

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Ferhat Abbas - Sétif 1



## **THÈSE**

Présentée à la Faculté des Sciences  
Département de Physique  
Pour l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences  
Option : Physique des Matériaux

Par

**TAHIR Bilal**

## **THÈME**

**Étude des propriétés physiques du BaFZnP de type LaOAgS via  
des méthodes ab initio**

Directeur de thèse : Professeur Abdelmadjid Bouhemadou

Co-directeur de thèse : Professeur Nacir Guechi

Soutenu publiquement, le 19 /10 /2024 devant le jury composé de :

Mr. Djamel MAOUCHE	Professeur Université Ferhat Abbas - Sétif 1	Président
Mr. Saber SAAD ESSAOUD	M.C.A Université Mohamed Boudiaf - M'sila	Examineur
Mr. Dr Djamel ALLALI	M.C.A Université Mohamed Boudiaf - M'sila	Examineur
Mr. Abderrezak LAHRECHE	M.C.A Université Abderrahmane Mira - Bejaia	Examineur

## **Remerciements**

Cette thèse de doctorat a été menée au sein du laboratoire "Elaboration de Nouveaux Matériaux et leurs Caractérisations" (ENMC), département de physique, à l'université Ferhat Abbas – Sétif 1.

Tout d'abord, nous exprimons notre profonde gratitude à Allah, qui nous a accordé la force et le courage nécessaires pour mener à bien nos études et élaborer ce modeste travail.

Nous tenons à exprimer notre sincère reconnaissance envers Monsieur Abdelmadjid Bouhemadou, Professeur à l'université Ferhat Abbas – Sétif 1, qui a supervisé cette recherche dont il est l'initiateur. Nous le remercions pour son savoir, ses critiques précieuses, sa grande patience et sa disponibilité totale tout au long de la période d'élaboration de ce travail.

Nous souhaitons également exprimer nos vifs remerciements à Monsieur Professeur N. Ghechi, qui a eu l'honneur d'orienter cette thèse.

*Dédicace*

**Je dédie ce travail à**

**Ma mère, Mon père**

**Ma femme Naoual**

**Mes sœurs : SONIA et son mari ZAHIR, IBTISSEME et son mari Hamza,**

**IMENE.**

**Mes frères : FATAH et sa femme KAHINA, NADJIB et sa**

**Femme DOUNUIA ZEDE**

**Ma grand-mère B. HMAMA**

**Ayoub salah-eddine, Yahya, Nilia, Lina, Litecia, Ania, Aya**

**A tous les enseignants**

**et**

**A tous ceux qui me sont chers**

## RÉSUMÉ

Cette recherche porte sur l'étude *ab-initio* des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermoélectriques du composé BaFZnP, qui adopte une structure de type LaOAgSe, en utilisant les logiciels CASTEP et Wien2K. Les calculs *ab initio* ont été réalisés en utilisant la méthode des pseudopotentiels ondes planes (PP-PW) et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Les effets d'échange et de corrélation ont été pris en compte via la version PBEsol de l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBEsol) et de l'approximation du potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran et Blaha (TB-mBJ). Les valeurs calculées des paramètres du réseau concordent bien avec les données expérimentales disponibles. Les modules élastiques monocristallins et polycristallins du composé BaFZnP ont été déterminés via la méthode contrainte-déformation. Ce composé se caractérise par une forte anisotropie tant au niveau des paramètres structuraux que des constantes élastiques. L'exploration des propriétés électroniques à l'aide du potentiel TB-mBJ, dans le cadre de la méthode FP-LAPW, a révélé l'existence d'un gap direct de type  $\Gamma \rightarrow \Gamma$ . Les densités partielles des états électroniques ont été calculées pour élucider la nature des liaisons chimiques. Nous avons examiné les spectres de diverses fonctions optiques, notamment la fonction diélectrique, l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et le coefficient de réflectivité, sur une plage d'énergie allant de 0 à 12 eV. L'origine microscopique des états électroniques responsables des structures observées dans les spectres optiques a été déterminée. Les variations en fonction de la température des paramètres thermoélectriques tels que le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique et le facteur de mérite ont été étudiées en utilisant la théorie semi-classique du transport de Boltzmann, basée sur la structure de bande calculée via la méthode FP-LAPW. Les résultats obtenus indiquent que les valeurs numériques des paramètres thermoélectriques du composé BaFZnP dopé *p* sont supérieures à celles du composé BaFZnP dopé *n*. Afin de faciliter et de guider le travail expérimental, nous avons calculé les valeurs optimales de la concentration du dopant et de la température correspondant à la valeur maximale de la figure de mérite.

**Mots clés:** BaFZnP; Calcul *ab-initio*; DFT; FP-LAPW; GGA; TB-mBJ; Paramètres structuraux; Constantes élastiques; Structure électroniques; Fonctions optiques; Paramètres thermoélectriques.

## **ABSTRACT**

We conducted *ab-initio* calculations on the structural, elastic, electronic, optical, and thermoelectric properties of the BaFZnP compound, which crystallizes in a LaOAgS-type structure, using the software packages CASTEP and Wien2K. The calculations were executed employing the pseudopotential plane-wave (PP-PW) and full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) methods within the density functional theory (DFT) framework. The exchange-correlation effects were modeled via the PBEsol version of the generalized gradient approximation (GGA-PBEsol) and the Tran-Blaha modified Beck-Johnson (TB-mBJ) potential. The calculated equilibrium lattice parameters are in excellent agreement with the available experimental data. The monocrystalline and polycrystalline elastic moduli of the title compound were determined via the stress-strain method. The calculated band structure shows a direct band gap of  $\Gamma \rightarrow \Gamma$  type. The partial densities of electronic states were calculated to determine the nature of the chemical bonds. We examined spectra of various optical functions, including the dielectric function, refractive index, absorption coefficient, and reflectivity coefficient across an energy range from 0 to 12 eV. The microscopic origin of the electronic states responsible for the structures of the optical spectra is determined. The FP-LAPW band structure and the semi-classical Boltzmann transport theory were used to study the charge-carrier concentration and temperature dependences of the thermoelectric parameters, including Seebeck coefficient, electrical conductivity, thermal conductivity and figure of merit. Our findings indicate that the thermoelectric parameters of BaFZnP in the *p*-type doping exhibit larger values compared to those in the *n*-type doping. In order to facilitate and guide the experimental work we have calculated the optimal *p*-type doping concentration and temperature that yield the maximum values of the figure of merit of the title compound.

**Keywords:** BaFZnP; *ab initio* calculations; DFT; GGA; TB-mBJ; Structural parameters; Elastic Constants; Electronic structure; Optical functions; Thermoelectric coefficients

## ملخص

لقد قمنا في هذا العمل بدراسة الخواص البنيوية، المرنة، الالكترونية، الضوئية، والكهرو حرارية للمركب BaFZnP الذي يتبلور في بنية من نوع LaOAgS باستخدام برمجيات CASTEP و Wien2K. لقد تمت الحسابات باستعمال طريقة الكمون الكاذب مع موجة مستوية (PP-PW) و طريقة الكمون الكلي مع الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT). تمت المعالجة باستعمال النسخة PBEsol من تقريب التدرج المعمم (GGA-PBEsol) و تقريب كمون باك جونسون المعدل من طرف تران و بلاها (TB-mBJ). النتائج المتحصل عليها بينت توافق بين القيم المحسوبة لمعاملات البنية البلورية والبيانات التجريبية المتاحة. تم تحديد ثوابت المرونة أحادية البلورات ومتعددة البلورات للمركب المدروس عبر طريقة الإجهاد والانفعال. أبدى المركب المدروس سلوكا متباين المناحي فيما يخص خواص البنية البلورية و المرونة. تبين من شرائط الطاقة المحسوبة أن المركب المدروس هو شبه ناقل ذو فجوة طاقة مباشرة من نوع  $\Gamma \rightarrow \Gamma$ . لقد تمت دراسة كثافة الحالات الالكترونية الجزئية و ذلك لمعرفة طبيعة الروابط الكيميائية. قمنا بدراسة تغيرات الدوال الضوئية، بما فيها دالة العازلية الكهربائية، ومعامل الانكسار ومعامل الامتصاص، ومعامل الانعكاسية بدلالة تردد الموجة الضوئية في مجال طاقة من 0 إلى 12 eV. تم تعيين أصول الحالات الإلكترونية المساهمة بفعالية في الذروات المشاهدة في طيف دالة العازلية الكهربائية باستعمال نظرية النقل لبولتزمان انطلاقا من حسابات البنية الأليكترونية بطريقة (FP-LAPW)، تمت دراسة الخواص الكهروحرارية (معامل سيبياك S، الناقلية الكهربائية  $\sigma$ ، الناقلية الحرارية  $\kappa$ ، معامل القدرة (PF) و معامل الجدارة (ZT) بدلالة تركيز حاملات الشحنة. أظهرت النتائج المتحصل عليها أن القيم العددية للمعاملات الكهروحرارية في حالة التطعيم من النوع P هي أكبر من تلك المقابلة في حالة التطعيم من النوع n. لتسهيل و توجيه العمل التجريبي، قمنا بتحديد القيم المثلى لكل من تركيز الفجوات درجة الحرارة الموافقة للقيمة الكبرى لمعامل الجدارة للمركب المدروس.

**الكلمات المفتاحية:** BaFZnP، حسابات المبادئ الأولى، نظرية دالية الكثافة، تقريب GGA، كمون TB-mBJ، الخواص البنيوية، ثوابت المرونة، الخواص الالكترونية، الخواص الضوئية، الخواص الكهرو حرارية.

## NOMENCLATURE

### Liste des abréviations

- DFT** Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density-Functional Theory).
- LDA** Approximation de la densité locale (Local Density Approximation).
- GGA** Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation).
- SCF** Cycle d'auto-cohérence (Self Consistent Field).
- APW** Onde plane augmentée (Augmented Plane Wave).
- PP** Pseudopotentiel (Pseudo-potential).
- US-PP** Pseudopotentiels ultradoux (Ultrasoft pseudopotential).
- PW** Onde plane (Plane Wave).
- LAPW** Ondes planes augmentées linéarisées (linearised augmented plane wave).
- FP-LAPW** Potentiel complet-onde plane augmentée et linéarisée (Full-potential linearized augmented plane wave)
- ZB** Zone de Brillouin (Brillouin zone).
- EX** Energie d'échange-corrélation (Exchange-Correlation energy).
- E<sub>F</sub>** Energie de Fermi (Fermi energy).
- G** Module de cisaillement (Shear modulus).
- E** Module de Young (Young Modulus).
- σ** Coefficient de Poisson (Poisson coefficient).
- C<sub>ij</sub>** Tenseur des constantes élastiques.
- A** Facteur d'anisotropie de Zener (Zener anisotropy factor).
- E<sub>g</sub>** Bande interdite (Energy band gap).
- DOS** Densité d'états (Density of states).
- TDOS/PDOS** Densité d'états totale/partielle (Total/Partial density of states).

## LISTE DES FIGURES

**Figure.1** : Structure tétragonale en couches du composé BaFZnP.....03

### CHAPITRE 1

**Figure 1.1** : Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) .....19

### CHAPITRE 2

**Figure 2.1** : Schématisation illustrative des potentiels tout-électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues), ainsi que de leurs fonctions d'onde correspondantes...29

**Figure 2.2** : Division de l'espace selon la méthode APW : I - Zone « Muffin-Tin », II - Zone interstitielle pour le cas d'une maille contenant deux atomes.....34

**Figure 2.3** : Organigramme du code Wien2k.....41

### CHAPITRE 3

**Figure 3.1** : La structure cristalline du composé BaFZnP produite à partir de l'empilement de blocs de construction 2D [BaF] ou [ZnP].....48

**Figure 3.2** : Représentation 3D des variations du module de Young (E) et de la compressibilité linéaire ( $\beta$ ) en fonction de la direction cristalline, accompagnées de leurs projections (représentations 2D) dans les plans ab, bc et ac pour le BaFZnP tétragonale.....56

**Figure 3.3** : La structure de bandes d'énergie calculées du BaFZnP obtenue en utilisant les GGA-PBEsol et TB-mBJ pour traiter les interactions d'échange et corrélation.....57

**Figure 3.4** : Densité d'états totale (TDOS) et densité d'états partielle du BaFZnP calculée en utilisant la fonctionnelle TB-mBJ.....60

**Figure 3.5** : Les masses effectives des trous et des électrons au point  $\Gamma$  dans la BZ dans les directions cristallographiques [100]/ [010] et [001] du composé BaFZnP. Les valeurs sont données dans l'unité de masse de l'électron libre ( $m_0$ ).....62

**Figure 3.6** : Les parties réelle ( $\epsilon_1(\omega)$ ) et imaginaire ( $\epsilon_2(\omega)$ ) de la fonction diélectrique du composé BaFZnP.....63

**Figure 3.7** : La décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\epsilon_2^{xx}(\omega)$  en des contributions des transitions de bande à bande (panneau supérieur) et la structure de bande d'énergie de transition (panneau inférieur) pour BaFZnP.....67

<b>Figure 3.8 :</b> La décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$ en des contributions des transitions de bande à bande (panneau supérieur) et la structure de bande d'énergie de transition (panneau inférieur) pour BaFZnP.....	67
<b>Figure 3. 9:</b> Coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$ (a), Indice de réfraction $n(\omega)$ (b), et réflectivité $R(\omega)$ (c) du composé BaFZnP.....	69
<b>Figure 3. 10:</b> Variation de Temps de relaxation en fonction de la température Pour le composée BaFZnP .....	72
<b>Figure 3. 11:</b> Variation de température de Deby $T_D$ , paramètre de Grüneisen $\gamma$ , et de conductivité thermique du réseau ( $\kappa_l$ ) en fonction de la température comprise entre 300 et 900 K, pour le composé BaFZnP.....	74
<b>Figure 3. 12:</b> Dépendance de la concentration du porteur de charge du coefficient Seebeck (S), de la conductivité électrique ( $\sigma$ ), de la conductivité thermique électronique (k), du facteur de puissance (PF) et du chiffre de mérite (ZT) pour le BaFZnP de type n et de type p à trois températures fixes : T = 300, 600 et 900 K.....	76
<b>Figure A.1 :</b> Diagramme contrainte-déformation d'un matériau I - Domaine d'élasticité, II - Domaine de plasticité.....	87
<b>Figure B.1 :</b> Bandes d'énergie de valence, bandes d'énergie de conduction, bande interdite et le niveau de Fermi.....	93
<b>Figure B.2 :</b> Relation entre la position des bandes d'énergie et le niveau de Fermi qui donne le comportement électronique métallique, semi-conducteur, et isolant.....	94
<b>Figure B.3 :</b> Points et droites de symétrie élevée dans la zone de Brillouin A (0,5, 0,5, 0,5), M (0,5, 0,5, 0), $\Gamma$ (0, 0, 0), Z (0, 0, 0,5), R (0, 0,5, 0,5) et X (0, 0,5, 0).....	95
<b>Figure D.1 :</b> Instrument utilisé par Seebeck pour observer la déviation de l'aiguille d'une boussole due à un courant thermoélectrique.....	98
<b>Figure D.2 :</b> Effet Peltier en fonction du sens du courant.....	100
<b>Figure D.3 :</b> Schéma de principe de l'effet Thomson.....	101
<b>Figure D.4 :</b> Evolution de figure de mérite ZT et des différentes propriétés électriques et thermiques en fonction de la concentration du porteur de charge.....	102

**Figure D.5 :** Quelques matériaux conventionnels les plus connus aux facteurs de mérite les plus importants.....105

**Figure D.6 :** les facteurs de mérite de quelques matériaux obtenus jusqu'à présent. Des super réseaux en dimensions réduites permettent d'avoir des ZT très intéressants. Les courbes en continu correspondent à des matériaux de type n et les courbes en discontinu à des matériaux de type p.....106

## LISTE DES TABLEAUX

### CHAPITRE 3

<b>Tableau 3.1</b> : Les valeurs calculées pour les paramètres de maille d'équilibre ( $a$ et $c$ , en Å) et des coordonnées internes $z$ pour les atomes de Ba et P ( $z_{\text{Ba}}$ et $z_{\text{P}}$ ) en utilisant la méthode PP-PW avec la fonctionnelle GGA-PBEsol, ainsi que les valeurs expérimentales et théoriques disponibles pour BaFZnP.....	49
<b>Tableau 3.2</b> : Les constantes élastiques ( $C_{ij}$ , en GPa) pour BaFZnP, calculées en utilisant la fonctionnelle GGA-PBEsol à 0 GP.....	50
<b>Tableau 3.3</b> : Les vitesses d'ondes acoustiques en m/s le long des directions cristallines [100], [110] et [001].....	52
<b>Tableau 3.4</b> : Les modules d'élasticité polycristallins: module de compressibilité (B, en GPa), module de cisaillement (G, en GPa), module de Young (E, en GPa), coefficient de Poisson ( $\sigma$ ), température de Debye ( $T_D$ , en K) du composé BaFZnP.....	54
<b>Tableau 3.5</b> : Masses effectives des trous et des électrons du composé BaFZnP au point $\Gamma$ dans les directions $\Gamma-X$ , $\Gamma-Z$ et $\Gamma-M$ dans la première zone de Brillouin pour le composé BaFZnP. (Les valeurs sont données dans l'unité de masse de l'électron libre ( $m_0$ ))......	61
<b>Tableau 3.6</b> : Origines des transitions interbandes dominantes contribuant aux pics principaux du spectre de $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$ pour le composé BaFZnP.....	65
<b>Tableau 3.7</b> : Origine des transitions interbandes dominantes contribuant aux pics principaux du spectre de $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$ pour le composé BaFZnP.....	66
<b>Tableau 3.8</b> : La déformation du potentiel 3D ( $E_\beta$ , en unités d'électronvolts) et la conductivité thermique minimale du réseau ( $k_{\min}$ , en unités de $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) calculée à l'aide du modèle de Cahill pour le composé BaFZnP.....	71
<b>Tableau D.1</b> : Propriété thermoélectrique des métaux, semi-conducteurs et isolants .....	103

## **TABLE DES MATIÈRES**

Remerciement .....	
Dédicace .....	
Résumer .....	
Liste des figures .....	
Liste des tableaux .....	
Sommaire .....	

### **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

Préambule.....	01
Matériaux à étudier.....	02
Les objectifs de la thèse .....	04
Structure de la thèse .....	05
Références .....	07

### **CHAPITRE 1 : THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ**

1.1. Introduction .....	11
1.2. L'équation de Schrödinger .....	11
1.3 L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer .....	13
1.4. L'approximation de Hartree-Fock.....	13
1.5. La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) .....	14
1.5.1. La densité électronique .....	14
1.5.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	15
1.5.3. Théorème de Kohn et Sham .....	16
1.6. Les fonctionnelles d'échange et corrélation.....	19
1.6.1. Approximation de la Densité Locale (LDA) .....	20
1.6.2. L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) .....	21
1.6.3. L'approximation du Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ.....	22
Références .....	24

### **CHAPITRE 2 : LES MÉTHODES PP-PW ET FP-LAPW**

2.1 Méthode des pseudopotentiels-ondes planes.....	27
2.1.1 Pseudopotentiels à norme conservée .....	29
2.1. 2 Pseudopotentiels ultra-doux (US-PP).....	30
2.2. Méthode du potentiel complet - ondes planes augmentées linéarisées .....	31
2.2.1 La méthode des ondes plane augmentées APW .....	32

2.2.2 Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées .....	36
2.3. Code CASTEP.....	37
2.4. Le code de calcul Wien2k .....	38
Références .....	42

### **CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS**

3.1 Détails des calculs .....	45
3.2. propriétés structurales .....	47
3.3. propriétés d'élasticité .....	49
3.3.1. Les constantes élastiques.....	49
3.3.2. Vitesses d'ondes élastiques .....	50
3.3.3. propriétés d'élasticité de la phase polycristalline .....	52
3.4. Propriétés électroniques .....	57
3.4.1. Structure de bandes .....	57
3.4.2. Densité d'états électroniques.....	58
3.4.3. Masse effective des électrons et trous .....	60
3.5. Propriétés optiques .....	62
3.6 Propriétés thermoélectriques .....	70
3.6.1 Temps de relaxation .....	70
3.6.2 Conductivité thermique du réseau .....	72
3.6.3 Dépendance des propriétés thermoélectriques de BaFZnP de la concentration des porteurs à des températures de 300 K, 600 K et 900 K.....	74
Référence .....	77

### **CONCLUSION GÉNÉRALE**

#### **APPENDICE**

##### **APPENDICE A : propriétés d'élasticité**

A.1 Relation contrainte-déformation .....	84
A.2 propriétés d'élasticité de la phase polycristalline du matériau .....	86
A.3 Les critères de stabilité .....	91

##### **APPENDICE B : Propriétés électroniques**

B.1 Structure de bandes énergétiques .....	93
B.2. Densité d'états électroniques .....	95

<b>APPENDICE C : Propriétés Optiques</b> .....	96
<b>APPENDICE D : Propriétés thermoélectriques</b>	
D.1 Les effets thermoélectriques .....	98
D.2 La figure de mérite .....	101
D.3 Les différentes classes de matériaux thermoélectriques.....	103
D.4 Les matériaux thermoélectriques conventionnels et actuels .....	104

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

## Préambule

La physique de la matière condensée et les sciences des matériaux sont étroitement liées à la compréhension et à l'exploitation des interactions entre les systèmes d'électrons et de noyaux. Les propriétés physiques d'un solide sont étroitement liées au comportement des électrons et des noyaux qui le constituent. Avant d'employer les matériaux solides dans des applications, il faut s'assurer de la qualité de leurs propriétés structurelles, électroniques, mécaniques, optiques et élastiques, etc.

La modélisation, à l'échelle atomique, des phénomènes où la structure électronique des atomes joue un rôle primordial, nécessite une représentation quantique des électrons (les liaisons chimiques entre les atomes, la géométrie des molécules, la cohésion des solides, leur conductivité etc.). En général, la modélisation est basée sur des méthodes de calcul qui peuvent être subdivisées en deux grandes catégories :

- Les méthodes semi-empiriques : qui nécessitent des données expérimentales pour prédire des propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement.
- Les méthodes *ab initio* qui reposent sur la théorie quantique fondamentale et ne font usage que des constantes atomiques en tant que paramètre d'entrée pour résoudre l'équation de Schrödinger.

Actuellement, les méthodes *ab initio* sont devenues un outil fondamental pour l'étude des propriétés structurelles, électroniques, mécaniques, optiques...etc., des atomes, des molécules et des matériaux [1]. Elles constituent également une option privilégiée pour explorer des propriétés spécifiques et des effets difficiles voire impossibles à déterminer expérimentalement, pour prédire également de nouveaux matériaux dotés de propriétés particulières ; parfois, elles remplacent des expériences coûteuses, voire inaccessibles en laboratoire.

La puissance des calculs *ab initio* provient du formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1, 2] et de ses deux approximations pour l'énergie d'échange-corrélation, à savoir l'Approximation de la Densité Locale (LDA) et l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) [3]. Le formalisme de base de la DFT repose sur le théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [4], qui est fondé sur l'idée que l'énergie totale d'un système est une fonctionnelle de la densité électronique. Différentes méthodes basées sur la DFT ont été développées, ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) [5] est l'une des méthodes précises élaborées dans le cadre de la DFT. Dans le présent travail, qui est l'objet de

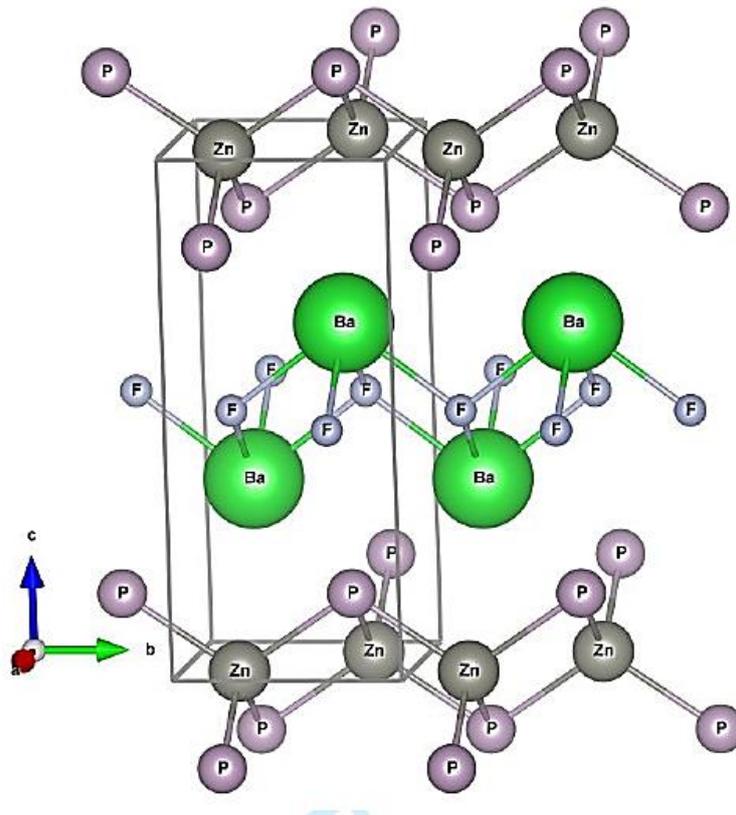
la thèse actuelle, l'approche FP-LAPW basée sur la DFT a été utilisée pour examiner les propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques, thermoélectriques et thermodynamiques du composé BaFZnP.

### Matériau à étudier

Les phases quaternaires de type 1111, qui ont une structure en couches tétraogonales de type ZrCuSiAs, font partie d'une grande variété de matériaux aux propriétés physiques intrigantes.

Les phases quaternaires de type 1111, qui ont une structure tétraogonale (quadratique) en couches de type LaOAgS, font partie d'une vaste famille de matériaux aux propriétés physiques fascinantes [6]. Jusqu'à présent, les efforts de recherche intensifs se sont principalement concentrés sur deux principaux groupes de ces phases de type 1111. Le premier groupe englobe des phases métalliques, suscitant un intérêt particulier en tant que systèmes parents dans la quête de nouveaux supraconducteurs et en raison de leurs propriétés magnétiques [7,8]. Le deuxième groupe comprend des semi-conducteurs, qui présentent des propriétés optiques et thermoélectriques intéressantes [9-11]. Le système quaternaire en couches de type LaOAgS, faisant partie de la vaste famille des phases 1111, se compose d'un empilement périodique de deux couches alternées, [LaO] et [AgS], formant un super-réseau (voir figure 1). Cette famille de matériaux comprend plus de 200 composés [12]. Les arséniures de siliciure quaternaire ZrCuSiAs et HfCuSiAs ont été initialement identifiés par Johnson et Jeitschko [13] en 1974. En raison de sa simplicité, caractérisée par deux couches tétraédriques anti-iso structurales [14], Palazzi *et al.* ont décrit en 1980 le premier exemple de la structure ZrCuSiAs. Ils ont également étudié la conductivité des ions argent dans les oxydes de sulfure LaCuSO et les composés LaAgSO. Par la suite, de nombreux autres composés comportant de l'oxygène dans cette structure ont été signalés en association avec du soufre, du sélénium et du tellure [15]. De nombreuses études, tant théoriques qu'expérimentales, ont été entreprises pour déterminer les propriétés physiques des composés quaternaires stratifiés de type LaOAgS. D'un point de vue théorique, certaines caractéristiques physiques de composés spécifiques tels que BaAgChF (Ch = S, Se, Te) [16], SrAgChF (Ch = S, Se, Te) [17], ainsi que BaFZnP, BaFZnSb, BaFMnP et SrFZnP [18], ont été examinées grâce à des calculs *ab initio*. Parmi la famille des oxydes, les oxychalcogénures de type 1111 adoptent une structure cristalline tétraogonale et appartiennent au groupe spatial (P4/nmm), (No.129),  $Z = 2$  [19] (voir figure 1). Ils sont reconnus comme l'un des matériaux les plus prometteurs en raison de leurs excellentes

propriétés physiques, telles que la résistivité, la chaleur spécifique, le magnétisme et leur stabilité élevée sous haute pression [20]. Les systèmes quaternaires en couches de type LaOAgS suscitent un vif intérêt en raison de leurs nombreuses applications technologiques, notamment en tant que semi-conducteurs transparents de type  $p$  [21], dans le domaine de la thermoélectricité [22,23], des dispositifs optoélectroniques [24], de la réponse ferromagnétique et de la conversion photovoltaïque [25].



