the maximum value of  $ZT$  is 1.4 for  $n$ -type  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$  at 700 K

indicating that  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  compounds are high performance thermo-electric materials.

## 2. Computational details

The calculations were made employing the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method [20–22] implemented in WIEN2k package [23]. The generalized-gradient approximation parameterized by Wu and Cohen (WC-GGA) [24] is used to describe the exchange–correlation function. The well-converged basis sets with  $R_{MT} \times K_{max} = 8$  is employed ( $K_{max}$  and  $R_{MT}$  are, respectively, the maximum value of reciprocal-lattice vectors and the smallest muffin-tin radius). The muffin-tin sphere radii for Mg and X atoms were assumed to be 2.5 a.u. and 1500  $k$ -points of the self-consistent computation procedure were employed in the Brillouin zone. The convergence of self-consistent process is satisfied when the difference value of charge density out-coming from two following iterations is smaller than  $10^{-4}$  Ry. Furthermore, the modified Becke–Johnson potential in the form of Tran and Blaha (TB-mBJ-GGA) [25] is used; this potential can generally give

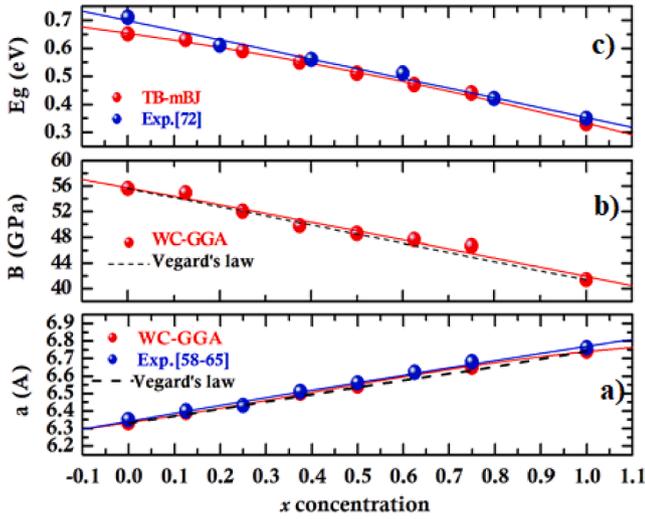


Fig. 2. Unit-cell parameters, bulk modulus and band gap values of  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloys as a function of Sn content.

an accurate band gap value being in fair agreement with the experimental one. The semi-classical Boltzmann theory, which is realized in the BoltzTrap code, was employed to determine the TE transport parameters from the calculated electronic structure [26]. The transport parameters ( $S$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa_e$ ) were estimated by resolving the Boltzmann transport equations in the relaxation time approximation [27,28], which are given by:

$$\sigma = e^2 F^{(0)} \quad (1)$$

$$S = \frac{ek_B}{\sigma} F^{(1)} \quad (2)$$

$$\kappa_e = k_B^2 T F^{(2)} \quad (3)$$

$$\kappa_e = L\sigma T \quad (4)$$

$$F^{(n)} = \int d\varepsilon \left( \frac{-\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \Xi(\varepsilon) \left( \frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \right)^n \quad (5)$$

$$\Xi = \sum_{\vec{k}} \vec{u}_{\vec{k}} \vec{u}_{\vec{k}} \vec{u}_{\vec{k}} \tau_{\vec{k}} \quad (6)$$

where,  $T$  is the Kelvin temperature,  $e$  is the electron charge,  $\varepsilon$  is the energy of a special  $k$  point,  $\mu$  is the chemical potential,  $k_B$  is Boltzmann's constant,  $L$  is the Lorentz constant,  $\tau_{\vec{k}}$  and  $\vec{u}_{\vec{k}}$  are the relaxation time and group velocity at state  $k$ , and  $f$  is the Fermi distribution function, respectively. The relaxation time can be approximated as the constant at the state of the scattering rates that do not drastically change near the band edge. Thus, many thermoelectric materials have successfully used this approach to anticipate transport parameters that are temperature and carrier concentration dependent [29,30]. With the aim to study the electronic structure and thermoelectric properties of  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloys,  $\text{Mg}_2\text{Si}$  ( $1 \times 1 \times 2$ ) supercell with 24 atoms was used. After substituting the Si atom by Sn atom for  $x = 0.125, 0.375$  and  $0.625$  we get unit-cell periodic structures belonging to the space group  $P4mm$ ; however, the  $Pm\bar{3}m$  space group is characteristic for  $x = 0.25, 0.50$  and  $0.75$ . The obtained unit cells are visualized in Fig. 1.

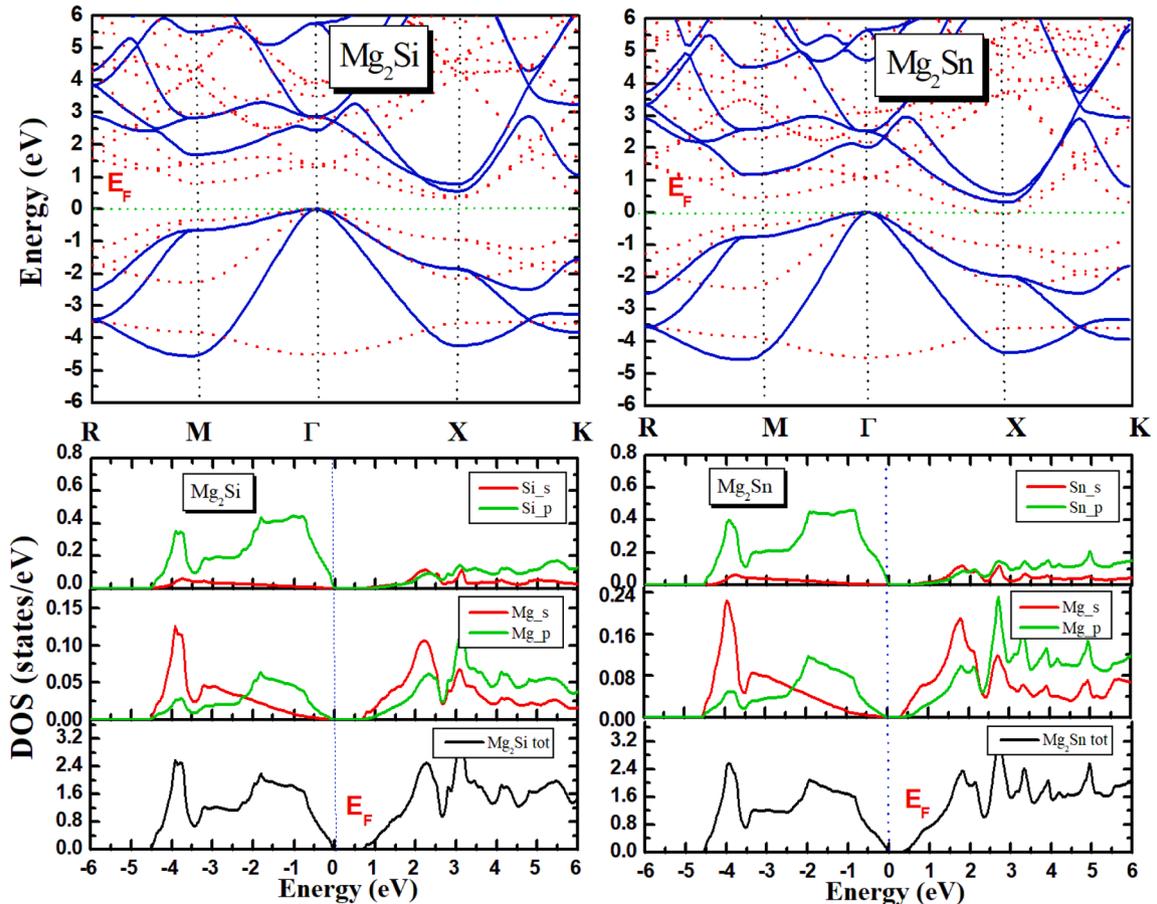


Fig. 3. The calculated electronic band structures (top panel) and DOS curves (bottom panel) of  $\text{Mg}_2\text{Si}$  and  $\text{Mg}_2\text{Sn}$ .

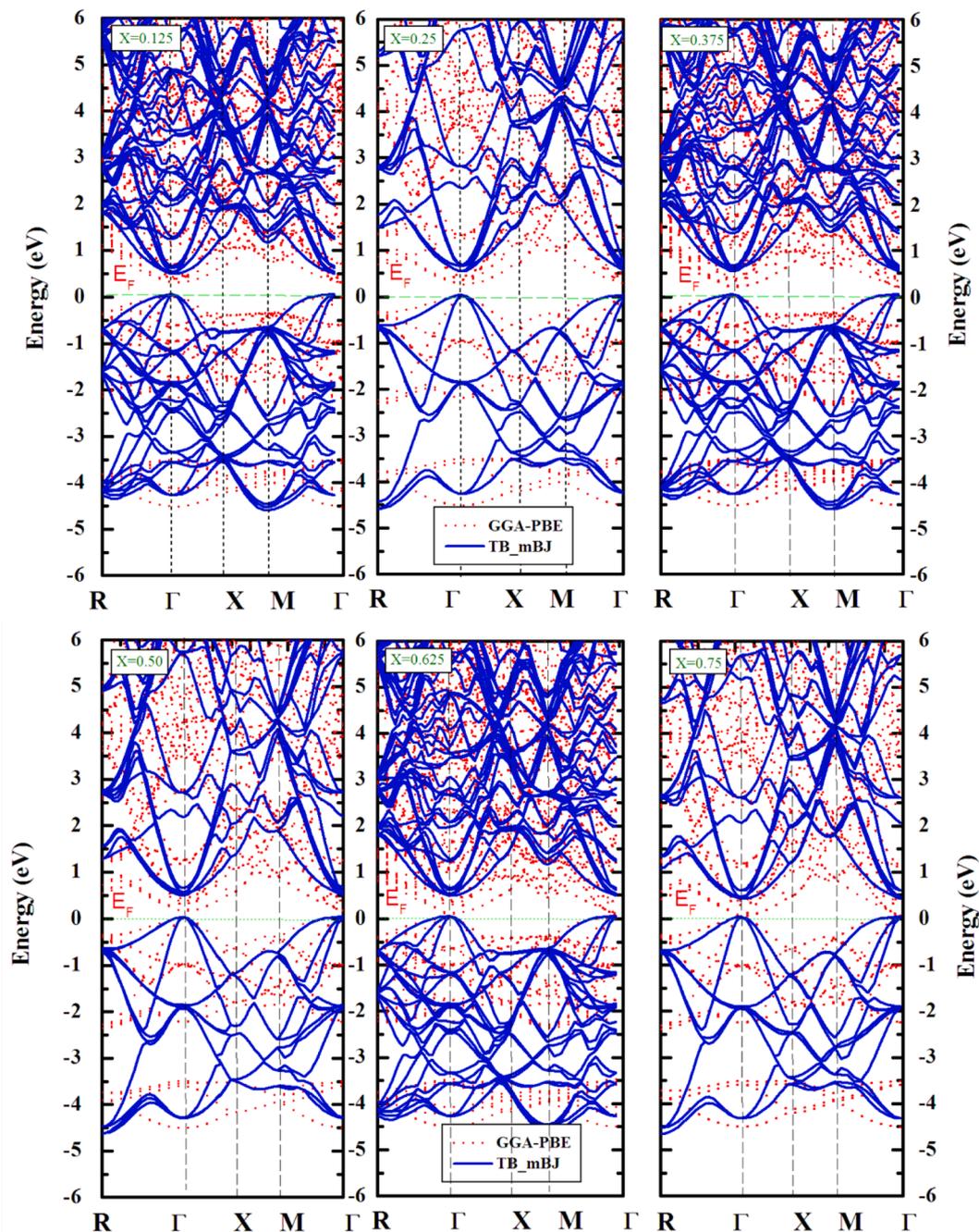


Fig. 4. Band structures of  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  solid solutions as calculated within GGA-PBE and TB-mBJ approaches.

Table 2

The electronic band gap value of  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  calculated with GGA-PBE and TB-mBJ potentials.

Compound	Band gaps			
	GGA-PBE	TB-mBJ	Other calculations	Exp.
0	0.35	0.65	0.56, 0.60 [51]	0.77 [52], 0.7[53]
0.125	0.33	0.63	–	–
0.25	0.30	0.59	0.5 [54]	–
0.375	0.24	0.55	0.44 [54]	–
0.50	0.22	0.51	0.37[54]	–
0.625	0.15	0.47	0.26[54]	–
0.75	0.13	0.44	0.25 [54]	–
1	00	0.33	0.31 [52]	0.35 [53],0.3[55]

Table 3

Calculated effective mass  $m^*$  (in expression of electron mass  $m_0$ ) and the energy difference  $\Delta E$  between the two low-positioned conduction bands ( $CB_L$  and  $CB_H$ ).

$x$	Effective mass $m^*$		
	$CB_H$	$CB_L$	$\Delta E$ (eV)
0.125	0.80	0.99	0.177
0.25	0.84	0.98	0.154
0.375	0.80	0.67	0.079
0.50	0.82	0.57	0.074
0.625	1.30	0.47	0.0001
0.75	1.28	0.54	0.041

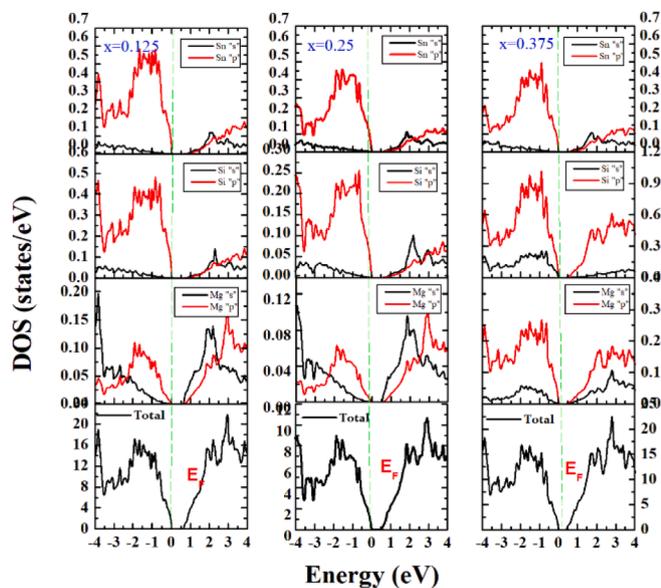


Fig. 5. Total and partial projected densities of states (TDOSs and PDOSs) for the  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  solid solutions as calculated within TB-mBJ approach.