**Figure 1 :** Structure tétragonale en couches du composé BaFZnP [26]

Ce travail présente une investigation scientifique visant à approfondir notre compréhension d'un matériau particulier connu sous le nom de BaFZnP, qui fait partie d'un groupe de matériaux présentant des similitudes avec LaOAgS. Kabbour et ses collaborateurs [18] ont réalisé la synthèse du composé BaFZnP. Ce matériau cristallise dans une structure tétragonale similaire à celle de LaOAgS, avec un groupe de symétrie  $P4/nmm$  (No.129)  $Z = 2$ , indiquant la présence de 8 atomes par cellule unitaire. Il est constitué d'une alternance de blocs quasi-bidimensionnels [BaF] et [ZnP] empilés le long de l'axe  $c$  (l'axe cristallographique [001]), selon la séquence [BaF] / [ZnP] / [BaF] / [ZnP] ... (voir figure 1.1). Kabbour et ses collègues [18] ont réalisé l'analyse des structures électroniques de BaFZnP et BaFMnP en employant la méthode d'onde plane augmentée linéarisée à potentiel complet (FP-LAPW) avec l'approximation de gradient généralisé (GGA) telle qu'implémentée dans le programme WIEN2K. En dépit des travaux théoriques préalablement réalisés sur le quaternaire BaFZnP, des données essentielles relatives à certaines de ses propriétés physiques demeurent indisponibles. À notre connaissance, aucune étude, qu'elle soit théorique ou expérimentale, n'a encore été effectuée sur les propriétés thermoélectriques, élastiques et thermodynamiques de ce composé.

### Les objectifs de la thèse

Les principaux objectifs de la recherche menée au cours de la préparation de cette thèse, réalisée au sein du laboratoire "Elaboration de Nouveaux Matériaux et leurs Caractérisations" (ENMC) à l'Université Ferhat Abbas - Sétif 1, sous la direction de Monsieur le Professeur Bouhemadou Abdelmadjid, sont les suivants :

- Détermination précise des paramètres du réseau cristallin, à savoir les paramètres de maille et les coordonnées des positions atomiques constituant le composé étudié, en utilisant la méthode PP-PW avec la fonctionnelle GGA-PBEsol [27], telle qu'implémentée dans le code CASTEP [28].
- Calcul et analyse des propriétés électroniques (structure de bande électronique, masse effective, densité totale et partielle des états électroniques, densité de charge électronique) et optiques (fonction diélectrique, coefficient d'absorption, indice de réfraction, et réflectivité) du composé étudié. Cette étude a été réalisée en utilisant la méthode FP-LAPW avec les approches GGA08 et TB-mBJ [29] pour modéliser le potentiel d'échange-corrélation) telle qu'implémentée dans le programme wien2K.

- Prédiction des propriétés d'élasticité et des paramètres associés du composé étudié à l'aide de la méthode contrainte-déformation, en utilisant l'approche PP-PW avec la fonctionnelle GGA-PBEsol intégrée dans le code CASTEP.
- Calcul et analyse des propriétés thermoélectrique : le coefficient Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique, le facteur de puissance et le facteur de mérite, en recourant à la théorie semi-classique de Boltzmann [30,31], telle qu'implémentée dans le logiciel BoltzTraP [31], conjuguée avec la méthode FP-LAPW.
- Calcul et analyse des propriétés thermodynamiques : le paramètre de Grüneisen et la température de Debye, ont été effectués pour le composé considéré sur une plage de température s'étendant de 300 à 900 K. Cette étude a été menée en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye, tel qu'implémenté dans le logiciel Gibbs2 [32,33], en conjonction avec la méthode FP-LAPW.

### **Structure de la thèse**

La thèse est structurée en deux parties, en plus de l'introduction générale et de la conclusion générale.

La première partie, subdivisée en deux chapitres (chapitre 1 et chapitre 2), expose le cadre théorique dans lequel le présent travail a été réalisé. Le chapitre 1 expose les fondements des méthodes de calcul employées pour analyser les propriétés physiques explorées dans le présent travail. Cela inclut la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi que les approximations spécifiques appliquées pour la modélisation des interactions d'échange de corrélation, notamment l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA), et l'approximation du potentiel de Becke–Johnson modifié (mBJ). Le chapitre 2 présente les principes de la méthode des Pseudopotentiels Ondes Planes (PP-PW) implémentée dans le code CASTEP, ainsi que de la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) implémentée dans le code Wien2k.

Dans La deuxième partie (Chapitre 3), nous présentons, analysons et discutons les résultats obtenus concernant les propriétés structurelles, élastiques, électroniques, optiques et thermoélectriques du composé quaternaire BaFZnP. Ces résultats font l'objet d'une discussion approfondie et de comparaisons avec les conclusions présentes dans la littérature scientifique.

L'objectif de cette thèse est d'apporter un support théorique aux données expérimentales et théoriques existantes sur le composé BaFZnP. Ce faisant, il vise à établir une base solide pour de potentielles études futures, qu'elles soient expérimentales ou théoriques.

Nous aspirons à ce que les informations présentées dans la présente thèse puissent offrir un soutien théorique aux données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature scientifique, établissant ainsi une base solide pour d'éventuelles études futures, qu'elles soient expérimentales ou théoriques, sur le composé BaFZnP.

**RÉFÉRENCES**

- [1] Shimojo F, Kalia RK, Nakano A, Vashishta P. Divide-and-conquer density functional theory on hierarchical real-space grids: Parallel implementation and applications. *Phys Rev B* 2008;77:085103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.085103>.
- [2] Becke AD. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.* 1993;98:1372–7. <https://doi.org/10.1063/1.464304>.
- [3] Ernzerhof M, Scuseria GE. Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional. *J. Chem. Phys.* 1999;110:5029–36. <https://doi.org/10.1063/1.478401>.
- [4] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys Rev* 1964;136:B864–71. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [5] Schwarz K, Blaha P, Trickey SB. Electronic structure of solids with WIEN2k. *Molecular Physics* 2010;108:3147–66. <https://doi.org/10.1080/00268976.2010.506451>.
- [6] Pöttgen R, Johrendt D. Materials with ZrCuSiAs-type Structure. *Zeitschrift Für Naturforschung B* 2008;63:1135–48. <https://doi.org/10.1515/znb-2008-1001>.
- [7] Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, Hosono H. Iron-Based Layered Superconductor  $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$  ( $x=0,05-0,012$ ) with  $T_c = 26$  K. *J Am Chem Soc* 2008;130:3296–7. <https://doi.org/10.1021/ja800073m>.
- [8] Johnston DC. The puzzle of high temperature superconductivity in layered iron pnictides and chalcogenides. *Advances in Physics, Condensed Matter*, 2010;59:803–1061. <https://doi.org/10.1080/00018732.2010.513480>.
- [9] Ueda K, Hiramatsu H, Hirano M, Kamiya T, Hosono H. Wide-gap layered oxychalcogenide semiconductors: Materials, electronic structures and optoelectronic properties. *Thin Solid Films* 2006;496:8–15. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.268>.
- [10] Ueda K, Hiramatsu H, Ohta H, Hirano M, Kamiya T, Hosono H. Single-atomic-layered quantum wells built in wide-gap semiconductors  $\text{Ln CuO Ch}$  ( $\text{Ln}$  = lanthanide,  $\text{Ch}$  = chalcogen). *Phys Rev B*, 2004;69:155305. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.155305>.
- [11] Bannikov VV, Shein IR, Ivanovskii AL. Structural, electronic properties and inter-atomic bonding in layered chalcogenide oxides  $\text{LaMChO}$  (where  $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ , and  $\text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$ ) from FLAPW-GGA calculations. *J. Solid State Chem* 2012;14:89–93.

- [12] Charkin DO, Urmanov AV, Plokhikh IV, Korshunov AD, Kuznetsov AN, Kazakov SM. Synthesis and crystal structures of novel LaOAgS-type alkaline earth – Zinc, manganese, and cadmium fluoride pnictides. *J. Alloys Compd* 2014;585:644–9. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.148>
- [13] Johnson V, Jeitschko W. ZrCuSiAs: A “filled” PbFCl type. *J. Solid State Chem* 1974;11:161–6. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(74\)90111-X](https://doi.org/10.1016/0022-4596(74)90111-X).
- [14] McQueen TM, Huang Q, Ksenofontov V, Felser C, Xu Q, Zandbergen H, et al. Extreme sensitivity of superconductivity to stoichiometry in Fe<sub>1+δ</sub>Se. *Phys Rev B* 2009;79:014522. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.014522>.
- [15] Palazzi M, Carcaly C, Flahaut J. Un nouveau conducteur ionique (LaO)AgSJ. *Solid State Chem* 1980;35:150–5. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(80\)90487-9](https://doi.org/10.1016/0022-4596(80)90487-9).
- [16] Boudiaf K, Bouhemadou A, Al-Douri Y, Khenata R, Bin-Omran S, Guechi N. Electronic and thermoelectric properties of the layered BaFAg Ch ( Ch = S, Se and Te): First-principles study. *J. Alloys Compd* 2018;759:32–43. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.142>.
- [17] Gudelli VK, Kanchana V, Vaitheeswaran G, Singh DJ, Svane A, Christensen NE, et al. Electronic structure, transport, and phonons of SrAgFSr (Ch = S, Se, Te): Bulk superlattice thermoelectrics. *Phys Rev B* 2015;92:045206. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.045206>.
- [18] Kabbour H, Cario L, Boucher F. Rational design of new inorganic compounds with the ZrSiCuAs structure type using 2D building blocks. *J Mater Chem* 2005;15:3525. <https://doi.org/10.1039/b506031a>.
- [19] Charkin DO, Urmanov AV, Kazakov SM. Preparation and crystal structures of novel LaOAgS-type copper and silver fluoride chalcogenides. *J. Alloys Compd* 2012;516:134–8. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.11.151>.
- [20] Chen B-J, Deng Z, Wang X-C, Feng S-M, Yuan Z, Zhang S-J, et al. Structural stability at high pressure, electronic, and magnetic properties of BaFZnAs: A new candidate of host material of diluted magnetic semiconductors. *Chinese Phys B* 2016;25:077503. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/25/7/077503>.
- [21] Yanagi H, Tate J, Park S, Park C-H, Keszler DA, Hirano M, et al. Valence band structure of BaCuSF and BaCuSeF. *J. Appl. Phys.* 2006;100:083705. <https://doi.org/10.1063/1.2358828>.

- [22] Zou D, Zheng H, Li J. Predicted thermoelectric properties of natural superlattice structural compounds BaCuChF (Ch = S, Se and Te) by first-principles calculations. *J. Alloys Compd* 2016;686:571–6. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.070>.
- [23] Yasukawa M, Ueda K, Hosono H. Thermoelectric properties of layered oxyselenides La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuOSe (x=0 to 0.2). *J. Appl. Phys.* 2004;95:3594–7. <https://doi.org/10.1063/1.1646438>.
- [24] Hiramatsu H, Ueda K, Ohta H, Hirano M, Kikuchi M, Yanagi H, et al. Heavy hole doping of epitaxial thin films of a wide gap p-type semiconductor, LaCuOSe, and analysis of the effective mass. *Appl. Phys. Lett* 2007;91:012104. <https://doi.org/10.1063/1.2753546>.
- [25] Lin D, Luo Q, Zheng H, Tang L, Zhan W, Tang K. A new oxygen-free cobalt-based compound SmCoAsF with multiple magnetic transitions. *CrystEngComm* 2020;22:4268–74. <https://doi.org/10.1039/D0CE00448K>.
- [26] K. Momma, F. Izumi, VESTA: A Three-Dimensional Visualization System for Electronic and Structural Analysis, Japan, (2014).
- [27] Perdew JP, Ruzsinszky A, Csonka GI, Vydrov OA, Scuseria GE, Constantin LA, et al. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Phys Rev Lett* 2008;100:136406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>.
- [28] Clark SJ, Segall MD, Pickard CJ, Hasnip PJ, Probert MIJ, Refson K, et al. First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials* 2005;220:567–70. <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.567.65075>.
- [29] Becke AD, Johnson ER. A simple effective potential for exchange. *The Journal of Chemical Physics* 2006;124:221101. <https://doi.org/10.1063/1.2213970>.
- [30] Ricci F, Chen W, Aydemir U, Snyder GJ, Rignanese G-M, Jain A, et al. An ab initio electronic transport database for inorganic materials. *Sci Data* 2017;4:170085. <https://doi.org/10.1038/sdata.2017.85>.
- [31] Madsen GKH, Singh DJ. BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities *Comput. Phys. Commun.* 2006;175:67–71. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.03.007>.

[32] Otero-de-la-Roza A, Abbasi-Pérez D, Luaña V. Gibbs2: A new version of the quasiharmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation. *Comput. Phys. Commun.* 2011;182:2232–48. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2011.05.009>.

[33] Otero-de-la-Roza A, Luaña V. Gibbs2: A new version of the quasi-harmonic model code. I. Robust treatment of the static data. *Comput. Phys. Commun.* 2011;182:1708–20. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2011.04.016>.

## CHAPITRE 1

# THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ

## 1.1 Introduction

La théorie de la structure électronique se révèle précieuse pour interpréter et comprendre les résultats expérimentaux. Elle constitue également un moyen de prédiction de nouveaux matériaux.

L'investigation expérimentale de la distribution électronique définit les propriétés physico-chimiques des matériaux, souvent réalisée à travers des techniques de spectroscopie électronique ou photonique. En revanche, les prédictions de la distribution électronique résultent de la résolution de l'équation de Schrödinger. Des méthodes de calcul *ab initio* sont employées pour résoudre cette équation. Parmi ces approches *ab initio*, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory), élaborée en 1964 et 1965 par Hohenberg et Kohn [1].

L'objectif commun à tout technique *ab initio* est de résoudre l'Hamiltonien du système. La DFT occupe une place prépondérante parmi les méthodes couramment employées pour les calculs quantiques de la structure électronique des solides. Elle se distingue des méthodes *ab initio* basées sur les équations de Hartree-Fock en se fondant sur la notion de densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  plutôt que sur celle de fonction d'onde multiélectronique. Actuellement reconnue comme la méthode la plus fiable, tous ces aspects seront exposés dans le cadre du présent chapitre.

## 1.2 L'équation de Schrödinger

Un solide est constitué de  $N_n$  noyaux entourés de  $N_e$  électrons. Pour obtenir la distribution électronique dans le solide, il est nécessaire de résoudre le problème à  $N$  corps, où  $N$  représente le nombre total de particules ( $N = N_n + N_e$ ). Ces particules interagissent entre elles pour former des liaisons chimiques et d'autres interactions physiques spécifiques. Le solide peut ainsi être défini comme un système quantique comprenant  $N$  ( $N = N_n + N_e$ ) particules en interaction, toutes soumises à l'équation de Schrödinger [2,3] :

$$H\psi(\{\vec{\mathbf{R}}\},\{\vec{\mathbf{r}}\}) = E\psi(\{\vec{\mathbf{R}}\},\{\vec{\mathbf{r}}\}) \quad (1.1)$$

Avec:

$\{\vec{\mathbf{R}}\}$  : L'ensemble des vecteur position des  $N_n$  noyaux.

$\{\vec{\mathbf{r}}\}$  : L'ensemble des vecteur position des  $N_e$  électrons.

$E$ : L'énergie du système.

$\psi$  : La fonction d'onde du système quantique.

H: L'hamiltonien à N-corps, donné par la relation suivante:

$$H = T_e + T_n + U_{ee} + U_{en} + U_{nn} \quad (1.2)$$

Où :

$T_e$ : L'énergie cinétique des électrons.

$$T_e = \sum_i T_i = \sum_i - \left( \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right) \quad (1.3)$$

$T_n$  : l'énergie cinétique des noyaux.

$$T_n = \sum_\alpha T_\alpha = \sum_\alpha - \left( \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_\alpha^2 \right) \quad (1.4)$$

$U_{ee}$ : le potentiel d'interaction électrons-électrons.

$$U_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad (1.5)$$

$U_{en}$  : le potentiel d'interaction noyaux-électrons.

$$U_{en} = \sum_{i,\alpha} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_\alpha|} \quad (1.6)$$

$U_{nn}$ : le potentiel d'interaction nucléaire.

$$U_{nn} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} U_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_\alpha - R_\beta|} \quad (1.7)$$

$e$  : La charge de l'électron.

$m$  : La masse de l'électron.

$M$  : La masse du noyau.

$r_i$  et  $r_j$ : Définissent les positions des électrons ( $i$ ) et ( $j$ ), respectivement.

$R_\alpha$  et  $R_\beta$ : Les positions des noyaux ( $\alpha$ ) et ( $\beta$ ), respectivement.

$Z_\alpha$  et  $Z_\beta$ : Les nombres atomiques des noyaux ( $\alpha$ ) et ( $\beta$ ), respectivement.

L'équation de Schrödinger implique  $N = N_e + N_n$  particules, et il serait impraticable de la résoudre en l'état, car la mécanique quantique moderne ne dispose d'aucune méthode pour résoudre des problèmes impliquant un grand nombre de particules. Afin de trouver une solution à l'équation de Schrödinger pour un système de particules interagissant entre elles, il est nécessaire de réduire ce système à un ensemble de particules indépendantes. Dans ce scénario, l'équation de Schrödinger peut être décomposée en un système d'équations, chaque équation décrivant le mouvement d'une seule particule. Pour ce faire, il est possible de simplifier l'équation de Schrödinger et de la rendre plus facile à manipuler en utilisant diverses

approximations. C'est pourquoi plusieurs approches ont été développées pour résoudre cette équation, notamment celles proposées par Born-Oppenheimer [4] et Hartree-Fock [5].

### 1.3 L'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer

L'approximation adiabatique, également connue sous le nom d'approximation Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) [4], simplifie l'équation de Schrödinger en considérant que l'électron est beaucoup plus léger que le noyau. Par exemple, le proton est 1836 fois plus lourd que l'électron [4], ce qui permet de négliger les mouvements des noyaux.

Sur la base de cette approximation, l'énergie cinétique  $T_n$  des noyaux peut être négligée, ainsi l'énergie potentielle noyaux-noyaux  $U_m$  devient une constante, choisie comme origine des énergies. En conséquence, l'hamiltonien de l'équation de Schrödinger (2.2) peut être simplifié et devient :

$$H = T_e + U_{ee} + U_{en} \quad (1.8)$$

Même avec cette simplification apportée à l'équation de Schrödinger, la résolution exacte demeure extrêmement complexe en raison de la présence du terme  $U_{ee}$  représentant les interactions électron-électron, qui s'avère particulièrement difficile à déterminer. Ainsi, l'utilisation d'autres approximations complémentaires reste essentielle.

### 1.4 L'approximation de Hartree-Fock

En 1928, Hartree [5] a été le premier à avancer une approximation qui suppose que les électrons se déplacent de manière indépendante les uns des autres dans le champ moyen créé par l'environnement constitué d'électrons et de noyaux. Selon cette approximation, le problème des N corps en interaction se transforme en un problème d'électrons indépendants. L'expression de l'hamiltonien consiste en la somme d'hamiltoniens décrivant chacun un électron individuel :

$$H = \sum_i H_i \quad (1.9)$$

Où

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_{\text{eff}} + \Omega_i(\vec{r}_i) \quad (1.10)$$

$U_i(\vec{r}_i)$  : l'énergie potentielle de l'électron  $i$  dans le champ de tous les noyaux  $Z_\alpha$

$$U_i(\vec{r}_i) = -\sum_\alpha \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - R_\alpha|} \quad (1.11)$$

$\Omega_i(\vec{r}_i)$  : Le champ effectif de Hartree.

$$\Omega_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (1.12)$$

La fonction d'onde entière du système électronique est sous forme d'un produit des fonctions d'ondes de tous les électrons, alors la fonction d'onde de système entier s'écrit comme suit :

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots) = \Psi_e(\vec{r}_1) \cdot \Psi_e(\vec{r}_2) \cdot \Psi_e(\vec{r}_3) \quad (1.13)$$

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

$$E = \sum_i E_i \quad (1.14)$$

Avec :

$$H_i \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (1.15)$$

L'approximation de Hartree, Fock [6] introduisit en 1930 un terme d'échange supplémentaire qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde totale est alors remplacée par un déterminant de Slater [7] composé de fonctions mono-électroniques et qui est antisymétrique.

$$\Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \dots \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \Psi_n(\vec{r}_1) & \Psi_n(\vec{r}_2) & \dots \end{vmatrix} \quad (1.16)$$

Le facteur  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  est un facteur de normalisation valable si les spin-orbite sont normées.

L'approximation de Hartree-Fock donne de bons résultats lorsqu'elle est utilisée pour traiter des systèmes de faible densité d'électrons. Cependant, elle néglige les effets de corrélations électroniques et devient difficile à appliquer à des solides.

## 1.5 La Théorie de la Fonctionnelle de Densité

Contrairement à la méthode Hartree-Fock, qui articule l'énergie du système en relation avec la fonction d'onde  $\Psi$ , la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT : Density Functional Theory) représente l'énergie en tant que fonctionnelle de la densité électronique  $\rho$  du système et en plus, la DFT a pris en considération la corrélation électronique.

### 1.5.1 La densité électronique

Le défi de résoudre le problème des  $n$  électrons nécessite une simplification. Pour ce faire, on cherche à remplacer la fonction d'onde  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$  par la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ , une fonction positive dépendante des coordonnées spatiales  $(x, y, z)$ . Notons que cette fonction

satisfait à la condition  $\rho(0)$  lorsque les coordonnées spatiales tendent vers l'infini. De plus, l'intégration de  $\rho(r)$  sur l'ensemble de l'espace est équivalente au nombre total d'électrons,  $n$ .

### 1.5.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) est une théorie qui utilise la densité électronique en tant que fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde, donc le problème à plusieurs corps est simplifié, car on n'a pas besoin de connaître toutes les fonctions d'ondes mais seulement la densité électronique. La DFT a été élaborée dans les années 1960 par Hohenberg et Kohn [1]. L'idée principale était d'étendre le principe du cas idéal d'un gaz homogène d'électrons à tout système électronique.

Cette formulation s'applique à tout système de particules interagissant dans un potentiel externe et repose sur deux théorèmes essentiels :

#### Théorème 1

L'énergie totale de l'état fondamental  $E$ , constitue une fonctionnelle particulière de la densité électronique des particules  $\rho(r)$  en présence d'un potentiel extérieur  $U_{\text{ext}}$ , et cette relation est représentée par l'équation :  $E = E(\rho)$

Il découle de ce premier théorème que la densité de l'état fondamental détermine le potentiel externe et ainsi l'Hamiltonien du système électronique à une constante près. Elle détermine ainsi la fonction d'onde de l'état fondamental, qui devrait être obtenue par résolution de l'équation de Schrödinger électronique. Puisque la résolution de l'équation de Schrödinger électronique donne accès à toutes les fonctions d'onde (états fondamentaux et excités) ainsi qu'aux énergies correspondantes, ceci entraîne que toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité de l'état fondamental

Selon Hohenberg et Kohn, pour tout système de particules interagissant dans un potentiel externe  $U_{\text{ext}}$ , une fonctionnelle de la densité existe, notée  $F_{\text{HK}}[\rho(r)]$ [1].

$$F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + U_{\text{ee}}[\rho(\vec{r})] \quad (1.17)$$

$F_{\text{HK}}[\rho(r)]$ : La fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

$T[\rho(r)]$ : L'énergie cinétique.

$U_{\text{ee}}[\rho(r)]$ : Potentiel de l'interaction électron-électron.

Dans les conditions de validité de ce théorème, l'expression de la fonctionnelle énergie est la suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) U_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.18)$$

La connaissance de  $F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})]$  permet l'étude de tous les systèmes moléculaires. Cependant, à l'heure actuelle, la forme exacte de  $F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})]$  est encore largement inconnue, nécessitant ainsi le recours à des approximations.

### Théorème 2

Le second théorème de Hohenberg-Kohn établit une propriété fondamentale de la fonctionnelle : Pour un potentiel  $U_{\text{ext}}$  et un nombre fixe d'électrons  $N_e$ , le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité  $\rho(\vec{r})$  exacte qui lui est associée, représentée par  $\rho_0(\vec{r})$  de l'état fondamental.

La densité des particules de l'état fondamental satisfait :

$$E(\rho_0(\vec{r})) = \text{Min } E[\rho(\vec{r})] \quad (1.19)$$

Les deux théorèmes énoncés par Hohenberg et Kohn offrent une solution au défi posé par la complexité de l'application de l'équation de Schrödinger multiélectronique. La méthode DFT nous enseigne que si la formulation de la fonctionnelle est connue, il est possible, pour un potentiel externe  $U_{\text{ext}}(\vec{r})$  donné, de déterminer l'énergie de l'état fondamental.

Le problème rencontré dans la formulation de la fonctionnelle  $E[\rho(\vec{r})]$  est lié à l'énergie cinétique  $T[\rho(\vec{r})]$ . En effet, il est difficile, pour un système de  $N_e$  électrons en interaction, de fournir une expression analytique de la fonctionnelle de l'énergie cinétique.

#### 1.5.3. Théorème de Kohn et Sham

La théorie de la fonctionnelle a connu un succès notable depuis l'énoncé du théorème de Kohn et Sham [8]. Ce théorème établit une correspondance exacte entre la densité électronique et l'énergie de l'état fondamental. L'idée ingénieuse réside dans le remplacement du système de  $N$  particules réelles en interaction, complexe à étudier, par un système fictif de particules indépendantes (sans interaction), ce qui facilite l'analyse. Dans l'état fondamental, ces deux systèmes doivent présenter une densité identique.

Kohn et Sham ont démontré comment simplifier le problème multi-corps en utilisant un système de particules non interactives qui possède la même densité électronique à l'état fondamental que le système complexe multi-corps. Les fonctions d'onde, minimisant la fonctionnelle de densité, sont les solutions de ces équations aux valeurs propres. Ces fonctions d'onde sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger de manière auto-cohérente. Cette équation est formulée avec un potentiel effectif :

$$[H_i = \frac{-\hbar}{2m} \Delta_m + U_{\text{eff}}(\mathbf{r})] \psi_m(\mathbf{r}) = E_m \psi_m(\mathbf{r}) \quad (1.20)$$

Considérant que le potentiel effectif est exprimé par :

$$U_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = U_H(\mathbf{r}) + U_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + U_{xc}(\mathbf{r}) \quad (1.21)$$

$U_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  : est le terme dû au potentiel extérieur venant des noyaux

$$U_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} = - \sum_{A=1} \frac{Z_A}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_A|} \quad (1.22)$$

$U_H(\mathbf{r})$  : Le potentiel de Hartree

$$U_H(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_H[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} = \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (1.23)$$

$U_{xc}(\mathbf{r})$  : Le potentiel d'échange-corrélation défini comme une dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation qui peut être déterminé par des approximations comme l'approximation de la densité locale (LDA: Local density approximation) et l'approximation du gradient généralisé (GGA: generalized gradient approximation).

$$U_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (1.24)$$

Pour l'état fondamental, la densité de charge totale  $\rho(\mathbf{r})$  est la somme des contributions individuelles de tous les états occupés :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^m \Psi_m^*(\vec{r}) \Psi_m(\vec{r}) \quad (1.25)$$

Nous notons l'équation de Schrödinger pour l'application de l'approche de Kohn-Sham sous la forme[8]:

$$H_{\text{ks}} \Psi_m = E_m \Psi_m \rho_{\text{in}}^{i+1} \quad (1.26)$$

$\Psi_m$  : La fonction d'onde de la particule  $m$ , qui se développe sur base comme la base d'ondes planes (PW), orbitales linéarisées Muffin-Tin (LMTO) et ondes planes augmentées (LAPW).

$E_m$  : Est la valeur propre qui correspond à la fonction propre  $\Psi_m$ .

Les différentes méthodes ab-initio de calcul de la structure électronique sont fondées sur la DFT selon les orbitales de Kohn-Sham :

$$\Psi_m(\mathbf{r}) = \sum_p C_p^m \Psi_p^b(\mathbf{r}) \quad (1.27)$$

Où

$\Psi_p^b(\mathbf{r})$  : Les fonctions formant la base.

$C_p^m$ : Les coefficients du développement.

Il s'agit de déterminer les coefficients  $C_p^m$ . L'équation (2.27) peut être écrite aussi sous la forme :

$$\begin{bmatrix} \dots & & \dots \\ & \Psi_i^b | H | \Psi_j^b - E_m \Psi_i^b | \Psi_j^b & \\ \dots & & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1^m \\ \vdots \\ C_p^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (1.28)$$

Avec les éléments de matrice de l'Hamiltonien H mono-particule et les éléments de la matrice de recouvrement S, soit :

$$(H_{ji} - E_m S_{ji}) C_p^m = 0 \quad (1.29)$$

Avec

$$H_{ji} = \Psi_i^b | \hat{H} | \Psi_j^b$$

Et

$$S_{ji} = \Psi_i^b | \Psi_j^b$$

Pour un solide, ces équations doivent être résolues pour chaque point k dans la zone de Brillouin. La résolution des équations de Kohn-Sham pour les points de haute symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Ainsi que la résolution de ces équations se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (1.1). On commence d'abord par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$ , construite à partir d'une superposition de densités atomiques données par la relation :

$$\rho_{in} = \rho_{cristal} = \sum_{at} \rho_{at} \quad (1.30)$$

Lorsque les éléments de la matrice H et de recouvrement S sont calculés, les valeurs propres et les vecteurs propres sont déterminés à partir de la diagonalisation du système suivant :

$$(H - E_m S) C_p^m = 0 \quad (1.31)$$

Ensuite, les orbitales sont occupées et une nouvelle densité est déterminée comme suit :

$$\rho_{\text{out}} = \sum_{\text{occ}} |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.32)$$

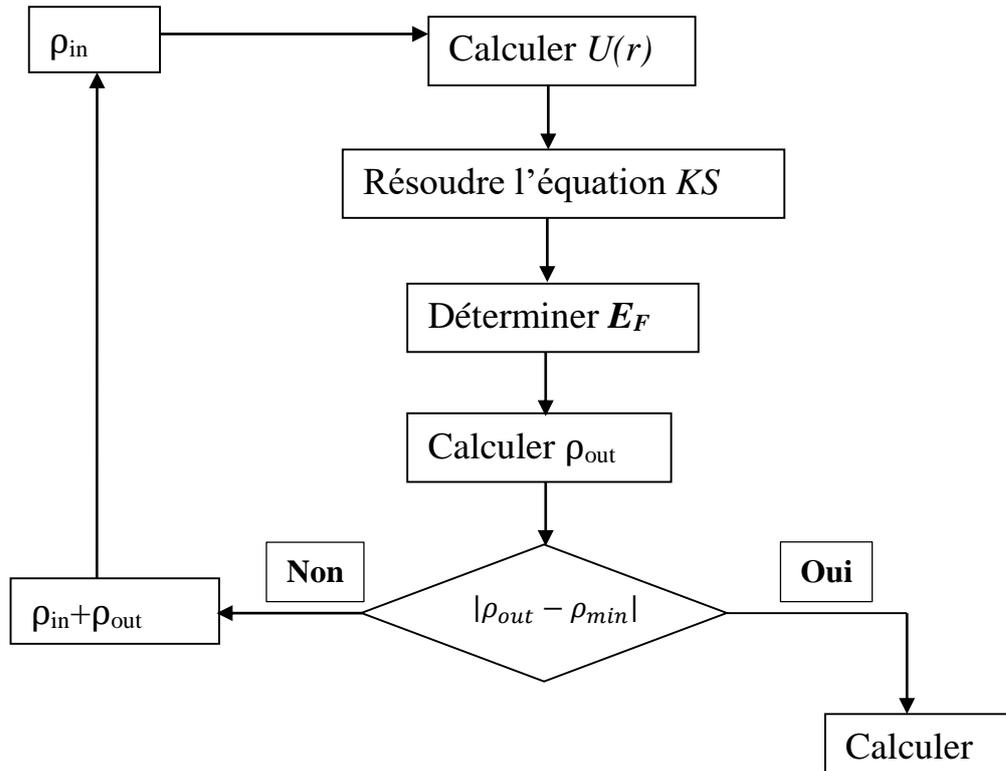
Cette dernière étape termine le premier cycle et un procédé d'accélération de la convergence est utilisé pour construire une nouvelle densité en combinant cette densité de sortie  $\rho_{\text{out}}$  et la densité d'entrée de ce cycle  $\rho_{\text{in}}$  en termes mathématiques ceci se traduit par[9] :

$$\rho_{\text{in}}^{i+1} = (1 + \alpha) \rho_{\text{in}}^i + \alpha \rho_{\text{out}}^i \quad (1.33)$$

Où  $i$  : L'index de l'itération.

$\alpha$  : Paramètre de mixage.

La nouvelle densité d'entrée ainsi créée,  $\rho_{\text{in}}^{i+1}$  est alors introduite dans un cycle auto-cohérent. Ce processus est répété de façon itérative jusqu'à la convergence soit atteinte



**Figure 1.1 :** Organigramme d'un calcul auto-cohérent dans une méthode basée sur La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [10,11].

### 1.6. Les fonctionnelles d'échange-corrélation

Le développement de diverses approximations a été stimulé par le succès rencontré par l'approche d'approximation de la densité locale. Comme mentionné précédemment, la théorie de la DFT (Density Functional Theory) s'applique à une densité électronique visant à minimiser

l'énergie totale. Cependant, ses possibilités demeurent limitées en raison de l'inconnu du potentiel d'échange-corrélation dans l'expression de l'énergie cinétique. Par conséquent, il devient impératif d'approximer ce potentiel d'échange-corrélation. Deux types d'approximations sont couramment utilisés à cet effet : l'approximation de la densité locale, ou LDA, et l'approximation du gradient généralisé, ou GGA.

### 2.6.1. Approximation de la Densité Locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA, Local Density Approximation), présentée dès 1966 par Kohn et Sham [8], a été conçue pour surmonter les défis associés à la fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}$ . Cette approche simplifiée est utilisée en tant que première étape pour le calcul des potentiels d'échange et de corrélation. Elle repose sur l'étude d'un modèle de système composé d'un gaz homogène d'électrons, où la densité électronique demeure constante dans tout l'espace. On suppose ainsi une uniformité locale de la densité électronique, et la fonctionnelle d'échange-corrélation est exprimée de la manière suivante : [11]

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (1.34)$$

Où  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  représente l'énergie d'échange-corrélation pour une particule dans un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho(\mathbf{r})$ . En pratique, cette quantité est la somme de deux contributions distinctes : l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation.

Effectivement, divers chercheurs ont élaboré différentes procédures de paramétrisation de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Parmi celles-ci, citons les travaux de Wigner [12], le modèle Vosko-Wilk-Nussair [13], ainsi que celui de Perdew-Zunger [14].

La validité de la LDA repose sur l'hypothèse selon laquelle le système possède une densité électronique qui varie de manière relativement lente. Bien qu'elle soit très efficace en physique des solides, son application en chimie peut présenter des limitations. Cette approximation a émergé dans les années 1970, notamment grâce aux travaux de Zunger et Freeman [15], qui ont démontré son efficacité en fournissant des résultats satisfaisants.

Lorsqu'on prend en compte le spin, c'est-à-dire en tenant compte des deux distributions  $\rho\uparrow(\mathbf{r})$  et  $\rho\downarrow(\mathbf{r})$ , l'approximation de la densité locale (LDA) évolue vers la LSDA (Approximation de la densité locale avec l'introduction du spin).

Dans cette approximation, l'énergie d'échange-corrélation est définie selon [16] :

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho(\vec{r})) = \int E_{xc}(\rho\uparrow(\vec{r}), \rho\downarrow(\vec{r})) \rho(\vec{r}) d^3\mathbf{r} \quad (1.35)$$

$E_{xc}(\rho \uparrow(\vec{r}), \rho \downarrow(\vec{r}))$  : L'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène.

### 1.6.2. L'Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

L'approximation LDA ou LSDA produit des résultats fiables et bien adaptés pour le calcul d'un système avec une densité électronique uniforme. Cependant, dans la réalité expérimentale, il est rare de trouver des solides ou des molécules sous la forme d'un gaz d'électrons homogène, c'est-à-dire avec une densité électronique présentant une variation spatiale. Ainsi, on observe une contradiction avec l'expérimentation. C'est dans ce contexte que le gradient de la densité d'électrons a été introduit, conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximations) [23], où l'énergie  $E_{xc}$  dépend de la densité électronique et de son gradient.

Cette approximation considère le terme d'échange-corrélation non seulement comme une fonction de la densité, mais également comme une fonction de la densité et de sa variation locale.

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison. L'énergie d'échange et de corrélation  $E_{xc}^{GGA}[\rho(r)]$  est en fonction de la densité d'électrons  $\rho(r)$  et également de son gradient. La fonctionnelle d'échange-corrélation  $E_{xc}^{GGA}[\rho(r)]$  est donnée par :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) E_{xc}^{GGA}(\rho(r), \nabla\rho(r)) d^3r \quad (1.36)$$

En pratique, les parties échange et corrélation sont traitées indépendamment. Leur formulation est purement mathématique, Parce qu'il existe de nombreuses façons d'inclure l'information du gradient de la densité électronique dans une fonctionnelle GGA, de nombreuses formes différentes de fonctionnelles GGA ont été suggérées[18,19]. Deux des fonctionnelles les plus populaires qui sont largement utilisées dans les calculs impliquant des solides sont la fonctionnelle Perdew-Wang (PW91)[14] et la fonctionnelle Perdew-Ernzerhof (PBE) [19]. Ce dernier a été largement appliqué en physique du solide[20]. Il surestime presque toujours les constantes de réseau des solides, les erreurs typiques s'élevant à 1% à 2%. Une série de fonctions GGA alternatives ont récemment été proposées pour surmonter ce problème[21,22]. L'une de ces fonctionnalités est le PBEsol [23] qui peut être considéré comme une version révisée de PBE spécifiquement adaptée aux solides. Il donne en effet des constantes de réseau

qui sont en excellent accord avec les expériences [24]. Pour cette raison, nous avons utilisé cette fonctionnalité dans cette thèse.

### 1.6.3. L'approximation du Potentiel de Becke et Johnson modifié mBJ

Les approximations LDA, GGA et ses dérivées donnent de bons résultats pour les propriétés de l'état fondamental. Concernant la structure électronique, elles ont présenté une bonne évaluation qualitative, mais elles ont échoué de présenter une détermination quantitative des propriétés de l'état excité. En effet, ces approches sous-estiment le gap de plusieurs semi-conducteurs et isolants. Pour remédier à ce problème, Une nouvelle version du potentiel d'échange, proposée pour la première fois par Becke et Johnson en 2006 [25], a été publiée en 2009, par Tran et Blaha [26], Il s'agit du potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code *AB-initio* Wien2k, sous la forme suivante :

$$U_{x\sigma}^{mbj}(\vec{r}) = cU_{x\sigma}^{mbj} + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(\vec{r})}{\rho_{\sigma}(\vec{r})}} \quad (1.37)$$

Où :

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

$t_{\sigma}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{\sigma=N} \nabla \psi_{i,\sigma}^*(\vec{r})$  : est la densité d'énergie cinétique.

$$U_{x\sigma}^{mbj}(\vec{r}) = -\frac{1}{b_{\sigma}(\vec{r})} \left( 1 - e^{-x_{\sigma}(\vec{r})} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(\vec{r}) e^{-x_{\sigma}(\vec{r})} \right) \quad (1.38)$$

$b_{\sigma}(\vec{r})$  : est le potentiel de Becke-Roussel (BR)[27] qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange. Le terme  $x_{\sigma}$  dans l'équation (2.46) a été déterminé à partir de  $\rho_{\sigma}(\vec{r})$ ,  $\nabla \rho_{\sigma}(\vec{r})$ ,  $\nabla^2 \rho_{\sigma}(\vec{r})$  et  $t_{\sigma}(\vec{r})$

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

$$b_{\sigma}(\vec{r}) \text{ est donné par la relation suivante : } b_{\sigma}(\vec{r}) = \left[ \frac{x_{\sigma}^3(\vec{r}) e^{-x_{\sigma}(\vec{r})}}{8\pi\rho_{\sigma}(\vec{r})} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (1.39)$$

Le paramètre  $c$  est donné par la formule : 
$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(\vec{r}')|}{\rho(\vec{r}')} d\vec{r}' \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.40)$$

Où  $V_{cell}$  est le volume cellulaire unitaire,  $\alpha$  et  $\beta$  sont deux paramètres libres dont les valeurs sont  $\alpha = -0.012$  et  $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$

Nous avons utilisé cette approximation avec succès dans ce travail de thèse. Car elle est très efficace pour le calcul des propriétés électroniques et optiques, et peut reproduire le gap d'énergie expérimentale.

**RÉFÉRENCES**

- [1] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys Rev* 1964;136:B864–71. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [2] Fok VA. Principles of quantum mechanics /2nd enlarged edition/. Moscow Izdatel Nauka 1976.
- [3] March NH. The Schrödinger Equation: Proceedings of the International Symposium ‘50 Years Schrödinger Equation in Vienna, 10–12 June 1976. *Phys Bull* 1978;29:430–430. <https://doi.org/10.1088/0031-9112/29/9/044>.
- [4] Born M, Heisenberg W. Zur Quantentheorie der Molekeln. In: Blum W, Rechenberg H, Dürr H-P, editors. Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1985, p. 216–46. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-61659-4\\_16](https://doi.org/10.1007/978-3-642-61659-4_16).
- [5] Becke AD. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *The J. Chem. Phys.* 1993;98:1372–7. <https://doi.org/10.1063/1.464304>.
- [6] Fock V. Nherungsmethode zur Lsung des quantenmechanischen Mehrkrper problems. *Z Physik* 1930;61:126–48. <https://doi.org/10.1007/BF01340294>.
- [7] Schwarz K, Ambrosch-Draxl C, Blaha P. Charge distribution and electric-field gradients in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>. *Phys Rev B* 1990;42:2051–61. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.2051>.
- [8] Kohn W, Sham LJ. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys Rev* 1965;140:A1133–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [9] Dederichs PH, Zeller R. Self-consistency iterations in electronic-structure calculations. *Phys Rev B* 1983;28:5462–72. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.5462>.
- [10] Holzwarth NAW, Matthews GE, Dunning RB, Tackett AR, Zeng Y. Comparison of the projector augmented-wave, pseudopotential, and linearized augmented-plane-wave formalisms for density-functional calculations of solids. *Phys Rev B* 1997;55:2005–17. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.2005>.
- [11] Cottenier S. Density Functional Theory and the Family of LAPW-methods: a step-by-step introduction. August 6, 2004
- [12] Taylor R. The electron–phonon interaction in simple metals. *Can J Phys* 1982;60:725–34. <https://doi.org/10.1139/p82-101>.
- [13] Ceperley D. M , B. J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys. Rev. Lett.* 45, 566-569 (1980).

- [14] Perdew JP, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys Rev B* 1992;45:13244–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>.
- [15] Perdew JP, Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys Rev B* 1981;23:5048–79. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048>.
- [16] Perdew JP, McMullen ER, Zunger A. Density-functional theory of the correlation energy in atoms and ions: A simple analytic model and a challenge. *Phys Rev A* 1981;23:2785–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.23.2785>.
- [17] Zupan A, Blaha P, Schwarz K, Perdew JP. Pressure-induced phase transitions in solid Si, SiO<sub>2</sub>, and Fe: Performance of local-spin-density and generalized-gradient-approximation density functionals. *Phys Rev B* 1998;58:11266–72. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.11266>.
- [18] Perdew JP, Yue W. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. *Phys Rev B* 1986;33:8800–2. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8800>.
- [19] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys Rev Lett* 1996;77:3865–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [20] Kohn W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Rev Mod Phys* 1999;71:1253–66. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.71.1253>.
- [21] Armiento R, Mattsson AE. Functional designed to include surface effects in self-consistent density functional theory. *Phys Rev B* 2005;72:085108. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.085108>.
- [22] Haas P, Tran F, Blaha P, Schwarz K. Construction of an optimal GGA functional for molecules and solids. *Phys Rev B* 2011;83:205117. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.205117>.
- [23] Perdew JP, Ruzsinszky A, Csonka GI, Vydrov OA, Scuseria GE, Constantin LA, et al. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Phys Rev Lett* 2008;100:136406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>.
- [24] He L, Liu F, Hautier G, Oliveira MJT, Marques MAL, Vila FD, et al. Accuracy of generalized gradient approximation functionals for density-functional perturbation theory calculations. *Phys Rev B* 2014;89:064305. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.064305>.
- [25] Becke AD, Johnson ER. A simple effective potential for exchange. *J Chem Phys* 2006;124:221101. <https://doi.org/10.1063/1.2213970>.

[26] Tran F, Blaha P. Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential. *Phys Rev Lett* 2009;102:226401.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401>.

[27] Becke AD. Basis-set-free density-functional quantum chemistry. *Int J Quantum Chem* 2009;36:599–609. <https://doi.org/10.1002/qua.560360862>.

## CHAPITRE 2

### ***LES MÉTHODES PP-PW ET FP-LAPW***

Dans ce chapitre, notre attention est exclusivement dirigée vers la description et la présentation des principes fondamentaux des deux méthodes de premiers principes que nous avons utilisées et implémentées dans notre code de calcul pour mener à bien ce travail. Il s'agit, d'une part, de la méthode des pseudopotentiels – ondes planes (PP-PW : pseudopotential plane wave) implémentée dans le code CASTEP [1], et d'autre part, de la méthode du potentiel complet – onde plane augmentée et linéarisée (FP-LAPW : *Full-potential linearized augmented plane wave*) implémentée dans le code Wienk [2].

## 2.1. Méthode des pseudopotentiels ondes planes

L'approche du pseudo-potential (PP) repose sur une description quantique des interactions électroniques dans le cadre de la DFT. Elle implique le couplage d'ondes planes avec des pseudo-potentiels, utilisant une technique de transformée de Fourier. Cette méthode, réputée pour son extrême précision tout en restant raisonnablement rapide.

Dans les approches utilisant des pseudo-potentiels (PP), une fois que la caractérisation des interactions électroniques est terminée, il devient réalisable de calculer les forces qui influent sur les atomes à l'intérieur de la maille. Ceci permet de déduire l'état fondamental du système. Divers codes ont été développés dans ce cadre, parmi lesquels VASP [3], SIESTA [4], ABINIT [5], et le code CASTEP [6], choisi pour une partie de cette étude.

L'idée, d'abord avancée par Fermi en 1934 [7], vise à simplifier les calculs de la structure électronique en éliminant les états du cœur qui présentent d'importantes oscillations, ce problème est contourné en réduisant la dimension de la base d'ondes planes requise, ce qui permet de se concentrer explicitement sur les électrons de valence. Ces électrons de valence jouent un rôle prépondérant dans la détermination des propriétés physico-chimiques du système.

Dans le cadre de l'approche du pseudopotential, remplacer le système atomique, constitué du noyau et des électrons, par un équivalent comprenant le noyau nu, les électrons de cœur et les électrons de valence, conduit à la formation du cœur ionique et des électrons de valence. Selon cette approche, les électrons de valence interagissent avec le potentiel créé par le noyau et les électrons de cœur, sans être affectés par la configuration électronique environnante (ce qu'on appelle l'approximation du cœur gelé). L'utilisation d'un pseudo-potential, qui est une version atténuée du potentiel de Coulomb résultant des interactions entre les électrons et les noyaux, provoque un écrantage du noyau par les électrons de cœur. Cette substitution permet une

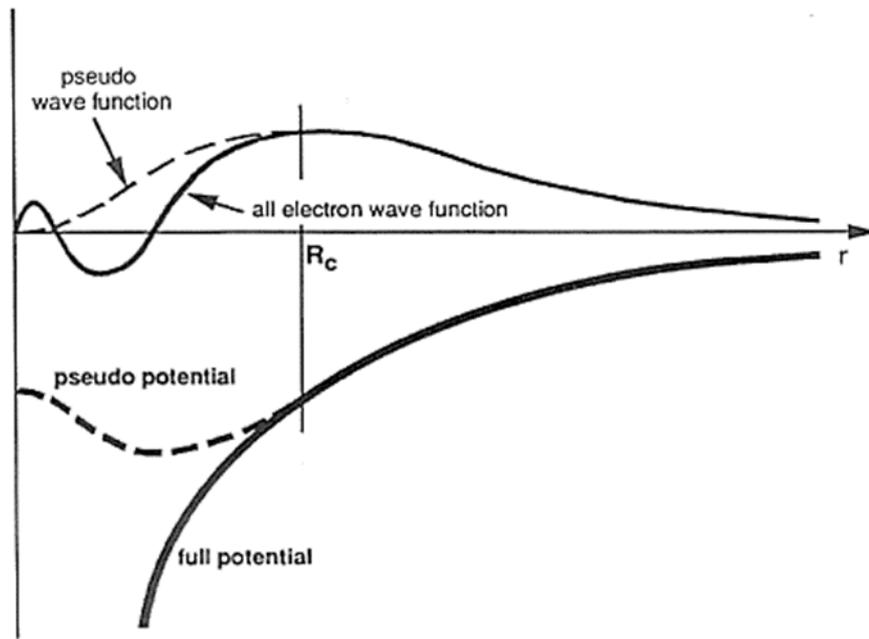
réduction significative du volume de calcul requis, ce qui est particulièrement crucial pour les systèmes contenant des atomes lourds. En effet, les calculs impliquant tous les électrons deviennent de plus en plus coûteux en termes de temps et de ressources machine.

Dans la pratique Le potentiel ionique,  $V_{e-n}(r)$  provenant des noyaux et des électrons du cœur est remplacé par un pseudo potentiel,  $V_{pp}(r)$  qui agit sur un ensemble de pseudo fonctions d'onde pseudo  $\psi_{pseudo}$  qui remplacent les vraies fonctions d'ondes  $\psi_{vrai}$ . Au-delà de la région du cœur, le pseudopotentiel se réduit au potentiel ionique, de façon à ce que la pseudo-fonction d'onde soit égale à la vraie fonction d'onde, ce qui s'écrit par la condition: pour  $\|r\| > r_c$ ,  $V_{pp}(r) = V_{e-n}$  et  $\psi_{pseudo} = \psi_{vrai}$ .

Cette condition conduit à l'élimination des états de cœur et à l'orthogonalisation dans les fonctions d'ondes de valence.

Dans la région autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, le pseudo potentiel doit être le plus doux possible, signifiant qu'il doit permettre de représenter la pseudo-fonction d'onde en utilisant le plus petit nombre d'ondes planes possible. Cela permet de réduire de manière significative le volume des calculs à effectuer, ce qui devient particulièrement crucial lorsque le système étudié comprend des atomes lourds. En effet, les calculs impliquant tous les électrons deviennent de plus en plus coûteux, que ce soit en termes de temps ou de ressources

La figure 2.1 illustre de manière schématique le remplacement d'une fonction d'onde exacte  $\psi_{tous\ électrons}$  et du potentiel associé par une pseudo-fonction d'onde  $\psi_{pseudo}$  et un pseudopotentiel



**Figure 2.1** : Schématisation illustrative des potentiels tout-électron (lignes continues) et pseudo-électron (lignes discontinues), ainsi que de leurs fonctions d'onde correspondantes [8].

La procédure de création des pseudo-potentiels n'est pas uniforme, ce qui a conduit au développement de diverses catégories, telles que les pseudo-potentiels à norme conservée, proposés par Hamann et al. [9], et les pseudo-potentiels ultra-soft, introduits par Vanderbilt [10]. Ces derniers sont parfois désignés sous le nom de 'Pseudo-potentiels de Vanderbilt', chacun présentant des avantages et des inconvénients particuliers.

### 2.1.1 Les pseudopotentiels à norme conservée

Le principe de "norme conservée" joue un rôle crucial dans l'évolution des pseudo-potentiels *ab initio*, simplifiant ainsi leur utilisation tout en améliorant leur précision et leur transférabilité. En pratique, cela signifie qu'un pseudo-potentiel créé pour une configuration atomique donnée est capable de reproduire fidèlement d'autres configurations. Cette propriété est particulièrement importante dans le domaine des calculs sur les états solides. Pour réaliser cet objectif, le concept de conservation de la norme, étudié dans les années 1970 et développé par Hamann, Schlüter et Chiang [9]. Ce pseudopotentiel est construit de manière à obtenir des énergies propres identiques à celles obtenues avec un calcul incluant tous les électrons.

Cette approche a été motivée par les objectifs suivants :

- Le pseudo potentiel de norme conservée doit être plus doux, impliquant l'utilisation du plus petit nombre d'ondes planes possible pour représenter la pseudo-fonction d'onde.
- Il doit également démontrer une grande transférabilité, ce qui implique que le pseudo potentiel généré pour une configuration atomique spécifique doit être capable de reproduire de manière précise d'autres configurations, où le potentiel cristallin diffère inévitablement de celui d'un atome isolé.
- La densité de charge construite en utilisant la pseudo-fonction doit fidèlement reproduire la densité de charge de valence construite à partir de la fonction d'onde réelle.

Afin d'obtenir un pseudo-potential à norme conservée optimal, la pseudo-fonction d'onde doit respecter une liste de critères précis [9] :

- Les énergies propres obtenues par un calcul tout-électron (AE ; all-électron) et les pseudo-énergies sont identiques pour une configuration atomique de référence.
- Les pseudo-fonctions d'onde de valence et les fonctions d'onde réelles de valence tout électron sont indiscernables au-delà d'un rayon de cœur  $r_c$  choisi arbitrairement
- L'intégration de 0 à  $r_c$  pour chaque fonction d'onde est équivalente (respect de la condition de conservation de la norme).
- Les dérivées logarithmiques de la fonction d'onde de type tout électron (AE ; All-Electron) et de la pseudo-fonction d'onde, ainsi que leur première dérivée par rapport à l'énergie, sont égales pour toutes les valeurs de  $r$  supérieures ou égales à  $r_c$ .

### 2.1.2. Pseudo-potentiels ultra-doux (US-PP)

En ce qui concerne les métaux de transition, en particulier les semi-conducteurs (le contexte de nos calculs), le nombre d'ondes planes nécessaire pour décrire les électrons peut devenir considérablement élevé lors de l'utilisation de pseudo-potentiels à norme conservée. Dans de tels cas, le rayon de coupure  $r_c$  doit demeurer relativement bas. Malgré plusieurs tentatives visant à réduire l'énergie de coupure [11,12], il n'a pas été possible jusqu'à présent de permettre la simulation de systèmes étendus.