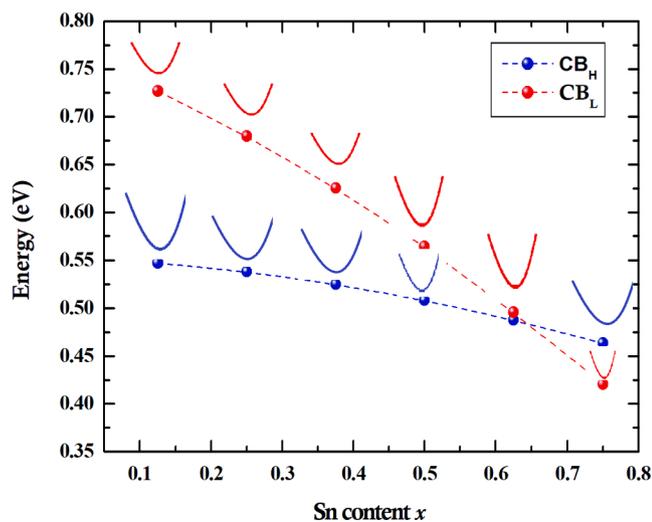


Fig. 6. Relative energy positions of the heavy  $CB_H$  and light  $CB_L$  conduction bands as a function of the Sn content for the  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  solid solution.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Structural properties

The  $Mg_2X$  ( $X = Si, Sn$ ) compounds constitute of Mg and X elements which have a strong difference in relative electronegativity; these compounds usually crystallize in the cubic face-centered anti-fluorite structure ( $CaF_2$ ) (space group  $Fm\bar{3}m$ ) presented in Fig. 1a. In this arrangement, the magnesium atom takes the place of the fluorine atom, and the X atom takes the place of the calcium atom. For  $Mg_2Si$  and  $Mg_2Sn$  compounds, the equilibrium unit-cell parameters were estimated to be 6.33 Å and 6.74 Å, respectively. The calculated structural and electronic properties of  $Mg_2X$  (Si, Sn) are in excellent agreement with available experimental data. The optimized unit cell parameters are just about 3.5 – 4 % shorter than measured values [31–44]. In Table 1, we note that our estimated unit-cell parameters and bulk modulus of  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  alloys agree well with other calculations [33,35–45] where the difference is only about 1 %. Fig. 2a and 2b represent the variation of

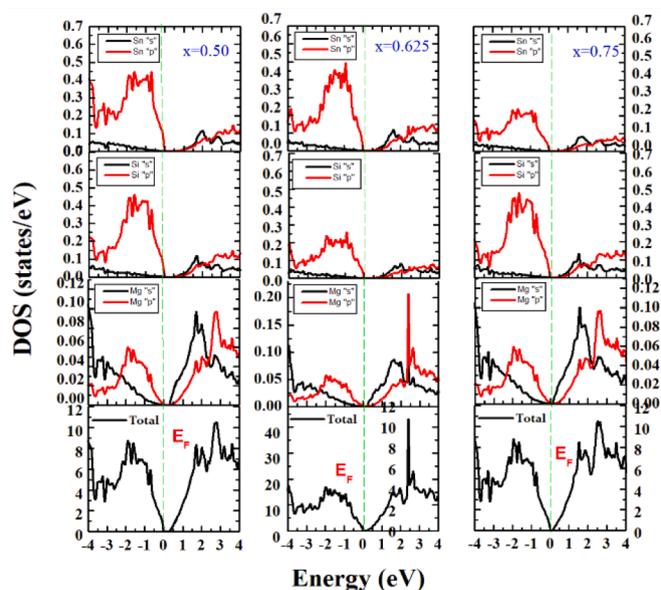


Fig. 7. Total densities of states (DOS) of  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  at the Fermi level.

unit-cell parameters and bulk modulus as the function of Sn content. Following Fig. 2, we notice that the increase of Sn content causes the increase in the unit-cell parameters that is mainly due to the high atomic radius of Sn atom. Besides, our calculated unit-cell parameters and bulk modulus were found to vary almost linearly following the Vegard's law [46]:

$$a(x) = a_{Mg_2Si}(1-x) + a_{Mg_2Sn}x \quad (7)$$

$$B(x) = B_{Mg_2Si}(1-x) + B_{Mg_2Sn}x \quad (8)$$

In the aim of analyzing the stability and formation of  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  alloys, the cohesive energy  $E_{coh}$  is calculated as follows:

$$E_{coh} = \frac{(N_{Mg}E_{Mg} + N_{Si}E_{Si} + N_{Sn}E_{Sn}) - E_{tot}}{N_{Mg} + N_{Si} + N_{Sn}} \quad (9)$$

Where,  $E_{tot}$  is the total energy of  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  and  $E_{Mg}$ ,  $E_{Si}$ , and  $E_{Sn}$  are the energies of Mg, Si, and Sn atoms, respectively;  $N_{Mg}$ ,  $N_{Si}$ , and  $N_{Sn}$  stand for the number of Mg, Si, and Sn atoms in the  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  alloy. From Table 1, it is remarked that the estimated  $E_{coh}$  is negative

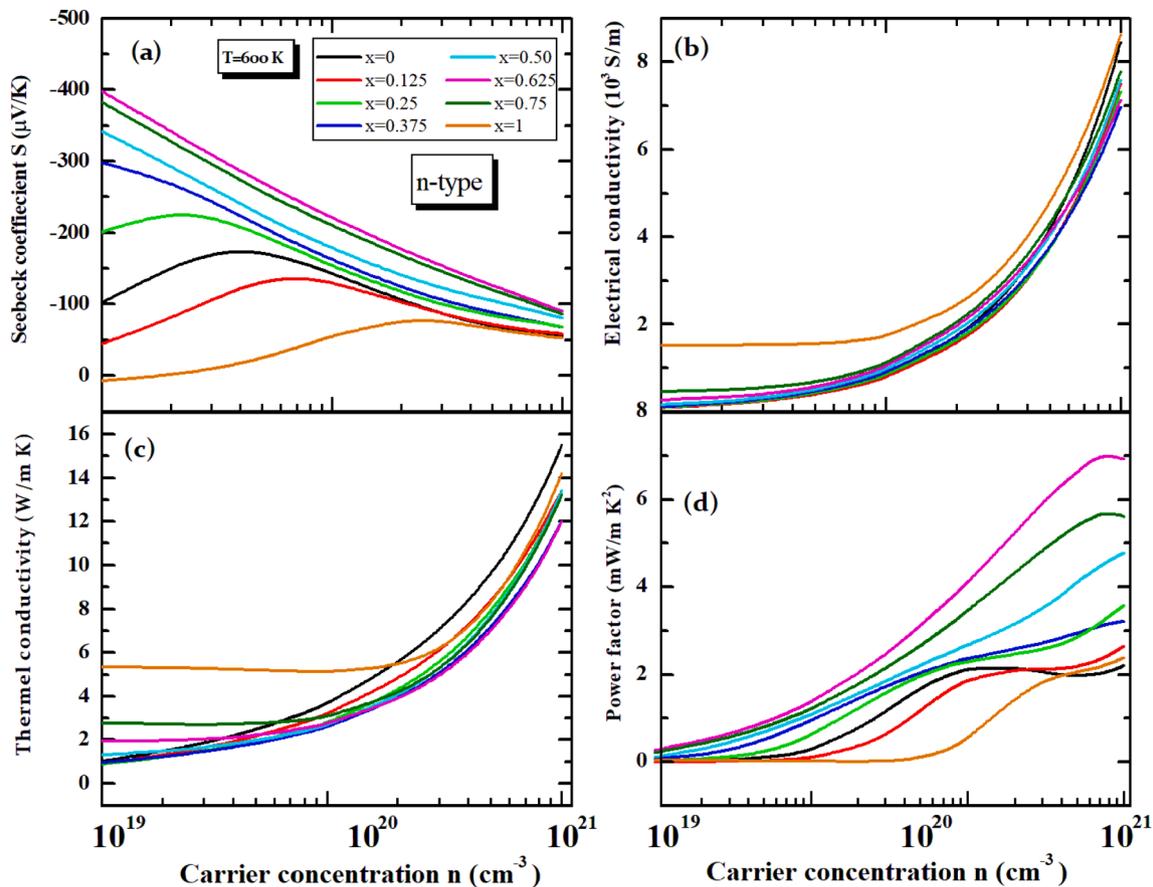


Fig. 8. The calculated (a) Seebeck coefficient, (b) electrical conductivity, (c) thermal conductivity and (d) power factor for *n*-type  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  at 600 K.

suggesting the thermodynamic stability of all  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloys. The cohesive energies of all compounds are lower than the energy sum of separate atoms, signifying the stability of these compounds. According to research on the stability of  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloy, Sn diffusion results in an unstable microstructure under repeated thermal loads and a decline in the material's thermoelectric performance [48]. In addition, the  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  material's high brittleness and high crack propagation rate result in low mechanical reliability [49]. Using a composite approach, S. Choudhary et al. [50] recently reported a significant improvement in electronic transport properties linked to high mechanical strength, paving the way for the commercial viability of  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ -based thermoelectric material.