En 1990, David Vanderbilt [10] propose une nouvelle approche dans laquelle les pseudopotentiels sont définis par des pseudo-fonctions d'onde lisses dans les régions du cœur

[13]. Ces pseudopotentiels, appelés pseudopotentiels ultra-doux (Ultra-Soft Pseudopotentials; USPP), offrent plusieurs avantages majeurs, que l'on peut résumer par les points suivants :

- En abaissant significativement l'énergie de coupure requise pour décrire des orbitales localisées, cette approche permet l'utilisation d'un rayon de coupure plus étendu par rapport aux pseudo-potentiels à norme conservée.
- Les potentiels ultra-doux (US-PP) se distinguent par leur caractère nettement plus souple par rapport aux potentiels à norme conservée, ce qui se traduit par une transférabilité et une précision considérablement supérieure par rapport à d'autres pseudo-potentiels [10].
- Les potentiels ultra-doux (US-PP) ont généralement la caractéristique de considérer les états peu profonds du cœur comme des valences, renforçant ainsi la précision et la transférabilité élevées de ces potentiels [1].

## 2.2. Méthode du potentiel complet - ondes planes augmentées linéarisées

La résolution des équations de Kohn-Sham demeure une tâche complexe en raison des défis posés par les fonctionnelles d'échange et de corrélation. Bien que diverses approches telles que LDA et GGA soient couramment utilisées, ces méthodes restent souvent relativement approximatives.

Différentes approches ab initio ont été développées pour résoudre les équations de Kohn-Sham et calculer la structure de bande électronique d'un matériau. Parmi celles-ci, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (APW) [14,15] a été largement utilisée. Cette méthode (APW) a été étendue à d'autres techniques de linéarisation telles que LAPW [16] et LMTO [17].

L'approche des ondes planes augmentées (APW), initialement proposée par Slater et développée ultérieurement par Andersen [16], a été progressivement améliorée et transformée en une nouvelle méthode linéaire connue sous le nom de LAPW par Takeda et Kubler [18]. Ceci a conduit à l'apparition de la méthode FP-LAPW [19,20], qui est catégorisée parmi les méthodes tout-électrons. Cette méthode permet de résoudre les équations de Kohn-Sham tout en conservant le potentiel total et en traitant tous les électrons.

Dans la suite, nous présentons une description de la méthode des ondes planes augmentées (APW) et mettons en avant les modifications apportées à cette méthode pour le développement des dérivées, comme dans le cas de LAPW (Linearised Augmented Plane Wave).

### 2.2.1. La méthode des ondes plane augmentées APW

La méthode des Ondes Planes Augmentées (APW), développée par Slater en 1937 [14,15], a été initialement conçue pour surmonter les limitations de la méthode cellulaire. Elle a également été employée pour résoudre les équations monoelectroniques de Kohn et Sham dans le cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Cependant, elle a été confrontée à des difficultés pour satisfaire la condition des limites périodiques pour tous les points sur la frontière de la cellule unitaire [21].

L'idée fondamentale à la base de la méthode APW repose sur le concept selon lequel, à une certaine distance des noyaux, les électrons éloignés du noyau peuvent être considérés comme libres, permettant ainsi de décrire leur comportement à l'aide d'ondes planes. La méthode APW est élaborée en prenant en considération les observations de Slater, comme indiqué [18] :

- (i) À proximité des noyaux, à la fois le potentiel et les fonctions d'onde présentent une similitude avec ceux d'un atome, variant de manière significative mais selon une symétrie sphérique.
- (ii) Entre les atomes, tant le potentiel que les fonctions d'onde sont plus réguliers et lisses.

Par conséquent, l'espace peut être subdivisé en deux régions distinctes :

- (i) La région des sphères ( $S_\alpha$ ) (appelée « la région des sphères muffin-tin»). La sphère muffin-tin ( $S_\alpha$ ) de rayon  $R_\alpha$  est centrée sur l'atome  $\alpha$  (chaque atome  $\alpha$  est entouré par une sphère  $S_\alpha$ ). Les sphères sont aussi grandes que possible mais sans chevauchement
- (ii) L'espace restant en dehors des sphères muffin-tin est appelé la région interstitielle (voir figure 2.2).

Dans ces régions, deux catégories appropriées de bases sont utilisées :

- (i) Les électrons se comportent presque comme s'ils étaient dans un atome libre, et ils peuvent donc être décrits de manière plus efficace par des fonctions pseudo-atomiques (région I).
- (ii) Des ondes planes sont utilisées pour la région interstitielle (région II).

En termes de base, l'expression de la fonction d'onde électronique est la suivante :

$$\psi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} & \text{pour } r > R_{\alpha} & (i.e. \vec{r} \in II) \\ \sum_{l,m} A_{lm}^{\alpha} u_l^{\alpha}(r, E) Y_{lm}(\hat{r}) & \text{pour } r < R_{\alpha} & (i.e. \vec{r} \in I) \end{cases} \quad (2.1)$$

Ou :

$\psi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E)$  : La fonction d'onde.

$\Omega$  : Le volume de la cellule unitaire de simulation.

$u_l^{\alpha}(r, E)$  : La fonction radiale.

$Y_{lm}(\hat{r})$  : L'harmonique sphérique

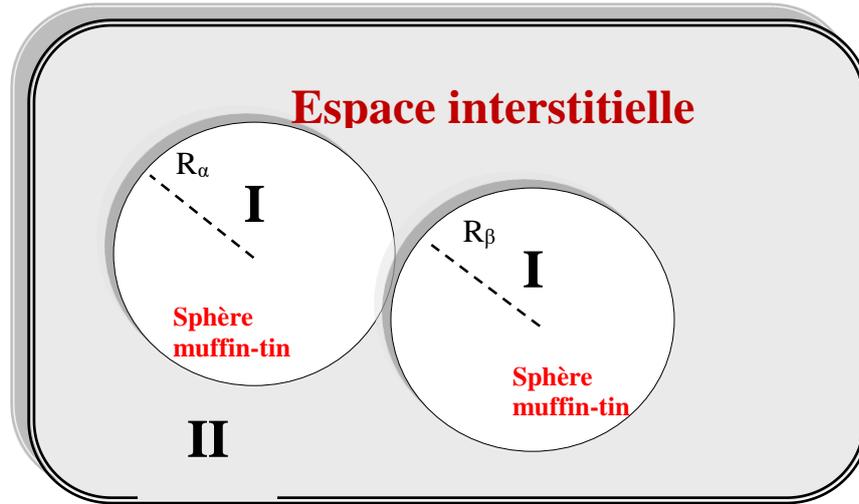
$A_{lm}^{\alpha}$  : Les coefficients du développement en ondes planes et en harmonique sphérique.

$\vec{k}$  : Le vecteur d'onde dans la première zone irréductible de Brillouin (ZB).

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

$\vec{r}$  : Les positions à l'intérieur des sphères  $\alpha$  et  $\beta$ .

$R_{\alpha}, R_{\beta}$  : Les sphères Muffin tin  $\alpha$  et  $\beta$ .



**Figure 2.2** : Division de l'espace selon la méthode APW : I - Zone « Muffin-Tin », II - Zone interstitielle pour le cas d'une maille contenant deux atomes.

La fonction  $u_l^\alpha(r; E)$  constitue une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale dans le cas d'un atome libre  $\alpha$ , formulée comme suit [18] :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V^\alpha(r) - E_l \right\} r u_l^\alpha(r, E) = 0 \quad (2.2)$$

$V^\alpha(r)$  représente le potentiel dans la sphère muffin-Tin et  $E_l$  est l'énergie de linéarisation

Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tous les états propres du cœur [16]. Cette orthogonalité s'atténue aux limites de la sphère, comme on peut le constater à partir de l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 r u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 r u_2}{dr^2} \quad (2.3)$$

Où  $u_1$  et  $u_2$  représentent des solutions radiales associées aux énergies  $E_1$  et  $E_2$ .

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

- (i) Les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.
- (ii) Les fonctions radiales sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique lorsque  $E_l$  est égal à une valeur propre.

On peut remarquer que cette approximation donne des résultats satisfaisants, surtout pour les structures cubiques à faces centrées, mais devient de moins en moins adéquate avec la diminution de la symétrie d'un matériau.

Pour garantir la continuité de la fonction  $\psi_{\vec{k}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E)$ , une condition de contrainte doit être appliquée. Cela implique que l'expression des coefficients  $A_{lm}^{\alpha}$  doit être développée en fonction des coefficients  $C_{\vec{K}}$  des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Après quelques calculs algébriques, le résultat obtenu pour  $A_{lm}^{\alpha}$  est le suivant :[18,22] :

$$A_{lm}^{\alpha} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} u_l^{\alpha}(R_{\alpha})} \sum_{\vec{K}} C_{\vec{K}} j_l \left( |\vec{k} + \vec{K}| R_{\alpha} \right) Y_{lm}^* \left( \vec{k} + \vec{K} \right) \quad (2.4)$$

Là où les  $j_l$  représentent les fonctions sphériques de Bessel, et le facteur  $4\pi$  provient de la surface des sphères Muffin-Tin.[23].

La méthode APW ainsi élaborée présente certaines difficultés de calcul, en particulier celles liées au problème de l'asymptote. Cela est dû au fait que les coefficients  $A_{lm}^{\alpha}$  donnés par l'équation (2.4) contiennent le terme  $u_l^{\alpha}(R_{\alpha})$ . Il est donc possible de trouver des valeurs d'énergie pour lesquelles le terme  $u_l^{\alpha}(R_{\alpha})$  s'annule au bord de la sphère, pour certaines valeurs des paramètres d'énergie  $E_l$ . C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. En conséquence, les ondes planes et les fonctions radiales deviennent découplées à ces énergies spécifiques. Les calculs deviennent plus complexes lorsque les bandes apparaissent près de l'asymptote.

Pour résoudre ce problème, diverses modifications ont été apportées à la méthode APW, notamment celles proposées par Andersen [16]. La modification implique la représentation de la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales et de leurs dérivées par rapport à l'énergie, conduisant ainsi à la création de la méthode LAPW. La puissance et la précision de cette méthode ont été largement démontrées à travers une série de calculs de surfaces et de structures électroniques [21].

### 2.2.2. Méthode des ondes planes augmentées et linéarisées

La méthode LAPW représente l'une des approches les plus précises pour prédire les propriétés physiques des solides cristallins. Cette méthode repose sur une description du potentiel Muffin-tin, une amélioration de la méthode APW développée par Andersen [16]. L'amélioration du formalisme par rapport à la méthode APW réside dans le fait que les fonctions de base à l'intérieur de la sphère "Muffin-tin" sont des combinaisons linéaires de fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques  $u_l(r)Y_{lm}(\hat{r})$ , ainsi que de leurs dérivées  $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(\hat{r})$  par rapport à l'énergie.

Les fonctions  $u_l(r)Y_{lm}(\hat{r})$  sont définies de la même manière que dans la méthode APW, et la fonction  $\dot{u}_l(r)Y_{lm}(\hat{r})$  doit obéir à la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = r \dot{u}_l(r) \quad (2.5)$$

Dans un traitement non-relativiste, les fonctions radiales  $u_l$  et  $\dot{u}_l$  assurent la continuité avec les ondes planes à la surface de la sphère MT.

En termes de base, les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW et sont exprimées comme suit :

$$\psi_{\vec{k}}^{\vec{r}}(r, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} e^{i(\vec{k} + \vec{k})\vec{r}} & r > R_{\alpha} \quad \left( i.e. \vec{r} \in II \right) \\ \sum [A_{lm}^{\alpha} u_l(r) + B_{lm}^{\alpha} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \quad \left( i.e. \vec{r} \in I \right) \end{cases} \quad (2.6)$$

Où : Les coefficients  $B_{lm}$  représentent les coefficients de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie,  $\dot{u}_l$  similaires en nature aux coefficients  $A_{lm}^{\alpha}$ . Ils sont déterminés de manière à satisfaire la condition de continuité entre les zones (I) et (II).

Dans la méthode LAPW, on utilise toujours des ondes planes dans la région interstitielle, similairement à la méthode APW. Toutefois, à l'intérieur de la sphère, on fait appel à des ondes planes linéairement augmentées (LAPW), qui permettent une plus grande liberté variationnelle que les ondes planes augmentées (APW) dans la méthode APW.

Malgré cette flexibilité accrue, cette approche conduit à une perte de précision par rapport à la méthode APW, qui bénéficie de fonctions d'onde plus précises. La méthode FP-LAPW présente

une erreur d'ordre  $(E - E_l)^2$  sur les fonctions d'onde et une autre erreur d'ordre  $(E - E_l)^4$  sur la bande d'énergie.

La méthode LAPW adresse les problèmes rencontrés dans la méthode APW et constitue une base solide présentant quelques avantages par rapport à la méthode APW :

- Dans la méthode LAPW, l'énergie des bandes aux points  $k$  est déterminée par une diagonalisation simple, tandis que dans la méthode APW, l'énergie est calculée pour chaque bande individuellement.
- Le problème de l'asymptote dans la méthode LAPW est résolu par l'introduction de la dérivée de la fonction radiale par rapport à l'énergie, ce qui garantit la non-découplage des ondes planes avec les fonctions radiales.
- La base de la méthode LAPW est plus flexible que celle de la méthode APW en raison d'une plus grande liberté variationnelle.
- Dans la méthode LAPW, le temps de calcul est significativement réduit, ce qui permet d'atteindre rapidement la convergence.

### 2.3 Code de CASTEP

CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package Software) [1] est un logiciel qui applique la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) pour modéliser les propriétés des solides, capable de prédire diverses caractéristiques telles que les constantes élastiques, les propriétés structurales, les structures de bande, la densité d'états, les densités de charge et les propriétés optiques.

Initialement développé en 1988 par Payne et al [8], le programme a été réécrit en Fortran 90 par les membres du groupe de développement du CASTEP et est commercialisé par Accelrys. Ce logiciel intègre la mécanique quantique, la mécanique moléculaire, la modélisation et la simulation en tant qu'instrument d'analyse, avec des corrélations statistiques, le tout dans un environnement de modélisation convivial. Les calculs s'appuient sur l'utilisation de la technique pseudo-potentielle et d'ondes planes (PP-PW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Cela permet d'effectuer des calculs ab initio de la mécanique quantique explorant les propriétés des cristaux et des surfaces dans des matériaux tels que les semi-conducteurs, les céramiques, les métaux, les minéraux et les zéolithes.

La méthode des pseudo-potentiels et d'ondes planes (PP-PW) est utilisée par CASTEP pour résoudre l'équation de Kohn-Sham, en utilisant l'approximation de densité locale (LDA ; Local Density Approximation) [25] et l'approximation généralisée de gradient (GGA ; Generalized Gradient Approximation) [26-27-28] pour décrire la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation. Ce code permet de simuler l'énergie totale en utilisant une intégration spéciale des k-points dans la première zone de Brillouin, avec une base d'ondes planes pour l'expansion des fonctions d'ondes.

La fonction d'optimisation de la géométrie dans CASTEP permet de raffiner la structure d'une entité pour obtenir un polymorphe stable. Cela s'accomplit à travers un processus itératif où les coordonnées des atomes et les paramètres de la cellule sont ajustés de manière à minimiser l'énergie globale de la structure.

#### 2.4. Le code de calcul Wien2k

Le code de simulation Wien a été élaboré à l'Institut de Chimie des Matériaux de l'Université Technique de Vienne et publié par Blaha P et al [2]. Au fil des années, ce code a fait l'objet de révisions constantes et de plusieurs mises à jour. Différentes versions du code original de Wien ont été développées, chacune correspondant à l'année de sa publication.

Le package Wien2k est écrit en FORTRAN90 et est compatible avec le système d'exploitation UNIX, avec une utilisation spécifique sur le système LINUX, qui représente la version d'UNIX adaptée aux ordinateurs personnels dotés de microprocesseurs Intel. Il se compose de plusieurs programmes indépendants qui effectuent des calculs de structure électronique dans les solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

Ce code permet le calcul de diverses propriétés des matériaux, parmi lesquelles :

- Les bandes d'énergie, la densité des états et la surface de Fermi.
- La densité d'électrons, la densité de spins et les facteurs de structure aux rayons X.
- L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre et les optimisations de structure.
- Les gradients de champ électrique, les décalages isomériques, les champs hyperfins.
- La polarisation des spins (structures ferro-, antiferromagnétiques ou autres) et le couplage spin-orbite.

- Les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X.
- Les propriétés optiques.

L'enchaînement et l'application des divers programmes de Wien2k sont présentés de manière graphique dans le schéma suivant (figure 3-3).

Le processus de calcul peut être synthétisé en trois phases distinctes :

### 1. Initialisation de calcul

La première phase du calcul est l'initialisation, au cours de laquelle on exécute une série de petits programmes auxiliaires pour générer des entrées nécessaires aux programmes principaux. On démarre dans un sous-répertoire spécifique correspondant à notre cas d'étude pour définir la structure dans `cas.struct`. L'initialisation peut être effectuée en utilisant la commande de ligne `init_lapw`, qui exécute la suite de sous-programmes suivants :

1. NN : Ce programme fournit les distances entre les voisins les plus proches, contribuant ainsi à déterminer le rayon atomique de la sphère.
2. LSTART : Une version modifiée du code LSDA de Desclaux, elle est utilisée pour générer le potentiel atomique tronqué avec le rayon "Muffin-tin".
3. SYMMETRY : Ce programme génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion  $l_m$  pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.
4. KGEN : Il produit une maille  $k$  dans la zone de Brillouin.
5. DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF en superposant les densités atomiques générées dans LSTART

### 2. Calcul auto-cohérent (SCF)

La deuxième étape du processus est le calcul SCF, qui se compose de sous-programmes opérant de manière cyclique (voir Figure 2.3).

Les sous-programmes utilisés sont les suivants :

#### LAPW0 (POTENTIELS)

LAPW0 est un sous-programme qui calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb  $V_C$  et du potentiel d'échange et corrélation  $V_{xc}$  ; il utilise la densité d'électrons totale comme input. LAPW0 divise l'espace en une sphère MT (muffin-tin) et une région interstitielle, et calcule le potentiel d'échange et corrélation numériquement sur une grille [29]

### LAPW1 (BANDES)

LAPW1 (BANDES) est un sous-programme qui trouve l'Hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres (ces sorties sont enregistrées dans le fichier *cas.vector*) par une méthode de diagonalisation ; cette dernière consomme la plus grande partie du temps de calcul.

### LAPW2 (RHO)

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

### LCORE

LCORE calcule les états du coeur de la partie sphérique du potentiel.

### MIXER

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

## 3. Détermination des propriétés

Une fois que le calcul auto-cohérent est terminé, les propriétés de l'état fondamental telles que la densité de charges, la structure de bandes, les propriétés optiques, etc., sont alors évaluées.

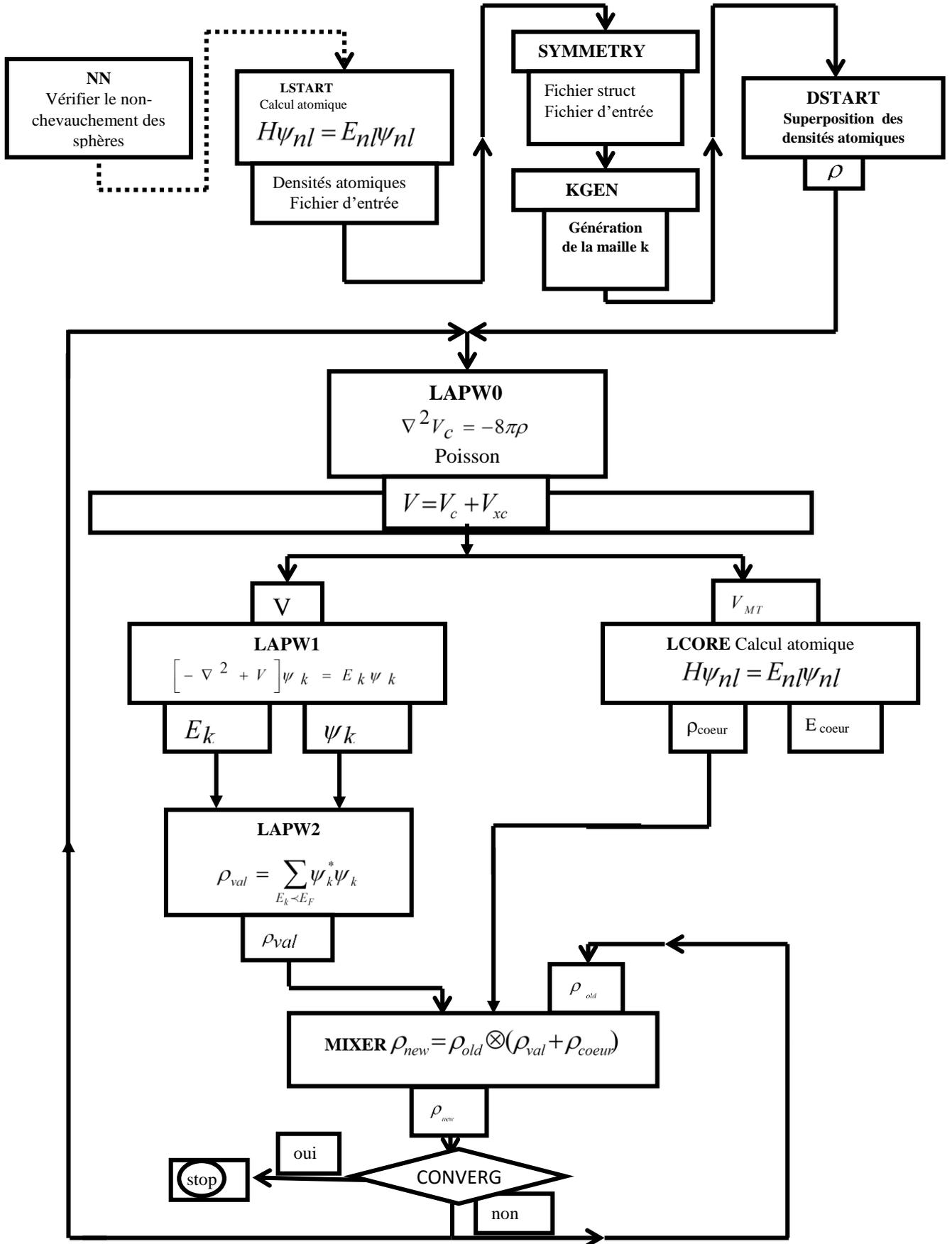


Figure 2.3 : Organigramme du code wien2K.

**RÉFÉRENCES**

- [1] Segall MD, Lindan PJD, Probert MJ, Pickard CJ, Hasnip PJ, Clark SJ, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *J Phys: Condens Matter* 2002;14:2717–44. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/301>.
- [2] Blaha P, Schwarz K, Madsen GKH, Kvasnicka D, Luitz J, Laskowski R et al. WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Techn. Universitat, 2019. 287 p.
- [3] Maniopoulou A, Davidson ERM, Grau-Crespo R, Walsh A, Bush IJ, Catlow CRA, et al. Introducing k-point parallelism into VASP. *Computer Physics Communications* 2012;183:1696–701. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2012.03.009>.
- [4] Sánchez-Portal D, Ordejón P, Canadell E. Computing the Properties of Materials from First Principles with SIESTA. *Principles and Applications of Density Functional Theory in Inorganic Chemistry II*, vol. 113, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2004, p. 103–70. <https://doi.org/10.1007/b97943>.
- [5] Gonze X. A brief introduction to the ABINIT software package. *Zeitschrift Für Kristallographie - Crystalline Materials* 2005;220:558–62. <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.558.65066>.
- [6] Segall MD, Lindan PJD, Probert MJ, Pickard CJ, Hasnip PJ, Clark SJ, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *J Phys: Condens Matter* 2002;14:2717–44. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/301>.
- [7] Fermi E. Sopra lo Spostamento per Pressione delle Righe Elevate delle Serie Spettrali. *Nuovo Cim* 1934;11:157–66. <https://doi.org/10.1007/BF02959829>.
- [8] Payne MC, Teter MP, Allan DC, Arias TA, Joannopoulos JD. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev Mod Phys* 1992;64:1045–97. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.64.1045>.
- [9] Hamann DR, Schlüter M, Chiang C. Norm-Conserving Pseudopotentials. *Phys Rev Lett* 1979;43:1494–7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.1494>.
- [10] Vanderbilt D. Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials. *Phys Rev B* 1985;32:8412–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.32.8412>.

- [11] Kerker GP. Non-singular atomic pseudopotentials for solid state applications. *J Phys C: Solid State Phys* 1980;13:L189–94. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/13/9/004>.
- [12] Rappe AM, Rabe KM, Kaxiras E, Joannopoulos JD. Optimized pseudopotentials. *Phys Rev B* 1990;41:1227–30. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.1227>.
- [13] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys Rev B* 1990;41:7892–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>.
- [14] Slater JC. Wave Functions in a Periodic Potential. *Phys Rev* 1937;51:846–51. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.51.846>.
- [15] Slater JC. An Augmented Plane Wave Method for the Periodic Potential Problem. *Phys Rev* 1953;92:603–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.92.603>.
- [16] Andersen OK. Linear methods in band theory. *Phys Rev B* 1975;12:3060–83. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.12.3060>.
- [17] Smrčka L. Linearized augmented plane wave method utilizing the quadratic energy expansion of radial wave functions. *Czech J Phys* 1984;34:694–704. <https://doi.org/10.1007/BF01589865>.
- [18] Takeda T, Kubler J. Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations. *J Phys F: Met Phys* 1979;9:661–72. <https://doi.org/10.1088/0305-4608/9/4/013>.
- [19] Singh DJ, Nordström L. Planewaves, pseudopotentials, and the LAPW method. 2nd ed. New York, NY: Springer; 2006.
- [20] Schwarz K, Blaha P, Trickey SB. Electronic structure of solids with WIEN2k. *Molecular Physics* 2010;108:3147–66. <https://doi.org/10.1080/00268976.2010.506451>.
- [21] Clark TD, Kliewer KL. Augmented plane wave calculation of the electronic energy bands of NaCl. *Physics Letters A* 1968;27:167–8. [https://doi.org/10.1016/0375-9601\(68\)91186-9](https://doi.org/10.1016/0375-9601(68)91186-9).
- [22] Y. Mokrousov, Ab initio All-electron Full-potential Linearized Augmented Plane-wave Method for One-dimensional Systems, Master of Science, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen (Germany), (2005). n.d.

- [23] Sjöstedt E, Nordström L, Singh DJ. An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method, *Solid State Commun*, 2000;114:1520. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(99\)00577-3](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(99)00577-3).
- [24] E. Wimmer, A.J. Freeman, H. Krakauer, and M. Weinert, “Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O<sub>2</sub> molecule”, *Phys. Rev. B* 24, 864 (1981).
- [25] Ceperley DM, Alder BJ. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Phys Rev Lett* 1980;45:566–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>.
- [26] Perdew JP, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys Rev B* 1992;45:13244–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>
- [27] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys Rev Lett* 1996;77:3865–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [28] Perdew JP, Chevary JA, Vosko SH, Jackson KA, Pederson MR, Singh DJ, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys Rev B* 1992;46:6671–87. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6671>.
- [29] Tran F, Laskowski R, Blaha P, Schwarz K. Performance on molecules, surfaces, and solids of the Wu-Cohen GGA exchange-correlation energy functional. *Phys Rev B* 2007;75:115131. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.115131>.

## CHAPITRE 3

# RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans ce chapitre, nous exposons les résultats relatifs aux propriétés physiques du composé en couches BaFZnP. Nous nous penchons particulièrement sur ses caractéristiques structurelles, élastiques, électroniques, optiques et thermoélectriques.

Notre démarche a débuté par l'analyse des propriétés structurelles, suivie de l'examen des propriétés d'élasticité, les propriétés électroniques, les propriétés optiques, et enfin les propriétés thermoélectriques.

### 3.1 Détails des calculs

Les calculs des premiers principes, basés sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), ont été effectués en utilisant deux approches complémentaires: la méthode des pseudopotentiels couplée aux ondes planes (PP-PW ; Pseudopotential Plane Wave) telle qu'incorporée dans le code CASTEP [1], et la méthode d'ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW; Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) telle qu'implémentée dans le package Wien 2k [2].

Pour calculer les paramètres structurels et les constantes élastiques monocristallines via l'approche PP-PW, le potentiel d'échange et de corrélation (XC) a été décrit en utilisant la version GGA-PBEsol [3] de l'approximation du gradient généralisé (GGA) [3]. Cette approximation a été spécialement développée pour améliorer la description de l'interaction exchange-corrélation (XC) dans les solides. L'utilisation des pseudopotentiels ultra-doux de Vanderbilt [4] a permis une réduction significative de la taille de la base d'ondes planes par rapport au potentiel de type norme-conservée [5].

Dans nos calculs, les états électroniques suivants ont été traités comme des états de valence : Ba ( $5s^25p^66s^2$ ), Zn ( $3d^{10}4s^2$ ), P ( $3s^23p^3$ ), F ( $2s^22p^5$ ). Deux paramètres cruciaux dans un calcul via la méthode PP-PW dans le cadre de la théorie de la densité fonctionnelle pour un matériau donné sont la taille de la base d'ondes planes déterminée par le choix de l'énergie de coupure ( $E_{\text{cut}}$ ) et la qualité de l'échantillonnage de la zone de Brillouin déterminée par le choix du nombre de points  $k$  dans la première zone de Brillouin du réseau réciproque.

Les tests de convergences que nous avons effectués nous ont conduits à choisir une base d'onde plane définie avec une énergie cinétique de coupure de 400 eV et un maillage Monkhorst-pack [6] de  $12 \times 12 \times 5$  k-points pour échantillonner la première zone de Brillouin (BZ) ont été utilisés

Les critères de convergence appliqués dans ce contexte sont les suivants :

- Tolérance par rapport à l'énergie :  $10^{-6}$  eV/atome.
- Tolérance par rapport aux forces maximales : 0.1 eV/Å.
- Tolérance par rapport au stress maximal : 0.02 GPa.

Les constantes de rigidité élastique du système BaFZnP ont été déterminées en utilisant la méthode contrainte-déformation, conformément à la loi de Hooke [7] (Appendice A). L'approche contrainte-déformation mise en œuvre dans le code CASTEP repose sur la formulation d'un ensemble d'équations linéaires pour différentes déformations de la cellule unitaire. Les modules élastiques polycristallins ont ensuite été dérivés des constantes élastiques monocristallines en utilisant l'approche de Voigt-Reuss-Hill [8,9].

Dans notre étude, les propriétés électroniques et optiques du composé BaFZnP sont évaluées en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées à potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [10,11] telle qu'implémentée dans le code de calcul Wien2K [2]. La méthode FP-LAPW divise la cellule unitaire du cristal en deux zones. La zone des sphères de muffin-tin, (MT) qui entourent chaque atome. La deuxième zone c'est l'espace interstitiel entre les sphères muffin-tin.

Les rayons des sphères muffin-tin sont choisis aussi grands que possible sans chevauchement et de telle sorte qu'elles inclussent tous les électrons de cœur.

Les fonctions de base, les densités électroniques et les potentiels sont développés de manière distincte dans ces deux régions. À l'intérieur des sphères muffin-tin, ils sont développés en une combinaison d'harmoniques sphériques jusqu'au moment angulaire  $l_{max} = 10$ , et en séries de Fourier dans la région interstitielle avec un paramètre de coupure  $R_{MT}^{min} K_{max} = 8$ , où  $R_{MT}^{min}$  est le plus petit rayon muffin-tin et  $K_{max}$  est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement d'ondes planes des fonctions propres. Le rayon muffin-tin choisi est de 2,32 Bohr pour Ba, 2,5 Bohr pour Zn, 1,96 Bohr pour P et 2,39 Bohr pour F.

Pour caractériser la structure électronique et les propriétés associées, en plus de la fonction GGA-PBEsol, le potentiel TB-mBJ [12] est employé pour modéliser le potentiel d'échange-corrélation. Ce potentiel TB-mBJ produit une bande interdite en bon accord avec la contrepartie expérimentale pour diverses classes de matériaux [13].

Les paramètres thermoélectriques, comprenant le coefficient Seebeck ainsi que les conductivités électrique et thermique, ont été calculés à partir des bandes d'énergie en utilisant la théorie du transport de Boltzmann avec l'approche de bande rigide (RBA) et l'approximation du temps de diffusion constante (CRT) [14]. Ces méthodes sont implémentées dans le logiciel BoltzTrap [15]. Le calcul du paramètre de Grüneisen a été réalisé en utilisant le modèle de Debye quasi-harmonique, intégré dans le programme Gibbs [16]. Il est important de noter que pour les propriétés électroniques, optiques et thermoélectriques, une grille dense de  $35 \times 35 \times 30$   $k$ -points a été employée.

### 3.2. Propriétés structurales

L'étude des propriétés structurales constitue un point de départ crucial en raison de leur importance dans la compréhension d'autres caractéristiques telles que les propriétés électroniques, élastiques et optiques.

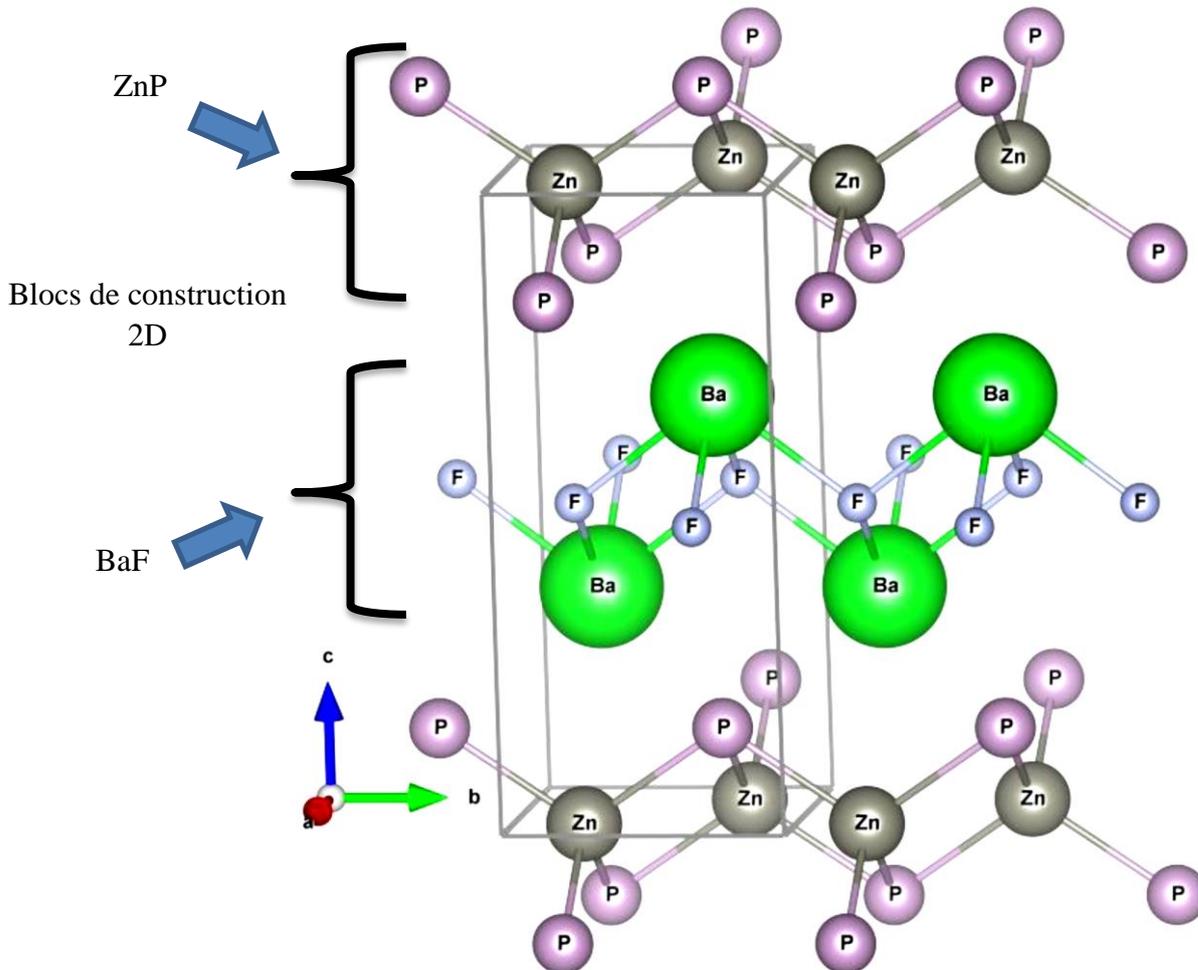
BaFZnP est un semi-conducteur quaternaire qui adopte la structure tétragonale de type ZrSiCuAs, également connue sous le nom de structure «1111», avec le groupe d'espace  $P4/nmm$  ( $n^\circ$  129) [17]. Chaque atome de fluorure (zinc) est entouré par quatre atomes de baryum (phosphore). La structure cristalline peut être décrite comme une alternance de blocs quasi-bidimensionnels de [BaF] et [ZnP] le long de l'axe  $c$ , créant une structure de super-réseau naturel, comme la montre la figure 3.1. Les atomes constitutifs, Ba, Zn, P et F, occupent respectivement les positions de Wyckoff  $2c$  ( $1/4, 1/4, Z_{Ba}$ ),  $2b$  ( $1/4, 3/4, 0$ ),  $2c$  ( $3/4, 3/4, Z_P$ ) et  $2a$  ( $1/4, 3/4, 1/2$ ). Dans cette étude, nous avons commencé par relaxer complètement les paramètres de maille  $a$  et  $c$ , ainsi que les coordonnées internes  $Z_{Ba}$  et  $Z_P$  des atomes Ba et P, respectivement.

Les paramètres structurels optimisés de BaFZnP à pression nulle, comprenant les paramètres du réseau d'équilibre ( $a$  et  $c$ ), ainsi que les coordonnées atomiques internes  $Z_{Ba0}$  et  $Z_{P0}$ , ont été obtenus en utilisant la méthode PP-PW avec la fonctionnelle GGA-PBEsol. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le Tableau 3.1 en comparaison avec les données expérimentales disponibles.

On observe un accord exceptionnellement excellent entre la valeur optimisée du paramètre de réseau et la valeur expérimentale correspondante. L'écart relatif ( $d(\%)$ ) du paramètre de maille calculé par rapport au paramètre mesuré est défini comme suit :

$$d(\%) = \left( (X_{Optimized}) - (X_{Mesured}) \right) / X_{Mesured} \times 100 \quad (3.1)$$

Il est à noter que la valeur de  $d(\%)$  n'a pas dépasser la valeur de 1% pour les deux paramètres de maille  $a$  et  $c$ , démontrant un accord remarquable entre les résultats obtenus et les données expérimentales. De plus, les coordonnées atomiques internes sont également reproduites de manière satisfaisante, avec un écart relatif inférieur à 2%. Ces résultats témoignent clairement de la fiabilité de nos résultats obtenus.



**Figure 3 .1:** La structure cristalline du composé BaFZnP produite à partir de l'empilement de blocs de construction 2D [BaF] ou [ZnP].

**Tableau 3.1** : Les valeurs calculées pour les paramètres de maille d'équilibre ( $a$  et  $c$ , en Å) et des coordonnées internes  $z$  pour les atomes de Ba et P ( $z_{Ba}$  et  $z_P$ ) en utilisant la méthode PP-PW avec la fonctionnelle GGA-PBEsol, ainsi que les valeurs expérimentales et théoriques disponibles pour BaFZnP.

Propriété	Nos calculs	Exp.	$d$ (%)	Autres calculs
<b>a</b>	4,1109	4.1563 <sup>a</sup>	-1,09	4.1855 <sup>a</sup>
<b>c</b>	9,3555	9.4574 <sup>a</sup>	-1,07	9.5359 <sup>a</sup>
<b>V</b>	158,8941	163,379 <sup>a</sup>	-2,74	
<b><math>z_{Ba}</math></b>	0,3314	0,3318 <sup>a</sup>	-0,01	
<b><math>z_P</math></b>	0,1498	0,1491 <sup>a</sup>	0,4	

<sup>a</sup> : [17]

### 3.3. Propriétés d'élasticité

#### 3.3.1. Les constantes élastiques

Les constantes élastiques ( $C_{ij}$ ) des matériaux sont des paramètres importants car elles fournissent des informations sur leur réponse lorsqu'une contrainte est appliquée sur le matériau. Le comportement élastique d'un monocristal tétragonale est complètement caractérisé par 6 constants élastiques indépendants :  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$  et  $C_{66}$ . Les valeurs des  $C_{ij}$ , calculées à 0 GPa, en utilisant la GGA-PBEsol, sont répertoriées dans le Tableau 3.2.

Le présent travail constitue la première tentative de calcul des constantes élastiques  $C_{ij}$  du composé BaFZnP. Aucune valeur expérimentale ou théorique de ces quantités n'a été rapportée dans la littérature, rendant ainsi impossible la comparaison de nos résultats avec d'autres résultats.

**Tableau 3.2 :** Les constantes élastiques ( $C_{ij}$ , en GPa) pour BaFZnP, calculées en utilisant la fonctionnelle GGA-PBEsol à 0 GP

$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$
120.7	30.0	41.7	84.0	38.2	29.3

À partir des résultats obtenus, nous pouvons constater que :

(i) Le matériau étudié est mécaniquement stable, car toutes les valeurs des  $C_{ij}$  satisfont aux conditions de stabilité mécanique de Born-Huang pour un cristal tétragonale [18].

(ii) La valeur de  $C_{11}$  étant supérieure à  $C_{33}$ , cela indique que la résistance de BaFZnP à la compression/allongement linéaire le long de la direction cristalline [100] (l'axe  $a$ ) est plus forte que celle le long de la direction [001] (l'axe  $c$ ), suggérant ainsi que la compressibilité linéaire le long de l'axe  $a$  est plus petite que celle le long de l'axe  $c$ . Cela suggère que les liaisons chimiques le long de l'axe  $a$  sont plus fortes que celles le long de l'axe  $c$ . La différence notable entre les valeurs de  $C_{ij}$  confirme l'anisotropie élastique notable dans ce matériau.

(iii) La valeur de  $C_{44}$  étant supérieure à  $C_{66}$ , cela suggère que le cisaillement [100] (010) est plus facile que le cisaillement [100] (001).

(iv) Les valeurs de  $C_{11}$  et  $C_{33}$  étant supérieures à celles de  $C_{44}$  et  $C_{66}$ , cela suggère que BaFZnP a une résistance beaucoup plus faible aux déformations par cisaillement qu'aux compressions/allongements unidirectionnels.

### 3.3.2. Vitesses d'ondes élastiques

Il est essentiel d'évaluer numériquement les vitesses des ondes élastiques se propageant dans les matériaux en raison de leur étroite corrélation avec certains phénomènes physiques essentiels, comme la conductivité thermique.

À partir des constantes élastiques monocristallines, les vitesses de propagation des ondes élastiques dans un milieu peuvent être calculées théoriquement en résolvant l'équation de Christoffel [19].

$$(C_{ijkl}n_jn_k - \rho V^2 \delta_{il})u_l = 0 \quad (3.2)$$

Dans ce contexte,  $C_{ijkl}$  est le tenseur des constantes élastiques,  $\vec{n}$  est la direction de propagation de l'onde élastique,  $\vec{u}$  est la polarisation de l'onde et  $V$  est sa vitesse.

L'onde est classée en deux types selon l'orientation de sa polarisation par rapport à la direction de sa propagation : (i) onde longitudinale et (ii) onde transversale. L'onde longitudinale est polarisée parallèlement à la direction de propagation de l'onde et se propage à une vitesse  $V_L$ . L'onde transversale est caractérisée par une polarisation perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde et se propage aux vitesses  $V_{T1}$  et  $V_{T2}$ .

Les équations fournies dans le Tableau 3.3 ont été employées pour calculer les valeurs des vitesses des ondes élastiques se propageant le long des directions cristallographiques : [100]/[010], [001], et [110] d'un cristal tétragonale. Les résultats numériques correspondants pour BaFZnP sont également présentés.

**Tableau 3.3:** Les vitesses d'ondes acoustiques en m/s le long des directions cristallines [100], [110] et [001]

Direction	Polarisation	Expression	Valeur (m.s <sup>-1</sup> )
<b>[100]</b>	[100] (L)	$\sqrt{C_{11} / \rho}$	4780,7
	[010] (T1)	$\sqrt{C_{66} / \rho}$	2356,3
	[001] (T2)	$\sqrt{C_{44} / \rho}$	2688,7
<b>[110]</b>	[110] (L)	$\sqrt{(C_{11} + C_{12} + 2C_{66}) / 2\rho}$	4451,5
	[1 $\bar{1}$ 0] (T1)	$\sqrt{(C_{11} - C_{12}) / 2\rho}$	2931,0
	[001] (T2)	$\sqrt{C_{44} / \rho}$	2688,7
<b>[001]</b>	[001] (L)	$\sqrt{C_{33} / \rho}$	3986,9
	(001) plane (T)	$\sqrt{C_{44} / \rho}$	2688,7

Les importantes différences entre les vitesses des ondes se propageant dans différentes directions mettent en évidence la remarquable anisotropie élastique de BaFZnP. Il est crucial de souligner que la vitesse d'une onde dépend également de sa polarisation. L'onde polarisée longitudinalement se propageant le long de la direction cristallographique [100] est la plus rapide. Il convient de noter qu'aucune donnée expérimentale ou théorique n'est disponible dans la littérature pour permettre une comparaison avec nos résultats.

### 3.3.3. Propriétés élastiques de la phase polycristalline

En général, la majorité des composés synthétisés ne se présentent pas sous la forme d'échantillons monocristallins, mais plutôt sous la forme d'un mélange d'agrégats de microcristaux avec des orientations aléatoires. Dans de tels cas, il n'est pas possible de mesurer directement les constantes élastiques  $C_{ij}$ . À la place, on peut mesurer les paramètres mécaniques macroscopiques isotropes, tels que le module de compressibilité (B) et le module de cisaillement (G). Étant donné que les modules élastiques polycristallins sont plus attrayants pour la caractérisation des matériaux, nous les avons calculés à partir des  $C_{ij}$  obtenus. En théorie (Appendice A), les modules de compressibilité et de cisaillement peuvent être calculés à partir des  $C_{ij}$  via les approximations de Voigt, Reuss et Hill [10,11]. Le module de Young (E) et le

coefficient de Poisson ( $\sigma$ ) pour un matériau isotrope (phase polycristalline) peuvent ensuite être calculés à partir de B et G (Appendice A).

Les estimations numériques de B, G, E et  $\sigma$  pour l'agrégat polycristallin de BaFZnP sont présentées dans le Tableau 3.4. Les résultats obtenus permettent de tirer les conclusions suivantes :

- Le composé BaFZnP montre une rigidité modérée en réponse à la variation de volume, à la déformation par cisaillement et à la compression/allongement unidirectionnel. Les modules élastiques associés, B, G et E, sont relativement modérés. Notamment, la valeur de G est d'environ la moitié de la valeur de B, suggérant que BaFZnP est plus résistant au changement de volume qu'au changement de forme, faisant de G le module d'élasticité déterminant qui influence la stabilité mécanique du BaFZnP [20].
- La valeur du coefficient de Poisson ( $\sigma$ ) est couramment utilisée comme indicateur de la nature des liaisons chimiques dans les matériaux [21,22]. Pour un matériau avec une liaison covalente dominante,  $\sigma$  est généralement d'environ 0,1, tandis que pour une liaison ionique dominante,  $\sigma$  se rapproche généralement de 0,25 [22]. La valeur de  $\sigma$  obtenue pour BaFZnP est d'environ 0,26, indiquant ainsi que la liaison chimique principale dans ce matériau est de nature ionique.
- Pour évaluer la ductilité ou la fragilité d'un matériau, le rapport B/G (module de compressibilité sur module de cisaillement) est couramment utilisé. Le critère de Pugh [23] suggère que si B/G est inférieur à 1,75, le matériau est considéré comme fragile, tandis que s'il est supérieur à 1,75, il est considéré comme ductile. Dans le cas de BaFZnP,  $B/G \approx 1,77$ , suggérant ainsi qu'il se situe à la frontière entre ductilité et fragilité. Il est à noter que les matériaux avec une liaison covalente dominante ont souvent un rapport G/B d'environ 1,1 ( $G \approx 1,1B$ ), tandis que les matériaux avec une liaison ionique dominante [21] ont  $G \approx 0,6B$ . Pour BaFZnP,  $B/G \approx 1,77$  ( $G \approx 0,57B$ ), suggérant que ce matériau est probablement dominé par des liaisons ioniques.
- La valeur de la température de Debye ( $T_D$ ) enregistrée dans le Tableau 5. 4 est significative. Étant donné qu'une température de Debye plus élevée est généralement associée à une conductivité thermique plus élevée [24], la valeur  $T_D$  d'environ 311 K de BaFZnP suggère que sa conductivité thermique sera modérée.

**Tableau3.4** : Les modules d'élasticité polycristallins: module de compressibilité (B, en GPa), module de cisaillement (G, en GPa), module de Young (E, en GPa), coefficient de Poisson ( $\sigma$ ), température de Debye ( $T_D$ , en K) du composé BaFZnP. La lettre entre parenthèse indique l'approximation utilisée pour calculer le paramètre élastique; V: approximation de Voigt, R: Approximation de Reuss; H: Approximation de Hill.

<b>Module de compressibilité (B)</b>	61,33 V ; 60,41 R ; 60,87 H
<b>Module de Young(E)</b>	88,79 V ; 85,12R 86,96H
<b>Module de cisaillement (G)</b>	35,2V 33,6R 34,45H
<b>Coefficient de Poisson (<math>\sigma</math>)</b>	0,2587V 0,2651R 0,2619H
<b>Température de Debye (<math>T_D</math>)</b>	310,6K

L'évaluation de l'anisotropie élastique des cristaux revêt une importance fondamentale, car elle reflète les variations de résistance des liaisons chimiques le long des différentes directions du cristal et est étroitement liée à l'apparition de microfissures et à la déformation des matériaux au cours de leur élaboration [25,26]. Pour sonder l'étendue de l'anisotropie élastique dans les cristaux, plusieurs méthodes ont été développées. Ici, quatre méthodes différentes ont été utilisées pour estimer l'étendue de l'anisotropie élastique de BaFZnP.

(i) Les facteurs anisotropes de cisaillement [27],  $A_1 = A_2 = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}}$ ,  $A_3 = \frac{2C_{66}}{C_{11} - C_{12}}$ , où

$A_1=A_2$  et  $A_3$  représentent le facteur anisotrope de cisaillement pour les plans de cisaillement (001)/(010) et (100), respectivement, et peuvent fournir une mesure du degré d'anisotropie élastique dans différents plans d'un système tétragonale [28]. Pour un cristal isotrope, les facteurs  $A_1$  et  $A_3$  devraient être égaux à l'unité. Dans le cas de BaFZnP, les facteurs d'anisotropie de cisaillement calculés sont  $A_1=A_2=1,25$  et  $A_3=1,59$ , ce qui indique une anisotropie de cisaillement notable dans le cristal.

ii) Le pourcentage d'anisotropie élastique en compression :  $A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} 100\%$  et en

cisaillement  $A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} 100\%$  [25], où les indices R et V pour indiquer les approximations

de Voigt et Reuss, respectivement.

Comme  $A_B$  et  $A_G$  peuvent varier de zéro (cas d'un cristal isotrope parfait) à 100% (anisotropie maximale), les valeurs calculées de  $A_B$  et  $A_G$ , qui sont respectivement de 0,75 % et 2,37 %, indiquent que ce matériau présente un degré relativement faible d'anisotropie élastique en compression et en cisaillement.

iii) L'indice anisotrope universel  $A^U = \frac{5G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6$ , proposé par Ranganathan et Ostojac-Starzewski [27], est nul pour un cristal isotrope. Ainsi, l'amplitude de son écart par rapport à zéro reflète le degré d'anisotropie élastique du cristal. La valeur calculée de  $A^U$  est de 0,258, mettant en évidence l'anisotropie élastique notable de BaFZnP.

Starzewski [27], est nul pour un cristal isotrope. Ainsi, l'amplitude de son écart par rapport à zéro reflète le degré d'anisotropie élastique du cristal. La valeur calculée de  $A^U$  est de 0,258, mettant en évidence l'anisotropie élastique notable de BaFZnP.

(iv) La quatrième méthode utilisée consiste à construire une surface fermée 3D qui représente les dépendances du module de Young ( $E$ ) et de la compressibilité linéaire ( $\beta$ ) de la direction cristallographique. Pour un cristal tétragonale, ces dépendances sont exprimées par les relations suivantes [29]:

$$\frac{1}{B} = (S_{11} + S_{12} + S_{13})(l_1^2 + l_2^2) + (2S_{13} + S_{33})l_3^2 \quad (3.3)$$

$$\frac{1}{E} = S_{11}(l_1^4 + l_2^4) + (2S_{13} + S_{44})(l_1^2 l_3^2 + l_2^2 l_3^2) + S_{33}l_3^4 + (2S_{12} + S_{66})l_1^2 l_2^2 \quad (3.4)$$

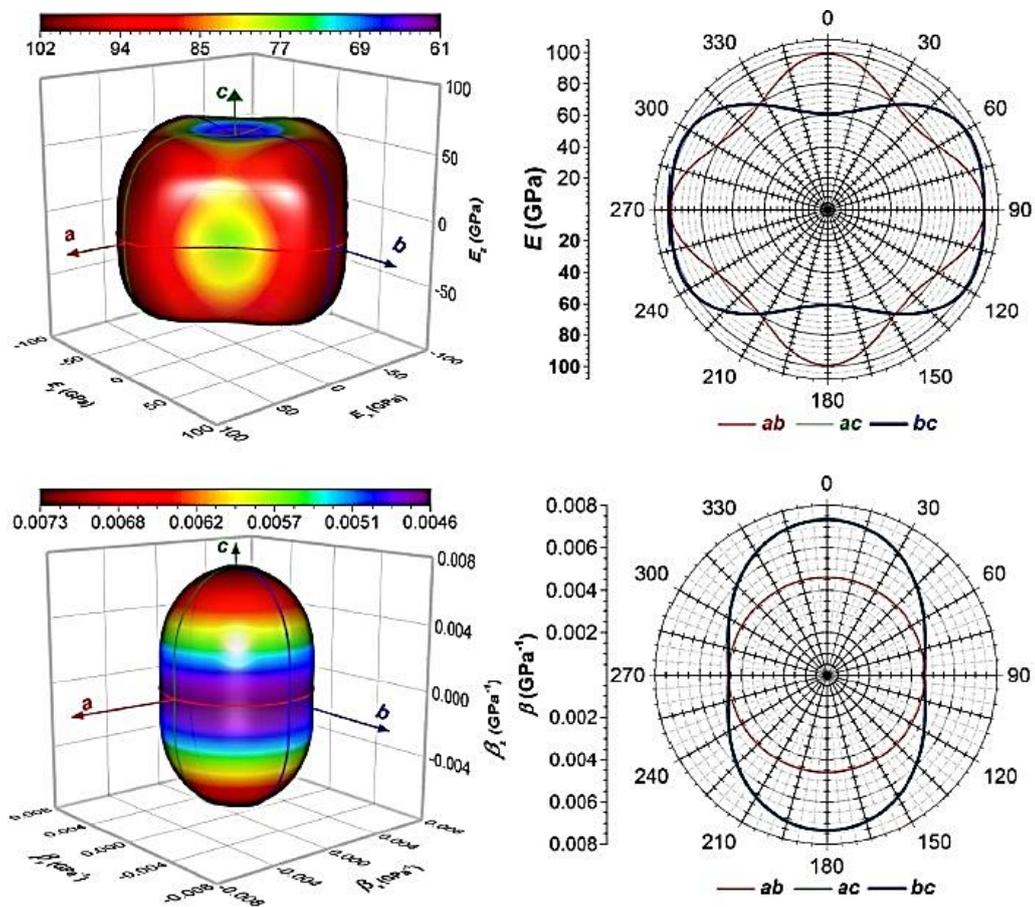
La figure 3.2 présente les représentations 3D de  $\beta$  et  $E$ , ainsi que leurs sections transversales dans les plans cristallographiques  $ab$ ,  $ac$  et  $bc$ .