### 3.2. Electronic structure

We have studied the electronic properties of  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloys by calculating both density of states (DOS) and band structure. Since the TE parameters ( $S$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa_e$ ) are related to the electronic states located nearby the valence band maximum (VBM) and conduction band minimum (CBM), we pay principal attention on the DOS near the Fermi level. The band structure of the  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  compounds has been calculated within GGA-PBE approximation and GGA-TB-mBJ potential (Figs. 3 and 4). The Fermi-level defined by the dotted lines has been assumed to be zero in this study. Note that the band gap value achieved using TB-mBJ-GGA potential is slightly bigger than that derived employing GGA-PBE potential. Our calculated band gaps are listed in Table 2 accompanied with other available theoretical and experimental results. The calculated electronic band structures of the  $\text{Mg}_2\text{Si}$  and  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  compounds are presented in Fig. 3 (top panel). From this figure, we note that  $\text{Mg}_2\text{Si}$  and  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  are semiconductors with indirect band gap (direction  $\Gamma - X$ ) of about 0.70 eV and 0.33 eV, respectively. These estimated band gap

values agree well with the reported results [37,47].

The band structures of  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  are shown in Fig. 4. It is obvious that, different from the binary compounds, the ternary  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloys are direct band gap semiconducting materials. From Fig. 2c, the band gap values of  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloys are observed to decrease with increasing Sn content. The physical reasons for this band gap value decrease are the smaller band gap value of  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  compared to that of  $\text{Mg}_2\text{Si}$  and the difference of the electronegativity between Sn and Si atoms. This trend of the energy gap changes is in fair accordance with the previous findings of Ref. [51]. In the alloys under consideration, the conduction bands, in fact, two sub-bands (heavy conduction band  $\text{CB}_H$  and light conduction band  $\text{CB}_L$ ) are formed, which are advantageous for thermoelectric performance. It is well recognized that the heavy band can result in high Seebeck coefficients, whereas the light band is beneficial for a high electrical conductivity value [17,32].

Fig. 6 shows the positions of both lowest conduction bands,  $\text{CB}_H$  and  $\text{CB}_L$ , resolved in energy by the  $\Delta E$  value versus the Sn content. This  $\Delta E$  value is detected to be varying when changing the Sn content (Table 3). The state of band convergence (degenerate) is achieved at  $x = 0.625$ , which is characterized by the minimum  $\Delta E$  of 0.0001 eV. From Table 3, it is detected that the effective mass of the heavy conduction band enhances with increasing the Sn content, reaches the maximum value at  $x = 0.625$ , and then, decreases. We note here that the absolute Seebeck coefficient can be boosted through the convergence of the conduction bands and the increase of the effective mass [39,40].

The DOS for the parent  $\text{Mg}_2X$  ( $X = \text{Si}, \text{Sn}$ ) compounds and their alloys  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  are shown in Fig. 3 (bottom panel) and Fig. 5, respectively. The general features of  $\text{Mg}_2X$  DOS are very similar to each other. The valence band is principally originated from X-p states mixed with Mg-s, p states, whereas the conduction band is principally formed from contributions of Mg-s, p states. However, in the case of the  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  solid

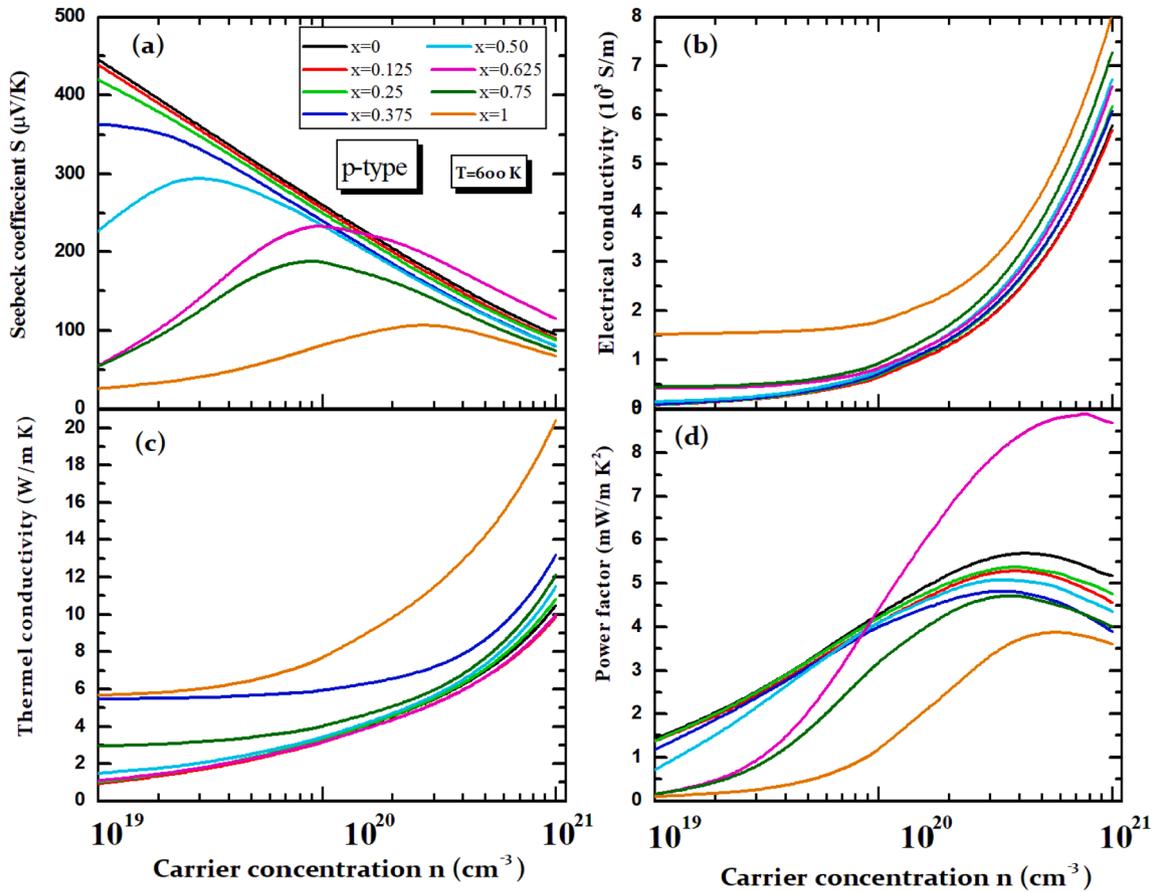


Fig. 9. Carrier concentration dependence of the calculated (a) Seebeck coefficient, (b) electrical conductivity, (c) thermal conductivity and (d) power factor for p-type  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  at 600 K.

solution the VB is dominated by contributions of mixed Si-p and sn-p states and the CB is dominated by Mg-s, p states mixed with the X-p states. We note here the MCB shift towards lower energy when increasing the Sn content that results in the band gap value decrease.

### 3.3. Thermoelectric properties

As previously mentioned, doping density is one of the most important determinants of transport characteristics. According to the equation reported just below [54]:

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m_{DOS}^* T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (10)$$

The Seebeck coefficient  $S$  is inversely proportional to the carrier concentration and proportional to  $T$  and  $m_{DOS}^*$ . Generally, good TE behavior happens at heavily-doped semiconductors in the range of  $10^{19}$  to  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  carrier concentration. Therefore, we pay main attention in our studies on this carrier concentration range. For degenerate semiconductors and metals, the Seebeck coefficient is calculated also by:

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[ \frac{1}{n} \frac{dn(E)}{d(n)} + \frac{1}{\mu} \frac{d\mu(E)}{d(n)} \right]_{E=E_F} \quad (11)$$

where  $n(E) = g(E)f(E)$  represents the density of the charge carriers as a function of the electron energy which is determined as the result of multiplying the density of states of electronic  $g(E)$  and Fermi function  $f(E)$ ,  $\mu(E)$  represents mobility of the charge carriers as a function of the electronic energy and  $k_B$  is Boltzmann's constant. Therefore,  $S$  can be enhanced by an increase of density of states ( $dg(E)/dE$ ) at the Fermi level,  $E_F$  [52,53].