Il est évident que les surfaces fermées 3D représentant les dépendances de direction cristalline de  $\beta$  et  $E$  diffèrent nettement d'une forme sphérique, indiquant une forte anisotropie du composé étudié.

Les représentations 2D de  $E$  et  $\beta$  dans les plans  $ab$ ,  $ac$  et  $bc$  démontrent clairement que  $E$  s'écarte considérablement de la forme circulaire dans toutes les directions, soulignant son anisotropie, tandis que les contours de  $\beta$  ont une forme circulaire dans le plan  $ab$ , indiquant une isotropie dans cette direction.

La compressibilité linéaire atteint sa valeur maximale ( $\beta_{\max}=0,0076 \text{ GPa}^{-1}$ ) lorsque la contrainte est appliquée le long de l'axe  $c$ , et elle diminue à son minimum ( $\beta_{\min} = 0,0046 \text{ GPa}^{-1}$ ) pour toutes les contraintes appliquées dans n'importe quelle direction dans le plan  $ab$ . Cela suggère que la direction cristalline [001] est la direction la plus contractile dans BaFZnP.

Le module de Young atteint sa valeur maximale ( $E_{\max}=102$  GPa) lorsque la contrainte unidirectionnelle est appliquée le long des axes  $a$  et  $b$ , et il diminue à sa valeur minimale ( $E_{\min}=61$  GPa) lorsque la contrainte unidirectionnelle est appliquée le long de l'axe  $c$ . Cela indique que BaFZnP est plus résistant à la compression/tension uniaxial appliquée le long de l'axe  $a/b$  que dans les autres directions, ce qui correspond à  $C_{11}=C_{22}$  étant plus grand que  $C_{33}$ . La grande disparité entre  $E_{\max}$  et  $E_{\min}$  implique que  $E$  est fortement anisotrope, rendant difficile la comparaison du module de Young calculé avec la valeur expérimentale correspondante en raison de la variation de  $E$  en fonction de la direction de la contrainte appliquée.

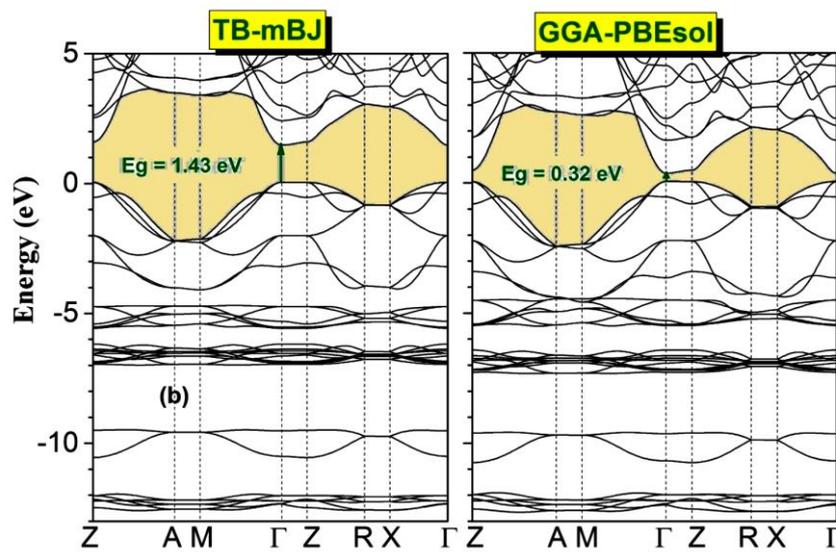


**Figure 3.2 :** Représentations 3D des variations du module de Young ( $E$ ) et de la compressibilité linéaire ( $\beta$ ) en fonction de la direction cristalline, accompagnées de leurs projections (représentations 2D) dans les plans  $ab$ ,  $bc$  et  $ac$  pour le BaFZnP tétragonale.

### 3.4. Propriétés électroniques

#### 3.4.1. Structure de bandes

La dispersion des bandes d'énergie du composé BaFZnP a été calculée le long des lignes de hautes symétries de la première zone de Brillouin associée à la structure tétragonale. Ce calcul a été réalisé à l'aide de la méthode de l'onde plane augmentée linéarisée à potentiel complet (FP-LAPW) en utilisant les fonctionnelles GGA-PBEsol et TB-mBJ pour simuler les interactions d'échange et de corrélation. La structure de bandes d'énergie électronique du BaFZnP est représentée sur la figure 3.3.



**Figure 3. 3:** La structure de bandes d'énergie calculées du BaFZnP obtenue en utilisant les GGA-PBEsol et TB-mBJ pour traiter les interactions d'échange et de corrélation

En analysant la structure de bandes d'énergie présentée à la figure 4.3, il est clairement visible que le maximum de la bande de valence (VBM : valence band maximum) et le minimum de la bande de conduction (CBM : conduction band minimum) se situent au point de symétrie  $\Gamma$  de la zone de Brillouin. Ceci indique que BaFZnP a un gap direct. Le caractère direct du gap d'énergie du composé étudié favorise les transitions optiques, ce qui est d'un grand intérêt dans les dispositifs optoélectroniques d'émission/absorption.

La structure de bandes d'énergie obtenue en utilisant la fonctionnelle GGA-PBEsol présente des caractéristiques pratiquement identiques à celle obtenue en utilisant la fonctionnelle TB-

mBJ, à l'exception de la valeur de la bande interdite qui est beaucoup plus grande en utilisant la TB-mBJ ( $E_g^{\text{TB-mBJ}} \simeq 1,43 \text{ eV}$ ) comparativement à celle obtenue en utilisant la GGA-PBEsol ( $E_g^{\text{GGA-PBEsol}} \simeq 0,32 \text{ eV}$ ). Il est important de noter que la fonctionnelle TB-mBJ a été spécifiquement développée pour corriger la sous-estimation dramatique de la bande interdite par le GGA standard. Il est à noter que le potentiel d'échange et de corrélation TB-mBJ est l'une des fonctionnelles d'échange et corrélation qui permettant de calculer des gaps d'énergie de matériaux semi-conducteurs proche des valeurs expérimentales correspondantes [30]. Il est à noter qu'il n'y a pas de données expérimentales disponibles concernant la bande interdite du BaFZnP pour une comparaison avec la valeur prédite pour la bande d'énergie interdite. Théoriquement, une bande d'énergie interdite d'environ 0,5 eV a été prédite pour BaFZnP en utilisant la méthode FP-LAPW avec la fonctionnelle GGA-PW [17]. Il convient de noter que notre bande d'énergie interdite calculée pour BaFZnP est comparable à celles calculées pour les composés iso-structuraux BaFAgCh (Ch = S, Se, Te), qui sont respectivement de 3,13 eV (1,44 eV), 2,85 eV (1,25 eV) et 2,71 eV (1,55 eV), en utilisant la méthode FP-LAPW avec les fonctionnelles TB-mBJ (GGA-PBEsol) [31]. On peut également noter la planéité des bandes de valence supérieures le long de la direction  $\Gamma \rightarrow Z$  dans l'espace  $k$ , favorisant une masse effective de trou importante le long de la direction de l'axe  $c$ . En revanche, leurs grandes dispersions le long des directions  $\Gamma \rightarrow M$  et  $\Gamma \rightarrow X$  dans l'espace  $k$  révèlent une petite masse de trou le long de la direction de l'axe  $a$  et dans le plan  $ab$ . Les bandes de conduction présentent une dispersion prononcée le long de toutes les directions considérées dans la zone de Brillouin, suggérant que les composés de type  $n$  devraient montrer des performances thermoélectriques moins importantes que ceux de type  $p$ .

### 3.4.2. Densité d'états électroniques

En physique du solide, la densité d'états électroniques (TDOS ; Density of States)), quantifie le nombre d'états électroniques par unité d'énergie dans un matériau donné. Les densités d'états partielles (PDOS ; Partial Density of States) nous permettent de comprendre la nature des liaisons chimiques dans un matériau et, par conséquent, le transfert de charge entre les orbitales et les atomes. Pour atteindre cet objectif, nous avons calculé les diagrammes de TDOS et PDOS du composé BaFZnP en utilisant l'approximation TB-mBJ. Les diagrammes obtenus sont représentés sur la figure 3.4.

La figure 3.4 montre que la bande de valence de BaFZnP est subdivisée en cinq sous-bandes:  $V_1$ ,  $V_2$ ,  $V_3$ ,  $V_4$  et  $V_5$ .

\*La sous-bande étroite  $V_1$  de basse énergie, centrée à environ -12,7 eV, est composée exclusivement des états Ba-5*p*.

\*La sous-bande  $V_2$ , qui s'étale sur la plage d'énergie de  $\sim -10,6$  à  $\sim -9,3$  eV, est dominée par les états électroniques hybrides de P-3*s* et Zn-3*d*.

\*Le sous-ensemble  $V_3$  des bandes de valence, allant de  $\sim -7,1$  eV à  $\sim -6,2$  eV, est composé des états Zn-3*d*.

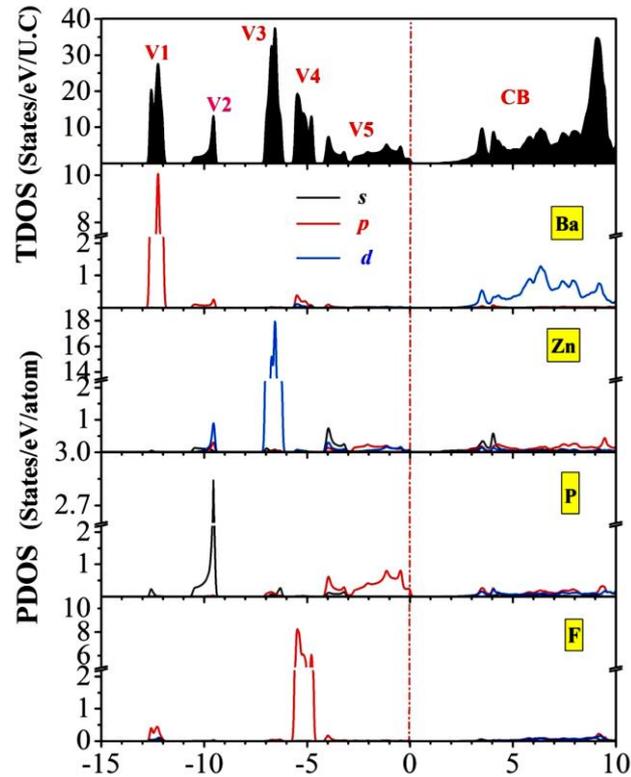
\*La sous-bande  $V_4$ , s'étendant de  $\sim -5,6$  eV à  $\sim -4,6$  eV, est principalement composée des états électroniques F-2*p*.

\*Le groupe de bandes de valence  $V_5$  est subdivisé en deux parties : la partie inférieure est formée par les orbitales hybrides Zn-4*s* et P-3*p*, tandis que la partie supérieure provient principalement des orbitales P-3*p*.

L'hybridation entre les états électroniques des atomes Zn et P suggère une interaction covalente entre les atomes Zn et P à l'intérieur du bloc [ZnP].

Notez l'absence de contribution des états Ba-6*s* dans la bande de valence, suggérant une ionisation complète de l'atome Ba en Ba<sup>2+</sup>, ce qui indique la nature ionique de la liaison Ba-F à l'intérieur du bloc [BaF]. L'interaction entre les blocs [ZnP] et [BaF] se fait via l'interaction Ba-P.

La partie principale de la bande de conduction est principalement composée des états électroniques Ba-5*d* avec une faible contribution des orbitales Zn-*sp* et F-*sp*



**Figure 3. 4:** Densité d'états totale (TDOS) et densité d'états partielle du BaFZnP calculée en utilisant la fonctionnelle TB-mBJ.

### 3.4.3. Masse effective des électrons et trous

Les masses effectives des porteurs de charge revêtent une importance cruciale dans les phénomènes de transport au sein des matériaux, notamment pour des aspects tels que la mobilité des porteurs de charge, la conductivité électrique et le coefficient Seebeck. Elles se présentent comme des descripteurs clés dans l'étude du comportement thermoélectrique du transport [32]. La masse effective, symbolisée par " $m^*$ " représente en quelque sorte l'inertie additionnelle conférée à l'électron par le potentiel cristallin, exprimant ainsi l'effet global du réseau cristallin sur l'électron. Cette masse effective peut varier, qu'elle soit positive ou négative, et peut être soit supérieure, soit inférieure à la masse de l'électron " $m_0$ " dans le vide [33]. Pour un électron libre, la masse effective reste constante et équivaut à la masse réelle de l'électron.

La masse effective du porteur de charge (qu'il s'agisse d'un électron ou d'un trou) peut être déterminée numériquement en ajustant la dispersion de la bande d'énergie  $E(k)$  autour du VBM

pour les trous et autour du CBM pour les électrons à une parabole de la forme:  $E(k) = Ak^2$ . Plus la bande est plate, plus la masse effective est importante. La masse effective est calculée en utilisant l'expression suivante:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{m_0}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(K)}{\partial k^2} \quad (3.5)$$

Où  $\hbar$  est la constante de Planck réduite. Les masses effectives prédites pour les trous et pour les électrons au VBM et au CBM, respectivement, qui sont situent au point  $\Gamma$ , dans les directions:  $\Gamma-X$ ,  $\Gamma-Z$  et  $\Gamma-M$  dans la première zone de Brillouin pour le composé BaFZnP, qui correspondent respectivement aux directions cristallines  $[100]/[100]$ ,  $[001]$  et  $[110]$ , sont rassemblées dans le Tableau 3.5.

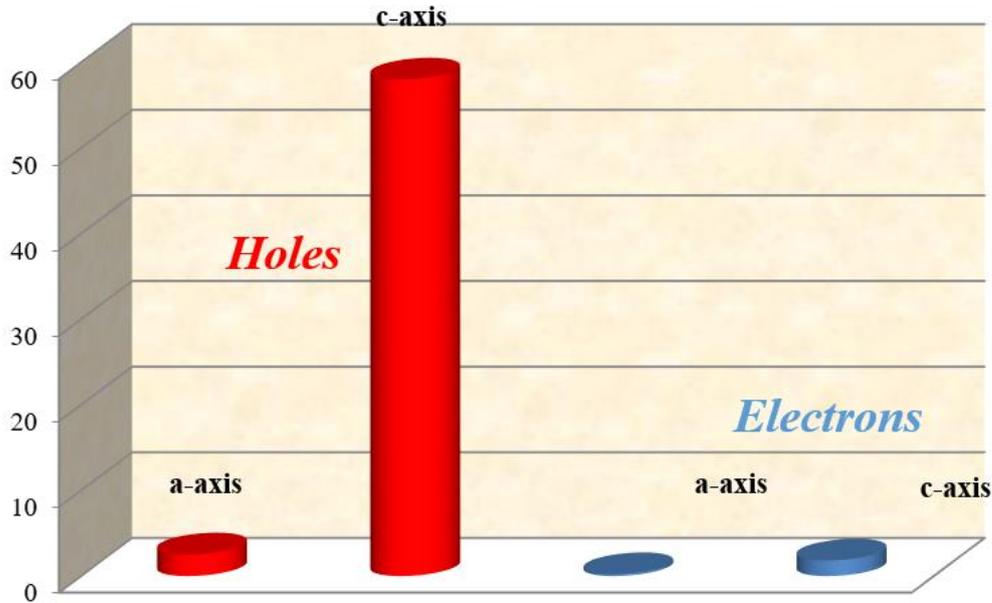
**Tableau 3.5** : Masses effectives des trous et des électrons du composé BaFZnP au point  $\Gamma$  dans les directions  $\Gamma-X$ ,  $\Gamma-Z$  et  $\Gamma-M$  dans la première zone de Brillouin pour le composé BaFZnP. (Les valeurs sont données dans l'unité de masse de l'électron libre ( $m_0$ ).)

Carrier type	$m_h^*$			$m_e^*$		
Directions	$\Gamma-X$	$\Gamma-Z$	$\Gamma-M$	$\Gamma-X$	$\Gamma-Z$	$\Gamma-M$
mass	2,53	58	0,481	0,228	1,82	0,219

D'après ces résultats, on observe les tendances suivantes :

- Les masses effectives des trous sont significativement plus élevées que celles des électrons, reflétant la planéité du maximum de la bande de valence par rapport au minimum de la bande de conduction.
- Les faibles masses effectives des électrons suggèrent que ces derniers sont les principales sources de porteurs de charge, compte tenu de leur légèreté par rapport aux trous.
- La masse effective des électrons est similaire dans toutes les directions, ce qui indique une anisotropie de cette propriété.
- Les masses effectives au point  $\Gamma$  dans la direction  $\Gamma-Z$  dans la première zone de Brillouin (axe  $c$ ) sont significativement plus grandes que celles dans la direction  $\Gamma-X$  (axe  $a$ ).

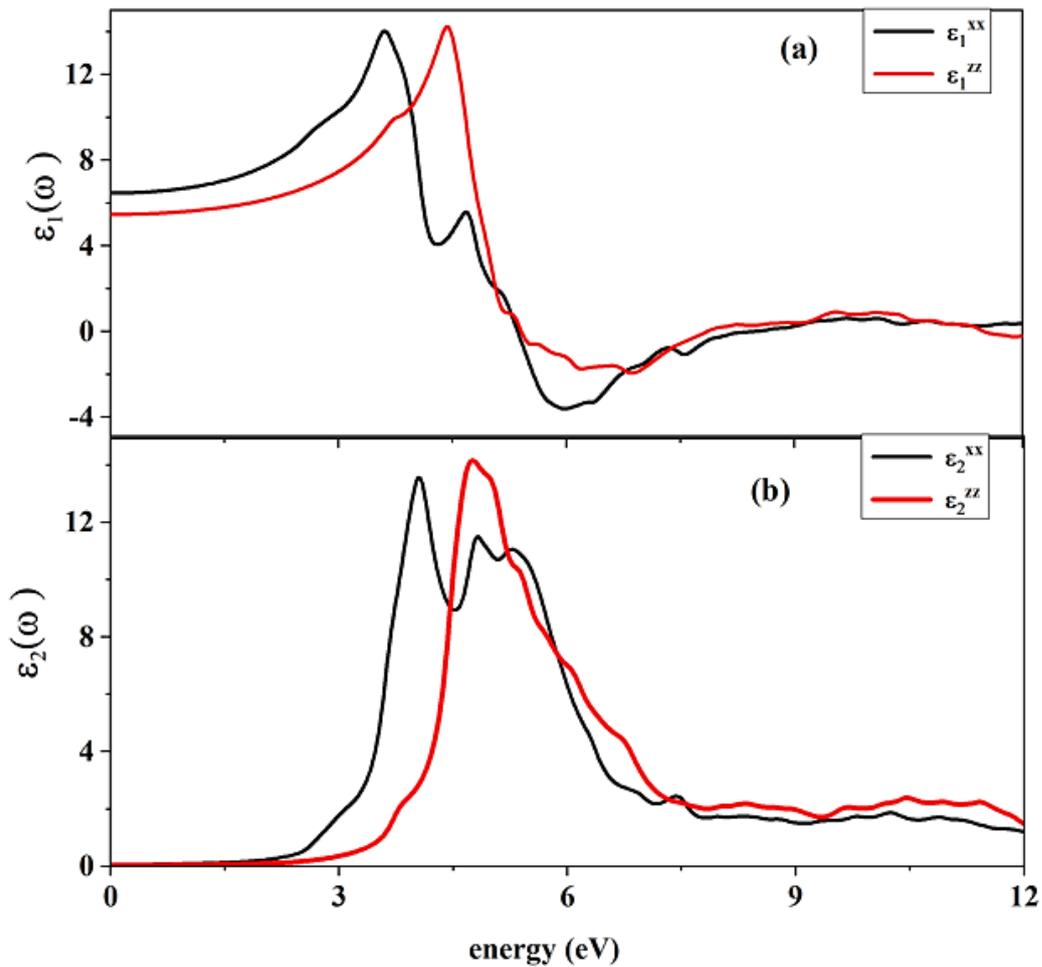
- La mobilité des porteurs de charge le long de l'axe  $a$  devrait être nettement plus grande que celle le long de l'axe  $c$ , tandis que le coefficient Seebeck sera plus grand le long de l'axe  $c$ , suggérant une anisotropie entre la conductivité électrique et le coefficient Seebeck.



**Figure 3. 5:** Les masses effectives des trous et des électrons au point  $\Gamma$  dans la BZ dans les directions cristallographiques  $[100]/ [010]$  et  $[001]$  du composé BaFZnP. Les valeurs sont données dans l'unité de masse de l'électron libre ( $m_0$ ).

### 3.5 Propriétés optiques

En raison de la symétrie tétragonale du matériau examiné, seules les composantes diélectriques  $\varepsilon^{xx}$  et  $\varepsilon^{zz}$  sont prises en compte. La figure 3.6 illustre l'évolution de la partie réelle  $\varepsilon_1^{xx}(\omega)$ , ( $\varepsilon_1^{zz}(\omega)$ ) et la partie imaginaires  $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$ , ( $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$ ) de la fonction diélectrique de BaFZnP en fonction de l'énergie des photons incidents, allant de 0 à 12 eV. Ces résultats ont été obtenus en utilisant la fonctionnelle TB-mBJ en raison de sa précision élevée dans le calcul de la bande interdite énergétique.



**Figure 3. 6:** Les parties réelle ( $\varepsilon_1(\omega)$ ) et imaginaire ( $\varepsilon_2(\omega)$ ) de la fonction diélectrique du composé BaFZnP.

Il est clair que les spectres de  $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$  et  $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$  présentent des différences remarquables :

(i) Les caractéristiques générales des spectres  $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$  et  $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$  sont nettement distinctes, avec la courbe  $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$  présentant davantage de pics que la courbe  $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$

(ii) Le pic principal du spectre  $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$  est notablement décalé légèrement vers des énergies plus élevées par rapport au pic correspondant du spectre  $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$ , et le pic principal du spectre  $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$  est légèrement supérieur à celui du spectre  $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$ .

(ii) On observe une forte anisotropie de la réponse diélectrique, attribuable aux différences entre les magnitudes, les formes et les emplacements des principaux pics dans les courbes  $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$  et  $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$ .

Les spectres  $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$  et  $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$  exhibent plusieurs pics résultant de transitions électroniques directes entre les états remplis de la bande de valence et les états vides de la bande de conduction. À cet égard, les spectres  $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$  et  $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$  ont été décomposés en contributions individuelles de toutes les transitions électroniques directes possibles, des états occupés de la bande de valence aux états vides de la bande de conduction.

Les transitions électroniques inter bandes prédominantes qui contribuent de manière efficace aux structures optiques de  $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$  et  $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$  du composé étudié, ainsi que leurs énergies correspondantes le long des directions de haute symétrie de la zone de Brillouin sont illustrées dans la figure 3.7 et la figure 3.8.

Les contributions prédominantes des transitions électroniques ( $V_i \rightarrow C_j$ ), des états de bande de valence occupés  $V_i$  aux états de bande de conduction non occupés  $C_j$  pour les pics principaux des spectres  $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$  et  $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$ , ainsi que leurs emplacements dans la région de Brillouin de BaFZnP, sont répertoriées dans les tableaux 3.6 et 3.7

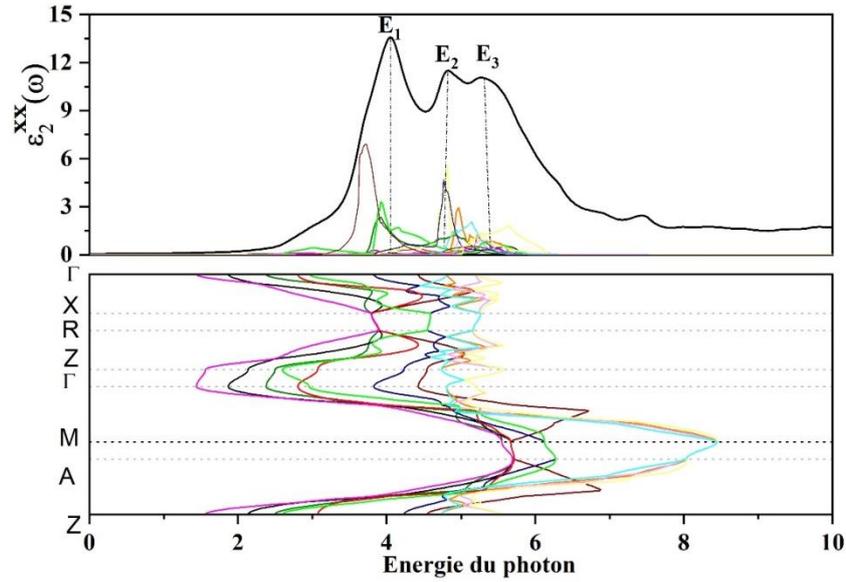
Selon la courbe de densité d'états électroniques partiels (PDOS) calculée et illustrée à la figure 3.8, les pics P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> et P<sub>3</sub> résultent des transitions électroniques de la partie supérieure de la sous-bande V<sub>1</sub> vers la partie inférieure de la bande de conduction. En d'autres termes, les pics P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> et P<sub>3</sub> sont le résultat des transitions électroniques des états occupés P-3p vers les états non occupés Ba-5d.

**Tableau 3.6** : Origines des transitions interbandes dominantes contribuant aux pics principaux du spectre de  $\varepsilon_2^{xx}(\omega)$  pour le composé BaFZnP.