For convenience, Fig. 7 represents the total DOS at the Fermi level for

different Sn contents. We can note that, the higher density of electronic states is detected for  $x = 0.625$ . The estimated  $S$ , electrical conductivity  $\sigma$ , power factor  $S^2\sigma$ , and thermal conductivity  $\kappa_e$  of both p-type and n-type  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloys at 600 K, with varied carrier concentrations, are presented in Figs. 8 and 9. As specified in Fig. 9a, the values of the Seebeck coefficient decrease when the carrier concentration increases for the p-type  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  solid solutions with  $x$  being in the range [0; 0.375]. We also notice that, when the  $n$  increase the  $S$  values augmented initially, reaching the maximum, then decreasing in the range of [0.5; 1]. Fig. 8a presents that the Seebeck coefficient values decrease as the carrier concentration increases for  $0.375 \leq x \leq 0.75$ . In another hand, the value of the Seebeck coefficient augmented initially, reaching the maximum, then decreasing, at the  $x$  values of 0, 0.125, 0.25 and 1.

As known, when the effective mass augmented and the two conduction bands approached, we acquire higher values of the Seebeck coefficient. Those values are close to  $450 \mu\text{V/K}$  for p-type and  $-390 \mu\text{V/K}$  for n-type at low doping density. It is observed that the  $S$  values for p-type doping are bigger than those in the case of n-type doping. With the increased doping density, the  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  solid solutions become degenerated semiconductors and the bipolar diffusion property can be ignored. Thus, the  $S$  value decrease can follow the relationship  $S \propto n^{-2/3}$ .

To predict accurately the electrical conductivity, the relaxation time is determined using the experimental data provided by K.P. Ong [56]. By comparing our calculated  $\sigma/\tau$  value with the experimental one, we find that  $\tau = 2 \times 10^{-15} \text{ s}$ , and, then, we calculate  $\sigma$  as  $\sigma/\tau \times \tau$ . The electrical conductivity  $\sigma$  enhances with increasing carrier concentration which is shown in Fig. 8b and Fig. 9b for both p-type and n-type, respectively, that is consistent with the relationship  $\sigma = ne\mu$  ( $\mu$  is the carrier mobility). When the carrier concentration is above  $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , the  $\sigma$  values at various Sn contents are almost nearby. However, the  $\sigma$  values exhibit a

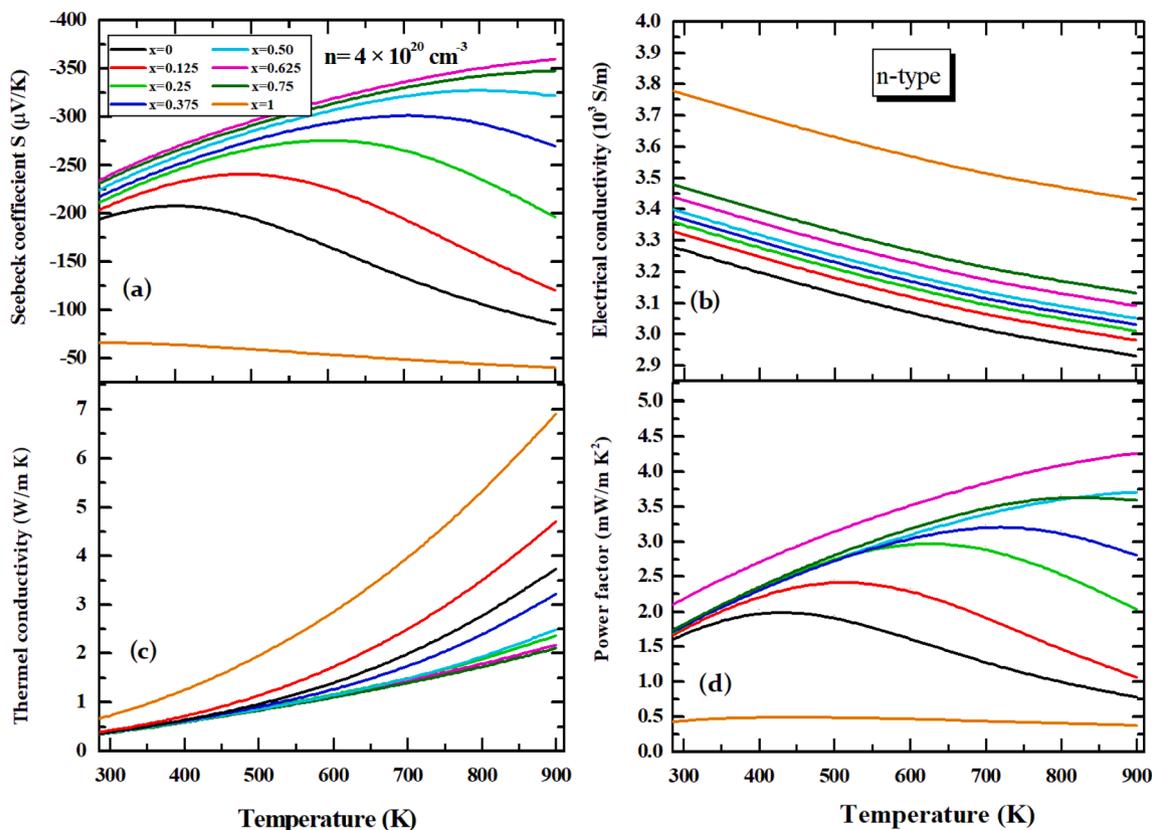


Fig. 10. Calculated results of (a) the Seebeck coefficient, (b) electrical conductivity, (c) thermal conductivity and (d) power factor as a function of temperature for n-type  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  at  $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