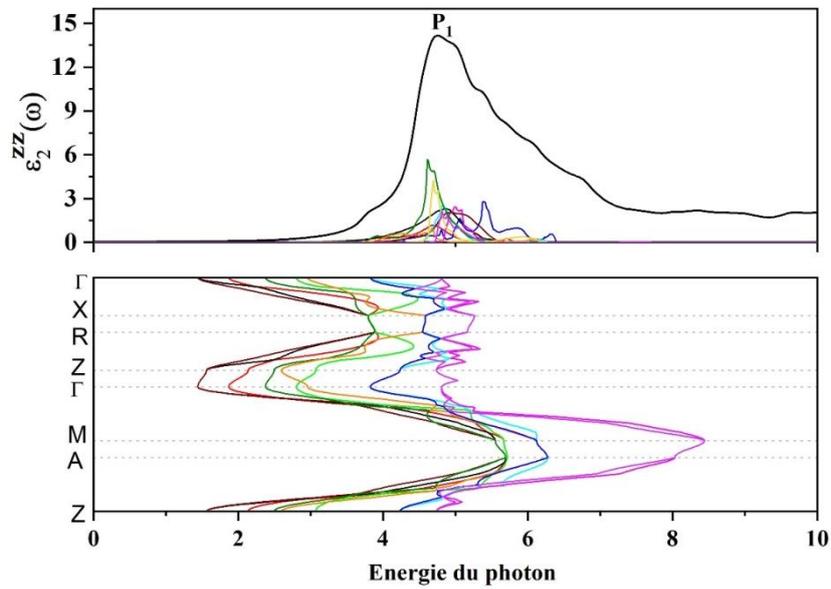
Structure optique		Transitions inter-bandes dominantes			
Pics	Centre des pics	$V_i-C_j$	Region	Contribution %	Position
<b>P<sub>1</sub></b>	4.05	V <sub>2</sub> -C <sub>2</sub>	Z-R , X- $\Gamma$	17.9%	3.91
		V <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	Z-A , M- $\Gamma$ , Z-R , X- $\Gamma$	23.6%	3.92
		V <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	Z-A , M- $\Gamma$	53.2%	3.74
		V <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	Z-A , M- $\Gamma$ , Z-R , X- $\Gamma$	7.4%	3.96
<b>P<sub>2</sub></b>	4.81	V <sub>2</sub> -C <sub>2</sub>	Z-A , M- $\Gamma$	12.7%	4.9
		V <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	Z-A , M- $\Gamma$ , Z-R , X- $\Gamma$	48.9%	4.82
		V <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>	Z-A , M - $\Gamma$ - Z-R , X- $\Gamma$	26.1%	4.82
		V <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	Z-A , M- $\Gamma$	7.5%	5.04
		V <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	Z-A , M- $\Gamma$ , Z-R , X- $\Gamma$	42.1%	4.78
		V <sub>1</sub> -C <sub>5</sub>	Z-A , M- $\Gamma$ , Z-R , X- $\Gamma$	13%	4.88
		V <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	Z-A , M- $\Gamma$ , Z-R , X- $\Gamma$ Z-R	7.89%	4.97
<b>P<sub>3</sub></b>	5.34	V <sub>3</sub> -C <sub>1</sub>	Z-A , M- $\Gamma$	4.4	5.41
		V <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>	Z-A , M- $\Gamma$	10.8	5.22
		V <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	Z-A , M- $\Gamma$	4.3	5.48
		V <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	Z-A , M- $\Gamma$	6.9	5.37
		V <sub>2</sub> -C <sub>6</sub>	Z-A , M - $\Gamma$ - Z-R , X- $\Gamma$	12.2	5.29
		V <sub>2</sub> -C <sub>7</sub>	Z-A , M- $\Gamma$ , Z-R	7.3	5.52
		V <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	Z-A , M- $\Gamma$	4.7	5.31
		V <sub>1</sub> -C <sub>5</sub>	Z-R , M- $\Gamma$	18.6	5.15
		V <sub>1</sub> -C <sub>6</sub>	Z-A , M - $\Gamma$ - Z-R , X- $\Gamma$	8.1	5.31
		V <sub>1</sub> -C <sub>7</sub>	Z-A , M- $\Gamma$ , Z-R , X- $\Gamma$	9.1	5.49

**Tableau 3.7 :** Origine des transitions interbandes dominantes contribuant aux pics principaux du spectre de  $\varepsilon_2^{zz}(\omega)$  pour le composé BaFZnP.

Structure optique		Transitions inter-bandes dominantes			
Pics	Centres des pics	V <sub>i</sub> -C <sub>j</sub>	Region dans BZ	Contribution %	Position
P <sub>1</sub>	4.76	V <sub>3</sub> -C <sub>1</sub>	Z-A , M-Γ	9.0	4.72
		V <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>	Z-A , M-Γ	9.3	4.64
		V <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	Z-A , M-Γ	23.6	4.53
		V <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	M - Γ - Z-R - X- Γ	53.2	5.04
		V <sub>2</sub> -C <sub>1</sub>	Z-A , M-Γ	16	4.86
		V <sub>2</sub> -C <sub>4</sub>	Z-A , M-Γ, Z-R , X- Γ	18.6	4.84
		V <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>	Z-Z , Z-Z	18.6	4.96
		V <sub>1</sub> -C <sub>1</sub>	Z-A , M-Γ	14.2	4.91
		V <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	Z-A , M-Γ	39.3	4.64
		V <sub>1</sub> -C <sub>3</sub>	Z-A , M-Γ	5.5	4.70
		V <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	Z-A , M-Γ	30.7	4.69
		V <sub>1</sub> -C <sub>5</sub>	Z-A , M-Γ, Z-R , X- Γ	13.4	4.84
			Z-Z , Z-R , X- Γ		



**Figure 3.7 :** La décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\epsilon_2^{xx}(\omega)$  en des contributions des transitions de bande à bande (panneau supérieur) et la structure de bande d'énergie de transition (panneau inférieur) pour BaFZnP



**Figure 3.8 :** La décomposition de la partie imaginaire de la fonction diélectrique  $\epsilon_2^{zz}(\omega)$  en des contributions des transitions de bande à bande (panneau supérieur) et la structure de bande d'énergie de transition (panneau inférieur) pour BaFZnP

La figure 3. 6(a) illustre également la variation en fréquence de  $\varepsilon_1^{xx}(\omega)$  et  $\varepsilon_1^{zz}(\omega)$ .

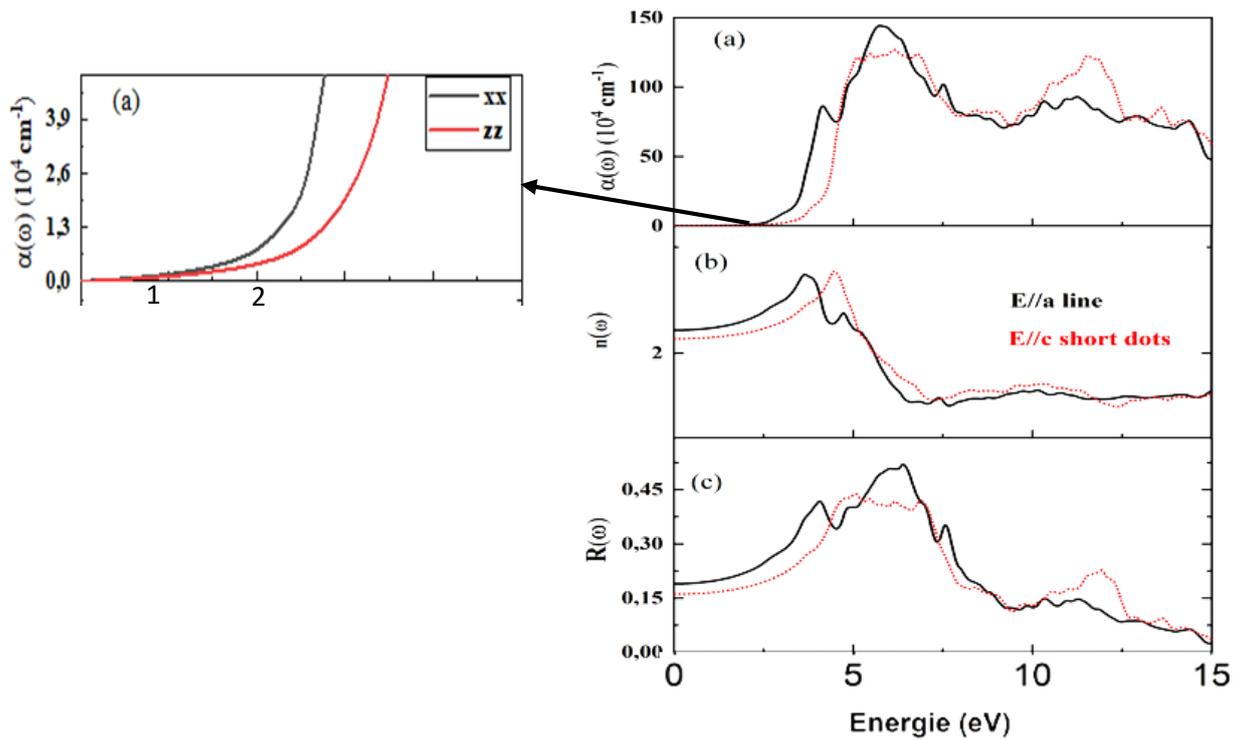
Les valeurs de  $\varepsilon_1^{xx}(\omega)$  et  $\varepsilon_1^{zz}(\omega)$  augmentent avec l'augmentation de la fréquence du rayonnement électromagnétique, à partir de leurs valeurs statiques  $\varepsilon_1^{xx}(0) = \varepsilon_1^{xx}(\omega \rightarrow 0) = 6,45$  et  $\varepsilon_1^{zz}(0) = \varepsilon_1^{zz}(\omega \rightarrow 0) = 5,45$  pour atteindre leurs maximums respectifs de 14,04 et 14,11 à environ 3,65 et 4,44 eV. Ensuite, elles diminuent pour devenir négatives à environ 5,3 eV, ce qui correspond à un comportement métallique. À notre connaissance, aucune donnée expérimentale concernant ces grandeurs n'est disponible dans la littérature scientifique pour être comparée à nos résultats.

Le coefficient d'absorption optique  $\alpha(\omega)$ , qui quantifie la quantité de lumière absorbée par la matière par unité de longueur, représente un critère essentiel pour évaluer la possibilité d'une application potentielle du matériau dans le domaine photoélectrique. Les spectres  $\alpha^{xx}(\omega)$  et  $\alpha^{zz}(\omega)$  (les composantes indépendantes du coefficient d'absorption  $\alpha(\omega)$ ), pour BaFZnP sont représentés à la figure 3.9(a). Il est à noter que le coefficient d'absorption exhibe une anisotropie significative. On observe que le seuil d'absorption  $\bar{E}/\bar{c}$  est quelque peu décalé vers une énergie élevée par rapport à celui de  $\bar{E}/\bar{a}$ . Le coefficient d'absorption optique  $\alpha(\omega)$  est supérieur à  $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  sur la plage d'énergie 3,8-15 eV, ce qui suggère que BaFZnP pourrait être utilisé comme de couche absorbante appropriées pour les applications photovoltaïques.

L'indice de réfraction  $n(\omega)$ , un paramètre technique significatif qui décrit la diffusion du rayonnement électromagnétique dans un milieu [34], est présenté dans la figure 3.9(b). À travers les spectres d'indice de réfraction  $n^{xx}(\omega)$  et  $n^{zz}(\omega)$  :

- On observe une anisotropie notable caractérisant  $n(\omega)$ .
- Les spectres  $n^{xx}(\omega)$  et  $n^{zz}(\omega)$  initient leur augmentation à partir des valeurs statiques  $n^{xx}(0) = 3,66$  et  $n^{zz}(0) = 2,34$ , à mesure que l'énergie des photons incidents augmente. Elles atteignent un maximum de 3,85 à 3,63 eV pour  $\bar{E}/\bar{a}$  et 3,90 à 4,53 eV pour  $\bar{E}/\bar{c}$ , puis diminuent pour atteindre environ 1 avec une énergie photonique incidente supérieure à  $\sim 6,2$  eV.

La figure 3. 9(c) présente les spectres de  $R^{xx}(\omega)$  et  $R^{zz}(\omega)$  (composantes de la réflectivité optique). À partir de cette figure, on observe une forte anisotropie caractérisant la réflectivité optique. Il est notable que le rayonnement électromagnétique incident polarisé parallèlement à  $\vec{a}$  ( $\vec{E} // \vec{a}$ ) est plus réfléchi que celui parallèle à  $\vec{c}$  ( $\vec{E} // \vec{c}$ ) dans la gamme d'énergie 0-10 eV, tandis que le rayonnement électromagnétique incident polarisé parallèlement à  $\vec{c}$  ( $\vec{E} // \vec{c}$ ) est plus réfléchi que celui parallèle à  $\vec{a}$  ( $\vec{E} // \vec{a}$ ) dans la gamme d'énergie 10-15 eV. La proportion d'énergie électromagnétique réfléchie à la surface, représentée par  $R^{xx}(\omega)$  et  $R^{zz}(\omega)$ , augmente à partir de leurs valeurs statiques  $R^{xx}(0) = 18,9\%$  et  $R^{zz}(0) = 6,0\%$  pour atteindre une valeur maximale d'environ 52% pour des photons d'énergie d'environ 6,4 eV polarisés parallèlement à l'axe  $a$ , et environ 43% pour les photons d'énergie d'environ 5,0 eV polarisés parallèlement à l'axe  $c$ .



**Figure 3. 9:** Coefficient d'absorption optique  $\alpha(\omega)$  (a), Indice de réfraction  $n(\omega)$  (b), et réflectivité  $R(\omega)$  (c) du composé BaFZnP

### 3.6 Propriétés thermoélectriques

#### 3.5.1 Temps de relaxation

Dans le cadre de l'approximation du temps de relaxation constant (CRTA), la thermo-puissance (S) est calculée sans aucun paramètre ajustable ; cependant, les conductivités thermiques et électriques ( $k_e$  et  $\sigma$ ) sont calculées par rapport au temps de Relaxation ( $\tau$ ).

En général, deux méthodes sont proposées pour déterminer la valeur de  $\tau$  :

- (i) à partir de la valeur expérimentale de la résistivité.
- (ii) à partir d'un calcul théorique.

Comme il n'existe pas de données expérimentales permettant de calculer les valeurs de  $\tau$  pour le composé considéré, une méthode théorique a été utilisée pour estimer cette valeur.

Une approximation qui a rencontré un grand succès pour calculer  $\tau$  est basée sur la théorie du potentiel de déformation développée par Bardeen et Shockley, comme suit [35] :

$$\tau = \frac{2\sqrt{2\pi} C_\beta \hbar^4}{3(m^* K_B T)^{\frac{3}{2}} E_\beta^2} \quad (3.6)$$

Dans ce contexte,  $C_\beta$  est la constante élastique 3D,  $E_\beta$  est le potentiel de déformation 3D (DP) et  $m^*$  est la masse effective de charge le long de la direction  $\beta$ . Avant d'aborder la discussion sur  $\tau$ , nous commençons par calculer la potentiel de déformation 3D (DP), défini comme suit [36] :

$$E_\beta = \frac{\partial E}{\partial \left( \frac{\Delta X_\beta}{X_{\beta_0}} \right)} \quad (3.7)$$

Où :

$\Delta X_\beta$  : est une légère déformation du paramètre de réseau X dans la direction  $\beta$

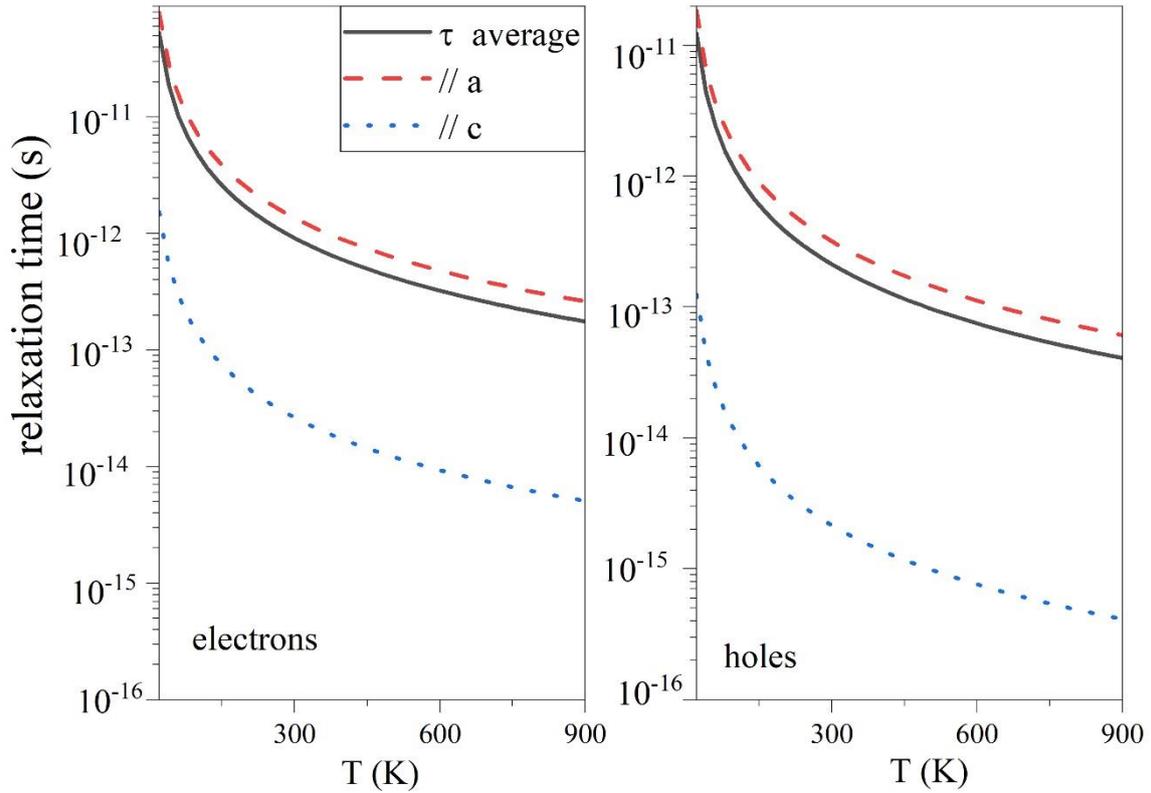
$X_{\beta_0}$  : est la valeur d'équilibre de X dans la direction  $\beta$ , et E est le changement d'énergie du CBM (VBM) pour les électrons (trous)

Les informations détaillées sur ce concept théorique sont disponibles dans les références [35-38]. Le Tableau 3. 8 présente le potentiel de déformation 3D (DP) le long des directions cristallines [100] et [001], calculé pour les électrons et les trous.

**Tableau 3. 8:** La déformation du potentiel 3D ( $E_\beta$ , en unités d'électronvolts) et la conductivité thermique minimale du réseau ( $k_{min}$ , en unités de  $Wm^{-1}K^{-1}$ ) calculée à l'aide du modèle de Cahill pour le composé BaFZnP.

Propriété	$E_\beta$		$k_{min}$		
	$a$ -axis	$c$ -axis	e	H	
Carrier	e	h	e	H	
Value	5,355	1,813	6,706	1,752	0,716

La figure 3.10 présente la variation du Temps de relaxation en fonction de la température dans le composé étudié. À partir de cette représentation graphique, on observe que le Temps de relaxation diminue avec l'augmentation de la température. Avec l'élévation de la température, la vitesse thermique des électrons augmente, entraînant une augmentation significative des collisions entre électrons, et l'amplitude vibratoire des atomes autour de leurs positions moyennes augmentent également. Ces facteurs contribuent à la diminution du temps de relaxation. Plus précisément, les valeurs de  $\tau$  sont de  $9.04 \times 10^{-13}s$ ,  $3.9 \times 10^{-13}s$  and  $1.73 \times 10^{-13}s$  pour les électrons et  $2.12 \times 10^{-13}s$ ,  $7.49 \times 10^{-14}s$  and  $4.08 \times 10^{-14}s$  pour les trous à 300, 600 et 900 K, respectivement.



**Figure 3. 10:** Variation de Temps de relaxation en fonction de la température

Pour le composé BaFZnP

### 3.6.2 Conductivité thermique du réseau ( $\kappa_l$ )

La conductivité thermique caractérise la capacité d'un matériau à transporter l'énergie thermique sous l'influence d'un gradient de température appliqué. Elle se divise en deux composantes : la première, notée ( $\kappa_e$ ), provient du mouvement des électrons, désignée comme conductivité thermique électronique. La deuxième partie, représentée par la conductivité thermique du réseau ( $\kappa_l$ ), exprime la réponse vibratoire du réseau, c'est-à-dire les phonons.

Pour les températures dépassant la température de Debye [39,40], la conductivité thermique du réseau  $\kappa_l$  peut être estimée avec précision à l'aide de la formule de Slack [41]:

$$\kappa_l = \frac{AM V^{\frac{1}{3}} T_D^3}{n_a^{\frac{2}{3}} \gamma^2 T} \quad (3.8)$$

La valeur de  $A$  ( $\text{W}\cdot\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-3}$ ) est déterminée par l'expression suivante :

$$A = 2,43 \times 10^4 / (1 - 0.514 / \gamma + 0.228 / \gamma^2)$$

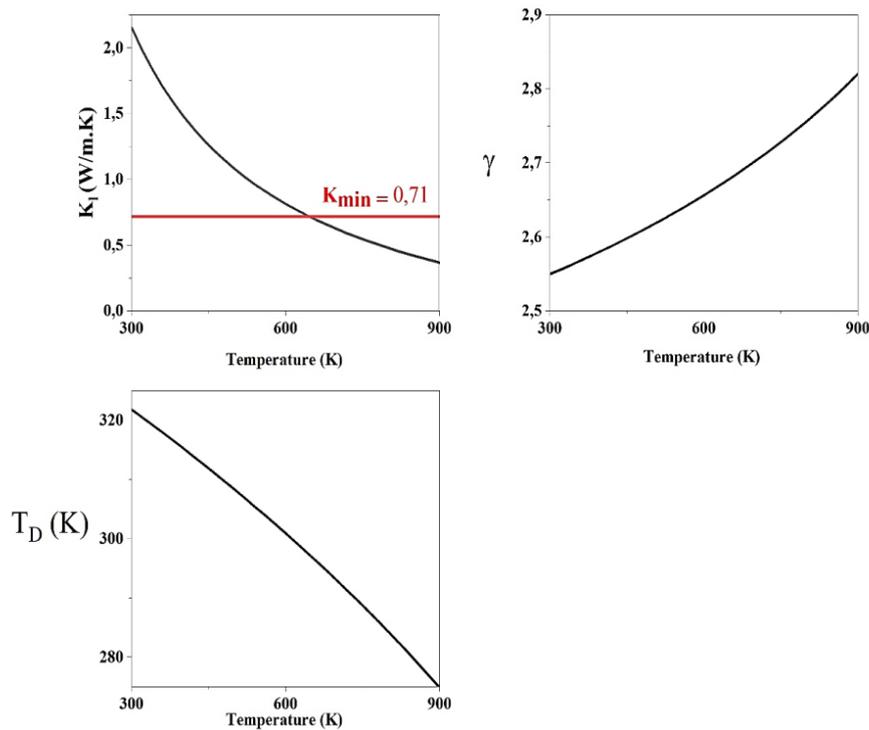
$\gamma$  (Sans dimension) est le paramètre de Grüneisen.  $\bar{M}$  ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) est la masse atomique moyenne,  $V$  (en unité  $\text{m}^3$ ) est le volume atomique moyen,  $T_D$  (en unité K) est la température de Debye et  $n_a$  représente le nombre d'atomes par unité de cellule.

Afin de calculer la contribution du réseau ( $\kappa_l$ ) à la conductivité thermique, nous devons connaître le comportement de certaines fonctions thermodynamiques nécessaires pour calculer  $\kappa_l$ , telles que la température de Debye  $T_D$  et le paramètre de Grüneisen  $\gamma$ , en fonction de la température comprise entre 300 et 900 K. Cela est réalisé en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye, tel qu'implémenté dans le programme Gibbs [16]. Les résultats obtenus sont présentés à la figure 3.11 .

A partir de cette figure, on peut noter que la température de Debye  $T_D$  diminue et le paramètre de Grüneisen  $\gamma$  augmente lentement avec l'augmentation de la température, tandis que la conductivité thermique du réseau  $\kappa_l$  diminue avec l'augmentation de la température.

À des températures de 300 K, 600 K et 900 K, la conductivité thermique du matériau étudié s'est avérée être respectivement de  $2.15 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $0.81 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  et  $0.37 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

Le modèle de Cahill, reconnu pour être un prédicteur précis de la conductivité thermique minimale du réseau ( $k_{\min}$ ) pour une large gamme de matériaux [42,43], donne un résultat d'environ  $k_{\min} \simeq 0,71$  pour ce matériau. Cela démontre qu'il présente une faible conductivité thermique, suggérant ainsi que ce composé pourrait être un bon candidat thermoélectrique.



**Figure 3. 11:** Variation de température de Deby  $T_D$  , paramètre de Grüneisen  $\gamma$ , et de conductivité thermique du réseau ( $\kappa_l$  ) en fonction de la température comprise entre 300 et 900 K, pour le composé BaFZnP

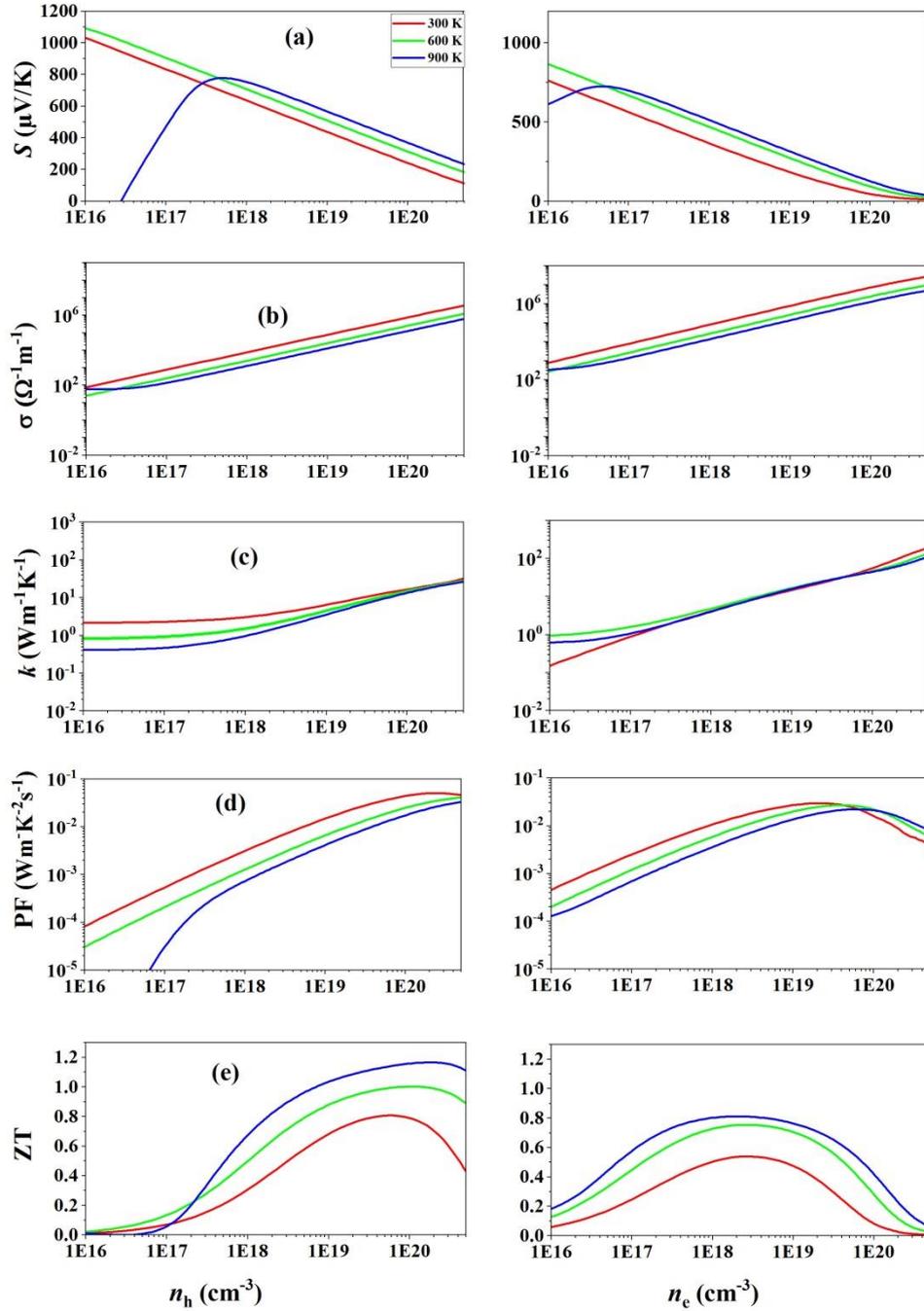
### 3.5.3 Dépendance des propriétés thermoélectriques de BaFZnP de la concentration des porteurs à des températures de 300 K, 600 K et 900 K

La figure 3.12 présente l'évolution du coefficient Seebeck, de la conductivité électrique, de la conductivité thermique, du facteur de puissance (PF) et du facteur de mérite en fonction de la concentration des porteurs pour BaFZnP de types p et n sur une plage de de concentration des porteurs de charges  $10^{16} - 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  à des températures de 300 K, 600 K et 900 K. À partir de ces courbes, plusieurs conclusions peuvent être déduites :

➤ une diminution linéaire du coefficient Seebeck avec l'augmentation de la concentration des porteurs de charge, aussi bien pour celle de type n que pour celles de type p, sur l'ensemble de la plage de concentration des porteurs de charges considérée  $10^{16} - 5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , Ce comportement est caractéristique des semi-conducteurs.