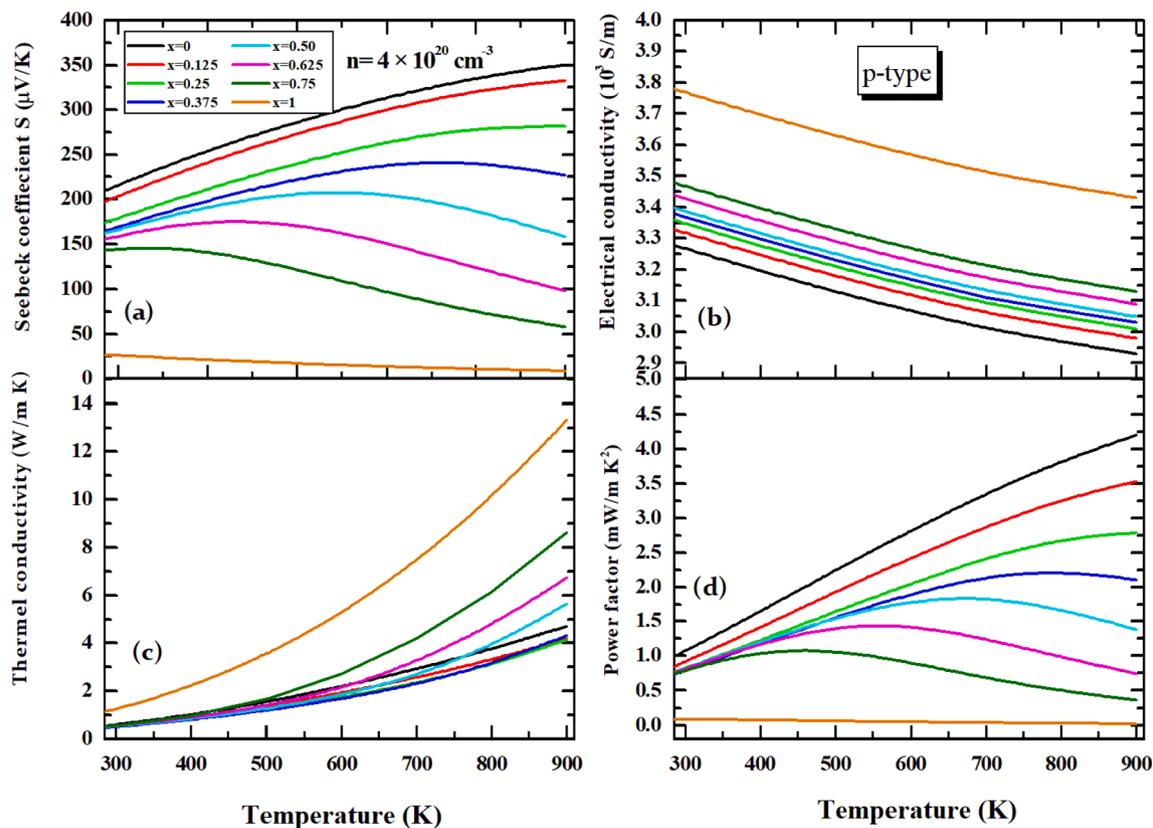


Fig. 11. (a) The Seebeck coefficient, (b) electrical conductivity, (c) thermal conductivity and (d) power factor as a function of temperature for p-type  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  at  $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

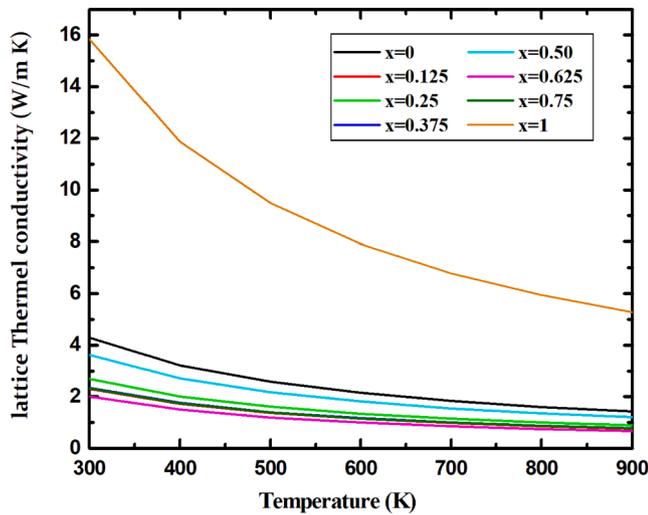


Fig. 12. Temperature-dependent lattice thermal conductivity  $\kappa_l$  of the  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  solid solution.

big difference at  $n < 4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Interestingly, the reduced gap is possibly the main reason for  $\sigma$  of  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  to be higher compared to that of  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  ( $\sigma \propto \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right)$ ) [57].

Figs. 10 and 11 present the estimated Seebeck coefficient, electrical conductivity, thermal conductivity, and power factor as a function of temperature at a fixed doping of  $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . It is observed that, the  $\sigma$  values diminish when the temperature is in the range of 300–900 K that matches well with the reported experimental data [54]. We note here that  $\sigma$  and  $\mu$  are related according to the following equation  $\sigma = ne\mu$ . Therefore, the carrier mobility  $\mu$  influences certainly the  $\sigma$  value. The  $\mu$  values go down following the  $T^{-3/2}$  and  $T^{-1}$  dependences owing to the acoustic phonon and optical phonon scattering, respectively, above the room temperature [58–60].

In order to estimate the conductivity type of  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ , the dependence of Seebeck coefficient  $S(\mu)$  on the chemical potential  $\mu$  of  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  were calculated and presented in Fig. S1 of the Supporting Information. It was found out that  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  is p-type semiconductor as the chemical potential  $\mu$  is lower than some critical value of about 2.5 eV, where the Seebeck coefficient  $S(\mu)$  is positive. However, the higher the content of Sn atom in the  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  compound (when  $x$  approaches 1) the lower the critical point is located. Therefore, it is expected that when the content of Sn atom increases, the range of chemical

potential  $\mu$ , at which  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  stays p-type conductivity, is shifted to lower energy levels. Above the critical point of  $\mu$ , the Seebeck coefficient  $S(\mu)$  is negative signifying the n-type conductivity of  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  compound. It was also found out that the temperature does not affect the conductivity type of  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  compound.

From Fig. 10 (a) and Fig. 11 (a), it is apparent that, at different Sn contents, the  $S$  curves as a function of temperature reveal similar behavior. For p-type doping and  $x = 0.625$  the solid solution has the biggest  $S$  value in the whole temperature range; however, for n-type doping the biggest  $S$  value is noted for  $x = 0$ . Besides, the maximum values of  $S$  are  $305 \mu\text{V/K}$  for  $\text{Mg}_2\text{Si}$  and  $-317 \mu\text{V/K}$  for  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$  at 600 K; those values are close to the values of  $301 \mu\text{V/K}$  and  $-300 \mu\text{V/K}$ , respectively, measured for similar compounds by Je-Hyeong Bahk [61].

The calculated PF ( $S^2\sigma$ ) versus carrier concentration  $n$  changing from  $10^{19}$  to  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  and temperature for both n-type and p-type  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  are presented in Fig. 8d and 9d. The increase of carrier concentration  $n$  causes increasing PF values, and it is principally controlled by the electrical conductivity at small carrier concentrations, where, as the PF diminishes with enhancing  $n$  is principally dominated by the Seebeck coefficient  $S$  at great carrier concentrations. The maximum value of PF is  $3.90 \text{ mW/m}^2\text{K}^2$  for p-type  $\text{Mg}_2\text{Si}$  at 800 K and  $4.2 \text{ mW/m}^2\text{K}^2$  for n-type  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$  at 700 K, which is in good agreement with the experimental value of  $4.7 \text{ mW/m}^2\text{K}^2$  reported by Gao et al. [14].

We will now discuss the electronic thermal conductivity  $\kappa_e$  of the  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  solid solutions. As mentioned earlier, the electronic thermal conductivity  $\kappa_e$  can be derived from  $\sigma$  using the Wiedemann–Franz relation,  $\kappa_e = L\sigma T$ , where  $L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e}\right)^2$  is the Lorenz number. For the  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  compounds, the Lorenz number is estimated to be 1.8.  $1.9 \times 10^{-8} \text{ V}^2\text{K}^{-2}$  around the carrier concentration of  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [62].

Fig. 8c and 9c present the calculated thermal conductivity  $\kappa_e$  of  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  as a function of  $n$  changing from  $10^{19}$  to  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  and  $T$  being from 300 to 900 K. Generally, the  $\kappa_e$  values enhance monotonically with increasing the carrier concentrations for both p-type and n-type  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  solid solutions, similar to the results detected for  $\sigma$ . As the temperature increases, the  $\kappa_e$  values of the p-type  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  solid solutions increase in the range of  $[-0.55 \text{ W/m.K}; 13.16 \text{ W/m.K}]$ , the  $\kappa_e$  values of n-type  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  solid solutions are smaller than those of the p-type ones that increase from  $\sim 0.34 \text{ W/m.K}$  to  $6.81 \text{ W/m.K}$ . The minimum  $\kappa_e$  values are equal to  $1.30 \text{ W/m.K}$  for n-type  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$  at 700 K and  $1.38 \text{ W/m.K}$  for n-type  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.25}\text{Sn}_{0.75}$  at 700 K. These theoretical findings agree well with the experimental results:  $1.27 \text{ W/m.K}$  at 700  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$  and  $1.30 \text{ W/m.K}$  for

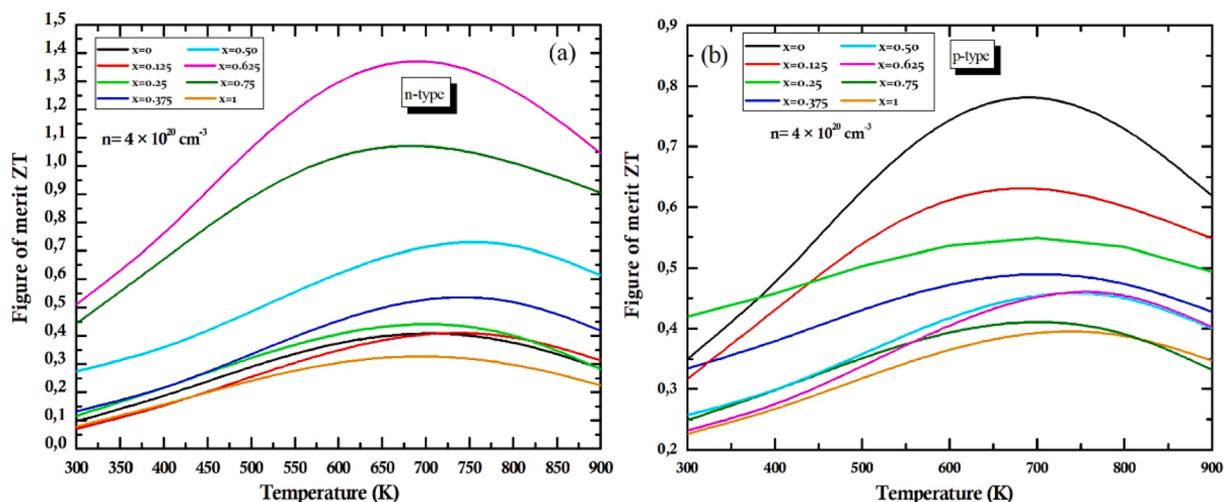


Fig. 13. Temperature dependence of the figure of merit  $ZT$  at optimal carrier concentration  $n$  of the  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  solid solution.

$\text{Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$  and 1.42 W/m.K for  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}$  in the case of  $n$ -type  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  compounds [17].

### 3.4. Optimized ZT value

As given in the introduction to estimate the figure of merit one has to calculate the lattice thermal conductivity  $\kappa_l$ . Fig. 12 illustrate the estimated lattice thermal conductivity using Slack equation [63]:

$$\kappa_l = A \frac{\bar{M} \theta_D^3 \delta}{\gamma^2 T n^{2/3}} \quad (12)$$

where  $\bar{M}$  is the average atomic mass of all constituent atoms,  $A$  is a constant determined as [64]:  $A = \frac{2.43 \cdot 10^{-8}}{1 - \frac{0.934 \cdot 0.228}{\gamma}}$ ,  $\delta^3$  is the average atomic volume,  $T$  is the absolute temperature,  $n$  is the number of atoms in primitive cell,  $\gamma$  is the Grüneisen parameter, and  $\theta_D$  is the Debye temperature.  $\gamma$  and  $\theta_D$  can be estimated through the quasi-harmonic Debye model integrated in the GIBBS2 program [65].

In Fig. 13a and Fig. 13b, the calculated ZT values for the  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  solid solutions is presented as a function of T ranging from 300 to 900 K. As previously reported, for good thermoelectric performance, two major conditions are necessary to be realized: a higher power factor PF as possible and a lower thermal conductivity  $\kappa$  as possible. As we observe, the ZT value of the  $n$ -type  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  solid solutions is bigger than that of the  $p$ -type ones owing to the bigger PF values for the  $n$ -type materials. The maximum of the ZT value achieved is 1.4 for the  $n$ -type  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$  at 700 K which is close to the experimentally measured for this compound value of 1.38 at  $T = 700$  K as established by Gao et al. [14]. This value is principally due to the combination of big PF values and small electronic thermal conductivity. The figure of merit ZT for  $p$ -type  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  is maximum for  $x = 0$  that gives the value of  $ZT = 0.8$  at 700 K, which is close to experimental data  $\sim 0.9$  at  $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  doping density at 700 K [60]. This observation is primarily related to the fact that the PF value for  $\text{Mg}_2\text{Si}$  is higher than those of the  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  solid solution.

## 4. Conclusion

In this work, the calculations of important properties of  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) alloys are made using the full-potential linearized augmented plane wave method as integrated in WIEN2k package. We used the generalized-gradient approximation (GGA) as elaborated by Wu and Cohen to describe the exchange–correlation function and TB-mBJ approach for studying the structural and electronic properties. In conclusion, the current study deals with the influence of mutual alloying on physical properties. With increasing Sn content in  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ , we detect a linear increase of the unit-cell parameter and a decrease of the bulk modulus. Increased Sn content, on the other hand, causes decreasing the energy band gap values. Furthermore, it results in a transformation from indirect band gap to direct one. The thermoelectric properties (TE) of  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloys are studied in detail by combination of Boltzmann transport theory and the first-principles band-structure calculations. The maximum value of ZT is 1.4 for  $n$ -type  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.375}\text{Sn}_{0.625}$  at 700 K with a carrier concentration of  $4 \times 10^{20}$  which is principally due to the combination of decreased thermal conductivity and high power factor. The performance of the  $p$ -type  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  alloys is subjacent to the  $n$ -type ones. The maximum ZT value is 0.9 for  $p$ -type  $\text{Mg}_2\text{Si}$  at 700 K. Because of the high TE performance,  $n$ -type  $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  solid solutions could be considered excellent TE materials for practical use. We still look forward for exploring other approaches to improve the TE efficiency of  $p$ -type solid solutions.

### CRedit authorship contribution statement

**M.E. El Goutni:** Conceptualization, Investigation, Methodology, Data curation, Formal analysis, Software, Investigation, Validation. **H.**

**Aboura:** Methodology, Software, Validation. **T. Benmessabih:** Conceptualization, Investigation, Validation. **M. Batouche:** Investigation, Methodology, Software, Validation, Visualization, Supervision, Writing – original draft, Writing – review & editing, Funding acquisition. **T. Seddik:** Conceptualization, Investigation, Validation. **O.Y. Khyzhun:** Conceptualization, Investigation, Validation. **Tuan V. Vu:** Conceptualization, Validation, Writing – original draft, Writing – review & editing.

### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

### Data availability

Data will be made available on request.

### Acknowledgements

The authors T. Seddik, and M. Batouche acknowledge support from the Algerian National Research project P.R.F.U under number B00L02UN290120220001.

### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2022.111729>.

### References

- [1] L.E. Bell, *Science* 321 (2008) 1457e1461.
- [2] F.J. DiSalvo, *Science* 285 (1999) 703.
- [3] G.J. Snyder, E.S. Toberer, *Nat. Mater.* 7 (2008) 105e114.
- [4] J.C. Zheng, *Front. Phys. China* 3 (2008) 269.
- [5] S. LeBlanc, S.K. Yee, M.L. Scullin, C. Dames, K.E. Goodson, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 32 (2014) 313–327.
- [6] M.W. Gaultois, T.D. Sparks, C.K.H. Borg, R. Seshadri, W.D. Bonificio, D.R. Clarke, *Chemistry of Materials* 25 (2013) 2911–2920.
- [7] J. de Boor, T. Dasgupta, E. Mueller, *Thermoelectric Properties of Magnesium Silicide Based Solid Solutions and Higher Manganese Silicides*, in: C. Uher (Ed.), *Materials Aspect of Thermoelectricity*, Taylor & Francis, 2016.
- [8] J. Zhao, Z. Liu, J. Reid, K. Takarabe, T. Iida, B. Wang, U. Yoshiya, J.S. Tse, *Journal of Materials Chemistry A* 3 (2015) 19774–19782.
- [9] G. Kim, H. Lee, J. Kim, J.W. Roh, I. Lyo, B.-W. Kim, K.H. Lee, W. Lee, *Scripta Materialia* 128 (2017) 53–56.
- [10] V.K. Zaitsev, *Thermoelectrics on the Base of Solid Solutions of Mg2BIV Compounds (BIV = Si, Ge, Sn)*, *Thermoelectrics Handbook*, CRC Press, 2005, pp. 29-21–29-12.
- [11] P. Gao, I. Berkun, R.D. Schmidt, M.F. Luzenski, X. Lu, P. BordonSarac, E.D. Case, T. P. Hogan, *Journal of Electronic Materials* 43 (2014) 1790–1803.
- [12] J. de Boor, T. Dasgupta, U. Saparamadu, E. Mueller, Z.F. Ren, *Materials Today Energy* 4 (2017) 105–121.
- [13] J. de Boor, U. Saparamadu, J. Mao, K. Dahal, E. Mueller, Z. Ren, *Acta Materialia* 120 (2016) 273–280.
- [14] P. Gao, J.D. Davis, V.V. Poltavets, T.P. Hogan, *Journal of Materials Chemistry C* 4 (2016) 929–934.
- [15] U. Saparamadu, J. de Boor, J. Mao, S. Song, F. Tian, W. Liu, Q. Zhang, Z. Ren, *Acta Materialia* 141 (2017) 154–162.
- [16] Q. Zhang, L. Cheng, W. Liu, Y. Zheng, X. Su, H. Chi, H. Liu, Y. Yan, X. Tang, C. Uher, *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (2014) 23576–23583.
- [17] W. Liu, X. Tan, K. Yin, H. Liu, X. Tang, J. Shi, Q. Zhang, C. Uher, *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012), 166601.
- [18] Y.Z. Pei, X.Y. Shi, A. LaLonde, H. Wang, L.D. Chen, G.J. Snyder, *Nature* 66 (2011) 473.
- [19] L.D. Zhao, H.J. Wu, S.Q. Hao, C.I. Wu, X.Y. Zhou, K. Biswas, J.Q. He, T.P. Hogan, C. Uher, C. Wolverton, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 3346.
- [20] D.J. Singh, *Plan Wavies, Pseudopotential and the LAPW Method*, Kluwer-Academic, Boston, 1994.
- [21] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* 24 (1984) 864.
- [22] M. Weinert, E. Wimmer, A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 4571.
- [23] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka K. Luitz, WIEN2k, Technical Universität Wien, Austria, 2001, ISBN 3-9501031-1-2.
- [24] Z. Wu, R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73 (2006), 235116.
- [25] F. Tran, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), 226401.
- [26] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [27] G.K. Madsen, D.J. Singh, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006) 67–71.

- [28] T.J. Scheidemantel, C. Ambrosch-Draxl, T. Thonhauser, J.V. Badding, J.O. Sofo, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 125210.
- [29] G.K.H. Madsen, D.J. Singh, *Phys. Commun.* 67 (2006) 175.
- [30] A.F. May, D.J. Singh, G.J. Snyder, *Phys. Rev. B* 79 (2009), 153101.
- [31] D. Parker, D.J. Singh, *J. Appl. Phys.* 108 (2010), 083712.
- [32] J.-I. Tani, H. Kido, *Comput. Mater. Sci.* 42 (2008) 531.
- [33] D. Zhou, J. Liu, S. Xu, P. Peng, *Comput. Mater. Sci.* 51 (2012) 409.
- [34] H. Peng, C.L. Wang, J.C. Li, H.C. Wang, Y. Sun, Q. Zheng, *Solid State Communications* 152 (2012) 821–824.
- [35] L. Na-Na, S. Ren-Bo, D. Da-Wei, *Chinese Physics B* 18 (2009) 1979–1984.
- [36] X.J. Tan, W. Liu, H.J. Liu, J. Shi, X.F. Tang, C. Uher, *Phys. Rev. B* 85 (2012), 205212.
- [37] J.L. Corkill, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 17138.
- [38] E. Anastassakis, J.P. Hawranek, *Phys. Rev. B* 5 (1972) 4003.
- [39] J. Zhang, Z. Fan, Y.Q. Wang, B.L. Zhou, *Mater. Sci. Eng. A* 281 (2000) 104.
- [40] Q. Zhang, T.J. Zhu, A.J. Zhou, H. Yin, X.B. Zhao, *Phys. Scr. T* 129 (2007) 123–126.
- [41] E. Zintl, H. Kaiser, On the ability of elements to bind negative ions, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 211 (1/2) (1933) 113–131.
- [42] D. Boudemagh, D. Fruchart, R. Haettel, E.K. Hlil, A. Lacoste, L. Ortega, N. Skryabina, J. Tobola, P. Wolfers, *Solid State Phenomena* 170 (2011) 253–258.
- [43] X. Li, S. Li, B. Yang, S. Feng, H. Zhong, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 29 (2018) 6245–6253.
- [44] C.B. Vining, *Thermoelectric Properties of Silicides*, in: D.M. Rowe (Ed.), *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC, Boca Raton, 1995, p. 277.
- [45] T. Schulz, M. Ruffel, K. Pixius, *Powder Technology* 105 (1999) 149.
- [46] L. Vegard, The constitution of mixed crystals and the space occupied by atoms, *Z. Phys.* 5 (17) (1921) 17–26.
- [47] O. Madelung, L. Börnstein, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Springer-Verlag, Berlin, 1983.
- [48] G. Skomedal, N.R. Kristiansen, M. Engvoll, H. Middleton, *Journal of Electronic Materials* 43 (2014) 1946–1951.
- [49] G.C. Hernandez, M. Yasseri, S. Ayachi, J. de Boor, E. Müller, *Semiconductors* 53 (2019) 1831–1837.
- [50] S. Choudhary, S. Muthiah, S.R. Dhakate, *ACS Applied Energy Materials* 5 (2022) 549–556.
- [51] S. Guo, *Journal of Semiconductors* 36 (2015), 053002.
- [52] V.K. Zaitsev, M.I. Fedorov, E.A. Gurieva, I.S. Eremin, P.P. Konstantinov, A. Y. Samunin, M.V. Vedernikov, *Phys. Rev. B* 74 (2006), 045207.
- [53] T. Aizawa, R. Song, A. Yamamoto, *Materials Transactions* 47 (2006) 1058–1065.
- [54] X. Li, S. Li, S. Feng, H. Zhong, *Journal of Electronic Materials* 47 (2018) 1022–1029.
- [55] N. Wang, H. Li, Y. Ba, Y. Wang, C. Wan, K. Fujinami, K. Koumoto, *J. Electron. Mater.* 39 (2010) 1777–1781.
- [56] K.P. Ong, D.J. Singh, P. Wu, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 83 (2011), 115110.
- [57] G.S. Nolas, J. Sharp, H.J. Goldsmid, *Thermoelectrics: basic principles and new materials developments*, 1st ed., Springer, New York, 2001, pp. 55–57.
- [58] H.Y. Lv, W.J. Lu, D.F. Shao, Y.P. Sun, *Phys. Rev. B* 90 (2014), 085433.
- [59] G.J. Snyder, E.S. Toberer, *Nat. Mater.* 7 (2008) 105.
- [60] W. Liu, X.F. Tang, H. Li, J. Sharp, X.Y. Zhao, C. Uher, *Chem. Mater.* 23 (2011) 5256.
- [61] J.H. Bahk, Z.X. Bian, A. Shakouri, *Phys. Rev. B* 89 (2014), 075204.
- [62] G.D. Mahan, J.O. Sofo, The best thermoelectric, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 93 (1996) 7436–7439.
- [63] G.A. Slack, in: *The Thermal Conductivity of Nonmetallic Crystals*, Solid State Physics, Academic Press, 1979, pp. 1–71.
- [64] C.L. Julian, *Physical Review* 137 (1965) A128–A137.
- [65] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, V. Luana, *Computer Physics Communications* 182 (2011) 2232–2248.