- le coefficient Seebeck du BaFZnP dopé de type p est supérieur à celui du BaFZnP dopé de type n dans toute la concentration de porteur de charge étudiée, Ce résultat est en accord avec la masse effective prévue du porteur de charge (section 4.4.3), où la masse effective des trous au niveau de la bande de valence est supérieure à celle des électrons au niveau de la bande de conduction.
- le coefficient Seebeck augmente à mesure que la température augmente.
- Les conductivités thermiques électriques et électroniques ( $\sigma$  et  $ke$ ) présentent une augmentation proportionnelle à l'augmentation de la concentration des porteurs de charge, tant pour les électrons que pour les trous.
- Pour des concentrations de porteurs de charge équivalentes, les conductivités électriques et thermiques des électrons surpassent celles des trous en raison de la disparité de leurs masses effectives au niveau du VBM (Maximum de la Bande de Valence) et du CBM (Maximum de la Bande de Conduction), tel que décrit à la section 4.4.3.
- Le facteur de puissance (PF) connaît une croissance proportionnelle à l'augmentation de la concentration du porteur de charge ; néanmoins, il commence à décliner à des niveaux de concentration élevés.
- La figure de mérite (ZT) atteint un maximum d'environ 0,82 à 900 K, d'environ 0,75 à 600 K, et d'environ 0,56 à 300 K pour le BaFZnP dopé de type *n*, avec une concentration d'environ  $2,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . En revanche, pour le BaFZnP dopé p, ZT atteint son pic aux alentours de 1,17 à 900 K avec une concentration de trous d'environ  $2,24 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , d'environ 1,01 à 600 K avec une concentration de trous d'environ  $1,40 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , et d'environ 0,81 à 300 K avec une concentration de trous d'environ  $0,72 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

Ces résultats démontrent le potentiel du BaFZnP en tant que matériau thermoélectrique de type p, suggérant des possibilités d'amélioration en réduisant sa conductivité thermique du réseau.



**Figure 3. 12:** Dépendance de la concentration du porteur de charge du coefficient Seebeck (S), de la conductivité électrique ( $\sigma$ ), de la conductivité thermique électronique (k), du facteur de puissance (PF) et du chiffre de mérite (ZT) pour le BaFZnP de type n et de type p à trois températures fixes :  $T = 300, 600$  et  $900$  K.

**RÉFÉRENCES**

- [1] Segall MD, Lindan PJD, Probert MJ, Pickard CJ, Hasnip PJ, Clark SJ, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *J Phys: Condens Matter* 2002;14:2717–44. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/301>.
- [2] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K. H., Kvasnicka, D., Luitz, J., Laskowski, R., Tran, F., Marks, L., & Marks, L. (2019). WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Techn. Universitat.
- [3] Perdew JP, Ruzsinszky A, Csonka GI, Vydrov OA, Scuseria GE, Constantin LA, et al. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Phys Rev Lett* 2008;100:136406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>.
- [4] Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys Rev B* 1990;41:7892–5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>.
- [5] Hamann DR, Schlüter M, Chiang C. Norm-Conserving Pseudopotentials. *Phys Rev Lett* 1979;43:1494–7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.1494>.
- [6] Monkhorst HJ, Pack JD. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys Rev B* 1976;13:5188–92. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [7] A. Love, *A treatise on the mathematical theory of elasticity*, Cambridge "the university press, (1892)..
- [8] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik (Textbook of crystal physics)*, Teubner, Leipzig, (1928).
- [9] Hill R. The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate. *Proc Phys Soc A* 1952;65:349–54. <https://doi.org/10.1088/0370-1298/65/5/307>.
- [10] Hohenberg P, Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys Rev* 1964;136:B864–71. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [11] Kohn W, Sham LJ. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys Rev* 1965;140:A1133–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [12] Tran F, Blaha P. Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential. *Phys Rev Lett* 2009;102:226401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401>.
- [13] Koller D, Tran F, Blaha P. Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential. *Phys Rev B* 2011;83:195134. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.195134>.

- [14] Fang T, Zheng S, Zhou T, Chen H, Zhang P. Validity of Rigid-Band Approximation in the Study of Thermoelectric Properties of p-Type FeNbSb-Based Half-Heusler Compounds. *J Elec Mater*, 2017;46:3030–5. <https://doi.org/10.1007/s11664-016-5122-0>.
- [15] Madsen GKH, Singh DJ. BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities *Comput. Phys. Commun.*2006;175:67–71. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.03.007>.
- [16] Blanco MA, Francisco E, Luaña V. GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model. *Comput. Phys. Commun.* 2004;158:57–72. <https://doi.org/10.1016/j.comphy.2003.12.001>.
- [17] Kabbour H, Cario L, Boucher F. Rational design of new inorganic compounds with the ZrSiCuAs structure type using 2D building blocks. *J Mater Chem* 2005;15:3525. <https://doi.org/10.1039/b506031a>.
- [18] Zhai H, Li X, Du J. First-Principles Calculations on Elasticity and Anisotropy of Tetragonal Tungsten Dinitride under Pressure. *Mater Trans* 2012;53:1247–51. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2011373>.
- [19] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, *Theory of Elasticity, Course of Theoretical Physics*, New York : Pergamon Press, (1980). n.d.
- [20] Bouhemadou A, Khenata R. Prediction study of structural and elastic properties under the pressure effect of  $M_2GaC$  ( $M=Ti, V, Nb, Ta$ ). *J. Appl. Phys.* 2007;102:043528. <https://doi.org/10.1063/1.2773634>.
- [21] Liu Q-J, Liu Z-T, Feng L-P. Elasticity, electronic structure, chemical bonding and optical properties of monoclinic ZrO<sub>2</sub> from first-principles. *Physica B: Condens. Matter* 2011;406:345–50. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.10.057>.
- [22] Yildirim A, Koc H, Deligoz E. First-principles study of the structural, elastic, electronic, optical, and vibrational properties of intermetallic Pd<sub>2</sub>Ga. *CHINESE PHYS B* 2012;21:037101. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/21/3/037101>.
- [23] Kołodziej S, Pawlus S, Ngai KL, Paluch M. Verifying the Approximate Coinvariance of the  $\alpha$  and Johari–Goldstein  $\beta$  Relaxation Times to Variations of Pressure and Temperature in Polyisoprene. *Macromolecules* 2018;51:4435–43. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b00811>.
- [24] Anderson OL. A simplified method for calculating the debye temperature from elastic constants. *J. Phys. Chem. Sol.* 1963;24:909–17. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(63\)90067-2](https://doi.org/10.1016/0022-3697(63)90067-2).

- [25] Langenberg E, Ferreiro-Vila E, Leborán V, Fumega AO, Pardo V, Rivadulla F. Analysis of the temperature dependence of the thermal conductivity of insulating single crystal oxides. *APL Mater.* 2016;4:104815. <https://doi.org/10.1063/1.4966220>.
- [26] Tvergaard V, Hutchinson JW. Microcracking in Ceramics Induced by Thermal Expansion or Elastic Anisotropy. *J. Am. Ceram. Soc.* 1988;71:157–66. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb05022.x>.
- [27] Miao N, Sa B, Zhou J, Sun Z. Theoretical investigation on the transition-metal borides with Ta<sub>3</sub>B<sub>4</sub>-type structure: A class of hard and refractory materials. *Comput. Mater. Sci.* 2011;50:1559–66. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2010.12.015>.
- [28] Langenberg E, Ferreiro-Vila E, Leborán V, Fumega AO, Pardo V, Rivadulla F. Analysis of the temperature dependence of the thermal conductivity of insulating single crystal oxides. *APL Mater.* 2016;4:104815. <https://doi.org/10.1063/1.4966220>.
- [29] Nye JF. *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*. 1st published in pbk. with corrections, 1984. Oxford [Oxfordshire] : New York: Clarendon Press ; Oxford University Press; 1984.
- [30] Amin B, Khenata R, Bouhemadou A, Ahmad I, Maqbool M. Opto-electronic response of spinels MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and MgGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub> through modified Becke-Johnson exchange potential. *Physica B: Condens. Matter* 2012;407:2588–92. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.03.075>.
- [31] Boudiaf K, Bouhemadou A, Al-Douri Y, Khenata R, Bin-Omran S, Guechi N. Electronic and thermoelectric properties of the layered BaFAgCh (Ch=S, Se and Te): First-principles study. *J. Alloys Compd.* 2018;759:32–43. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.142>.
- [32] Mishra UK, Singh J. *Semiconductor device physics and design*. Dordrecht: Springer; 2008.
- [33] Henry M. *Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*, Dunod, ISBN 2. 10 005654 9, paris, 2001.
- [34] Starke R, Schober GAH. Microscopic theory of the refractive index. *Optik* 2017;140:62–85. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.03.088>.
- [35] Xi J, Long M, Tang L, Wang D, Shuai Z. First-principles prediction of charge mobility in carbon and organic nanomaterials. *Nanoscale* 2012;4:4348. <https://doi.org/10.1039/c2nr30585b>.

- [36] Khireddine A, Bouhemadou A, Maabed S, Bin-Omran S, Khenata R, Al-Douri Y. Elastic, electronic, optical and thermoelectric properties of the novel Zintl-phase  $\text{Ba}_2\text{ZnP}_2$ . *Solid State Scin.* 2022;128:106893. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2022.106893>.
- [37] Zakutayev A, Tate J, Schneider G. Defect physics of  $\text{BaCuChF}$  ( $\text{Ch} = \text{S, Se, Te}$ ) p-type transparent conductors. *Phys Rev B* 2010;82:195204. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.195204>.
- [38] J. Xi, M. Long, L. Tang, D. Wang and Z. Shuai, First-principles prediction of charge mobility in carbon and organic nanomaterials, *Nanoscale*, Vol. 4, No. 15, pp. 4348-4369, (2012).
- [39] Li YF, Xiao B, Sun L, Gao YM, Cheng YH. Phonon optics, thermal expansion tensor, thermodynamic and chemical bonding properties of  $\text{Al}_4\text{SiC}_4$  and  $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$ : a first-principles study. *RSC Adv* 2016;6:43191–204. <https://doi.org/10.1039/C6RA05749G>.
- [40] Peng B, Zhang H, Shao H, Xu Y, Zhang X, Zhu H. Thermal conductivity of monolayer  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$ , and  $\text{WS}_2$ : interplay of mass effect, interatomic bonding and anharmonicity. *RSC Adv* 2016;6:5767–73. <https://doi.org/10.1039/C5RA19747C>.
- [41] Slack GA. The Thermal Conductivity of Nonmetallic Crystals. *Solid State Phys.* vol. 34, Elsevier; 1979, p. 1–71. [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60359-8](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60359-8).
- [42] Zevalkink A, Pomrehn GS, Johnson S, Swallow J, Gibbs ZM, Snyder GJ. Influence of the Trierl Elements ( $M = \text{Al, Ga, In}$ ) on the Transport Properties of  $\text{Ca}_5\text{M}_2\text{Sb}_6$  Zintl. *J. Mater. Chem.* 2012;24:2091–8. <https://doi.org/10.1021/cm300520w>.
- [43] Wang J, Chen Z, Li C, Li F, Nie C. Electronic structures, elastic properties, and minimum thermal conductivities of cermet  $\text{M}_3\text{AlN}$ . *J. Solid State Chem* 2014;216:1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.04.008>.

## **CONCLUSION GÉNÉRALE**

L'objectif de cette thèse était de présenter une étude approfondie des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermoélectriques du composé quaternaire de type LaOAgS en couches BaFZnP.

Nous avons adopté deux méthodes complémentaires de premiers principes : la méthode du Pseudopotentiel - Ondes Planes (PP-PW) telle qu'implémentée dans le code CASTEP, et la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées avec potentiel complet (FP-LAPW) telle qu'implémentée dans le code Wien2k. Ces approches reposent sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les principaux résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

### **1. propriétés structurales :**

✓ Les paramètres structuraux calculés, comprenant les paramètres de réseau et les coordonnées atomiques, concordent étroitement avec les données expérimentales disponibles. Les écarts relatifs entre les paramètres de réseau calculés ( $a$  et  $c$ ) et leurs équivalents expérimentaux sont inférieurs à 1%, ce qui atteste de la fiabilité des calculs effectués.

### **2. propriétés d'élasticité :**

✓ Les constantes élastiques monocristallines calculées, obtenues à l'aide de la méthode énergie-déformation, respectent les critères de stabilité mécanique. La disparité significative entre les valeurs de  $C_{11}$  et  $C_{33}$  souligne la forte anisotropie. Ceci est en accord avec la structure en couches de composé étudié.

✓ Les modules élastiques polycristallins ont été déduits à partir des constantes élastiques monocristallines via les approximations de Voigt-Reuss-Hill (VRH). On observe :

➤ La valeur de  $G$  est approximativement la moitié de la valeur de  $B$ , ce qui suggère que BaFZnP présente une plus grande résistance aux variations de volume qu'aux changements de forme.

➤ La valeur de  $\sigma$  obtenue pour BaFZnP est d'environ 0,26, ce qui suggère que la liaison chimique dans ce matériau est principalement ionique.

➤ Selon le critère empirique de Pugh, BaFZnP se trouve à la frontière entre la ductilité et la fragilité.

➤ La valeur de la température de Debye ( $T_D$ ) d'environ 311 K pour BaFZnP suggère que sa conductivité thermique sera modérée.

➤ Le composé examiné exhibe une anisotropie élastique significative.

### 3. Propriétés électroniques

Les fonctions LDA et GGA sous-estiment les bandes interdites des semi-conducteurs et des isolants. Par conséquent, afin d'améliorer les structures de bandes calculées du composé étudié, la fonctionnelle TB-mBJ a été utilisée pour modéliser le potentiel d'échange-corrélation.

Les résultats obtenus révèlent :

- ✓ BaFZnP est un semi-conducteur présentant une bande interdite directe ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ).
- ✓ Le profil de la structure de bande GGA08 est pratiquement similaire à celui correspondant à TB-mBJ, à l'exception de la valeur de la bande interdite TB-mBJ, significativement plus élevée avec  $E_g$  (mBJ) d'environ 1,43 eV par rapport à celle de GGA-PBEsol avec  $E_g$  (PBEsol) d'environ 0,32 eV.
- ✓ La masse effective des trous est beaucoup plus élevée que celle des électrons, ce qui témoigne de la planéité du maximum de la bande de valence par rapport à celle du minimum de la bande de conduction.
- ✓ En se référant aux diagrammes de densité d'états (DOS) calculés, on observe la nature ionique de la liaison Ba-F à l'intérieur du bloc [BaF].

### 4. Propriétés Optique

Nous avons effectué des calculs des divers paramètres optiques du composé étudié, incluant la fonction diélectrique ainsi que les paramètres dérivés essentiels tels que le coefficient d'absorption optique, l'indice de réfraction et la réflectivité. Ces calculs ont été réalisés pour un rayonnement incident polarisé selon les directions [100] et [001], couvrant une vaste plage d'énergie jusqu'à 12 eV.

- ✓ Les spectres optiques calculés révèlent une anisotropie notable.
- ✓ Les origines des transitions électroniques responsables des structures observées dans les spectres optiques ont été attribuées en termes de la structure de bande d'énergie calculée.
- ✓ Le composé exhibe une absorption significative dans la plage des ultraviolets, et sa absorption élevée ainsi que sa réflectivité suggèrent que ce matériau pourrait trouver des applications dans divers dispositifs optoélectroniques.

### Propriétés thermoélectriques

La théorie semi-classique du transport de Boltzmann a été employée pour examiner la variation du coefficient Seebeck, de la conductivité électrique, de la conductivité thermique, du facteur de puissance (PF) et de la figure de mérite en fonction de la concentration de porteurs pour les types p et n de BaFZnP, dans la plage de  $10^{16}$  -  $5 \times 10^{20}$  cm<sup>-3</sup> à des températures de 300 K, 600 K et 900 K.

Les résultats obtenus montrent :

- ✓ Le coefficient Seebeck ( $S$ ) augmente avec l'élévation de la température et diminue avec l'augmentation de la concentration du porteur de charge. Toutefois, à une concentration élevée de trous, il atteint un plateau à des températures élevées.
- ✓ La conductivité électrique ( $\sigma$ ) décroît avec l'augmentation de la température pour une concentration de trous fixe.
- ✓ Les conductivités thermiques électriques et électroniques ( $\sigma$  et  $k_e$ ) augmentent en parallèle avec l'augmentation de la concentration du porteur de charge, que ce soit pour les électrons ou les trous.
- ✓ Le facteur de puissance (PF) augmente proportionnellement à l'augmentation de la concentration du porteur de charge.
- ✓ L'efficacité thermoélectrique calculée, représentée par le chiffre de mérite sans dimension  $ZT$  élevé, suggère que les composés étudiés démontrent une performance thermoélectrique élevée de type p. Cette performance pourrait être encore améliorée en réduisant davantage la conductivité thermique du réseau.

# **APPENDICE**

## APPENDICE A

### PROPRIÉTÉS D'ÉLASTICITÉ

Les propriétés d'élasticité définissent le comportement d'un matériau qui subit une déformation légère lorsqu'il est soumis à des contraintes externes, puis récupère et revient à sa forme d'origine une fois la déformation terminée. Lors de l'étude des comportements mécaniques d'un matériau, il est essentiel de prendre en compte l'élasticité des solides, c'est-à-dire la manière dont le matériau répond aux forces appliquées.

Les forces sont décrites par des tenseurs appelés tenseurs des contraintes, qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent. Le rapport contrainte/déformation est appelé module élastique. Pour de petites contraintes, ce module est constant et le matériau se comporte de manière élastique. Par conséquent, à partir des constantes élastiques, on peut obtenir des informations précieuses sur la stabilité mécanique et la rigidité des liaisons entre les plans atomiques adjacents, les vitesses des ondes sonores, l'anisotropie des liaisons chimiques, la température de Debye, et d'autres propriétés liées à la réponse élastique du matériau [1].

#### A.1 Relation contrainte-déformation

Le domaine dans lequel la relation entre la force et la déformation est linéaire et réversible est appelé le domaine d'élasticité. Dans ce domaine, les déformations sont petites, et le solide reprend sa forme initiale lorsque la force cesse. La loi de Hooke énonce que la déformation  $\epsilon_k$  est directement proportionnelle à la contrainte  $\sigma_i$  [1]. La constante de proportionnalité est représentée par les modules d'élasticité  $C_{ij}$  [2]. Cette loi est exprimée par la relation suivante :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (\text{A.1})$$

Le tenseur  $C_{ijkl}$  est un tenseur d'ordre 4 appelé tenseur de rigidité élastique, et il définit les constantes élastiques du matériau. Lorsqu'on considère un solide en trois dimensions, le nombre de combinaisons possibles des quatre indices ijkl est de  $3^4 = 81$  éléments. Des considérations de symétrie sur les tenseurs de  $\sigma_{ij}$  et de  $\epsilon_{kl}$ , ainsi que l'application de la relation de Maxwell  $C_{ijkl} = C_{klij}$  [3], permettent généralement de réduire cela à une matrice 6×6. De plus, la symétrie du solide cristallin réduit significativement ce nombre [4].

Les composantes  $C_{ijkl}$  peuvent être transformées en  $C_{\alpha\beta}$  par la réorganisation des indices selon la notation de Voigt.

Notation tensorielle	11	22	33	23 ou 32	13 ou 31	12 ou 21
Notation matricielle	1	2	3	4	5	6

Pour les contraintes :

$$\sigma_{11} = \sigma_1, \quad \sigma_{22} = \sigma_2, \quad \sigma_{33} = \sigma_3, \quad \sigma_{23} = \sigma_4, \quad \sigma_{13} = \sigma_5, \quad \sigma_{12} = \sigma_6$$

De même pour les déformations :

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_1, \quad \varepsilon_{22} = \varepsilon_2, \quad \varepsilon_{33} = \varepsilon_3, \quad \varepsilon_{23} = \varepsilon_4, \quad \varepsilon_{13} = \varepsilon_5, \quad \varepsilon_{12} = \varepsilon_6$$

La loi de Hooke généralisée peut être exprimée sous forme matricielle comme suit :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} \\ \varepsilon_{12} \end{pmatrix} \quad (\text{A.2})$$

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{zx} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix} \quad (\text{A.3})$$

Le nombre des coefficients  $C_{\alpha\beta}$  indépendants dépend de la symétrie du matériau.

Pour un cristal tétragonale, ils sont réduits à 6 composants, ( $C_{11}$ ,  $C_{33}$ ,  $C_{44}$ ,  $C_{66}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{13}$ ).

$C_{11}$  : la résistance à la contrainte (compression ou traction) appliqué sur les plans (100) suivants les directions  $\langle 001 \rangle$  (sur le plan X selon l'axe X).

$C_{33}$  : la résistance à la contrainte (compression ou traction) appliquer sur les plans (001) suivants les directions  $\langle 001 \rangle$  (sur le plan Z selon l'axe Z)

$C_{44}$  : représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliqué sur le plan (100) suivant la direction [010] (sur le plan X selon l'axe Y)

$C_{66}$  : représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliqué sur le plan (001) suivant la direction [100] (sur le plan Z selon l'axe X)

Les constantes  $C_{12}$  et  $C_{13}$ , bien qu'elles n'aient pas de signification physique simple en elles-mêmes, prennent tout leur sens lorsqu'elles sont combinées avec d'autres constantes. Ces combinaisons fournissent des informations supplémentaires sur le comportement élastique des matériaux tétraonaux.

La matrice correspondante des constantes élastiques  $C_{\alpha\beta}$  pour un cristal tétraonale est présentée ci-dessous :

$$C_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad (\text{A.4})$$

## A.2 propriétés d'élasticité de la phase polycristalline du matériau

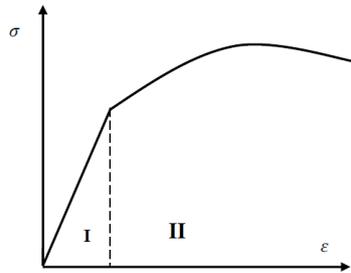
Nous pouvons établir une relation entre les propriétés mécaniques des matériaux et leur variation de volume en appliquant une pression. Comme le volume du corps ne peut diminuer que lorsque la pression augmente, les variations du volume  $V$  et de la pression  $P$  sont donc inversement proportionnelles. Ainsi, une compression sous une pression  $P$  permet de définir le module de Young  $E$ , le coefficient de Poisson  $\nu$ , le module de compression  $B$ , et le module de cisaillement  $G$ .

### A.2.1 Module de Young

Le module de Young, noté  $E$ , ou module d'élasticité, représente le rapport entre la contrainte de traction appliquée à un matériau et la déformation qui en résulte, c'est-à-dire l'allongement relatif. Sa constance est maintenue tant que la déformation reste limitée et que la limite d'élasticité du matériau n'est pas atteinte.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (\text{A.5})$$

Le module de Young peut être déterminé en utilisant la pente de la partie linéaire de la fonction :  $\sigma = f(\varepsilon)$  (Voir la figure A.1).



**Figure A.1** : Diagramme contrainte-déformation d'un matériau I - Domaine d'élasticité, II - Domaine de plasticité.

- Domaine I: Zone élastique, où la relation entre  $\sigma$  (contrainte) et  $\varepsilon$  (déformation) est linéaire.
- Domaine II: Zone plastique, où la relation entre  $\sigma$  et  $\varepsilon$  devient non linéaire.

Dans le cas de la traction uni axiale le long de l'axe x d'une éprouvette cylindrique (solide isotrope), on observe un allongement le long de l'axe x et une compression dans les directions transversales. La déformation le long de l'axe ox est caractérisée par le module de Young  $E$ , qui mesure la résistance du solide au changement de sa longueur [4] :

$$E_x = \frac{\sigma_x}{\varepsilon_x} \quad (\text{A.6})$$

Le module de Young  $E_x$ , caractérise la résistance du solide à la déformation uniaxial et est exprimé en GPa. Il dépend de plusieurs facteurs [4] :

- L'énergie des liaisons entre atomes.
- La nature des forces élastiques de rappel.
- La structure du matériau (amorphe, cristallin).

### A.2.2 Coefficient de poisson

L'allongement  $x$  de l'éprouvette dans le sens de la traction s'accompagne d'une augmentation de volume. En cas de déformation élastique, il y a une compensation partielle de cette augmentation de volume par contraction latérale de l'éprouvette ( $\Delta y$  et  $\Delta z$ ) dans les directions perpendiculaires à la traction. Les déformations relatives dans les directions  $y$  et  $z$  sont égales pour un matériau isotrope et peuvent s'écrire sous la forme :

$$\varepsilon_y = \frac{\Delta y}{y_0}, \varepsilon_z = \frac{\Delta z}{Z_0} \quad (\text{A.7})$$

On définit le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) comme étant :

$$\nu = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_x} = -\frac{\varepsilon_z}{\varepsilon_x} \quad (\text{A.8})$$

Le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) est défini comme le rapport entre la contraction latérale et l'élongation longitudinale. L'utilisation du signe négatif vise à éliminer le signe négatif associé à la déformation latérale.

Le coefficient de Poisson est un nombre sans dimension compris dans l'intervalle théoriquement entre 0 et 0,5. Si le coefficient est égal à 0,25 ou très proche de cette valeur, le matériau est considéré comme parfaitement isotrope. Lorsqu'il est égal à 0,5, le matériau est considéré comme parfaitement incompressible [5].

### A.2.3 Le module de cisaillement

Le module de cisaillement ( $G$ ), qui caractérise la propension d'un objet à subir une déformation de cisaillement (un changement de forme à volume constant) lorsqu'il est soumis à des forces opposées, est défini comme la contrainte de cisaillement sur une déformation de cisaillement. En d'autres termes,  $G$  décrit la réponse du matériau à la contrainte de cisaillement.

### A.2.4 Module de compressibilité

Le module de compression  $B$  (également appelé module de rigidité à la compression) est défini comme la variation relative de volume sous l'effet d'une pression appliquée. Il peut être exprimé comme suit :

$$B = -V \frac{dV}{dP} \quad (\text{A.9})$$

Où :  $V$  est le volume du corps à une pression appliquée  $P$  .

Le module de compression  $B$  mesure la résistance d'un matériau à une diminution de volume sous l'effet d'une pression externe. Un  $B$  élevé indique une faible compressibilité.

Le signe (-) indique que la pression ( $\Delta P$ ) et  $\Delta V$  sont dans deux directions opposées. Le module de compressibilité  $B$  permet donc de décrire la réponse d'un solide à un changement de volume [10] et donne ainsi une estimation de la réponse élastique d'un matériau à une pression hydrostatique.

Parmi les grandeurs élastiques qui peuvent être déduites ou calculées en utilisant les constantes élastiques, on trouve le module de cisaillement  $G$  et ses limites supérieure et inférieure, respectivement appelées le module de Voigt ( $G_V$ ) et le module de Reuss ( $G_R$ ), le module de Young ( $E$ ), et le coefficient de Poisson ( $\nu$ ).

Le module de compressibilité isotrope  $B$  et le module de cisaillement  $G$  sont déterminés par Mehl [6]. Ces quantités ne peuvent pas être généralement calculées directement à partir du  $C_{ij}$ , mais nous pouvons utiliser les valeurs pour définir des limites sur les modules isotropes. Reuss a trouvé les limites inférieures ( $B_R$  et  $G_R$ ) pour tous les réseaux [7,8], alors que Voigt découvrait les limites supérieures ( $B_V$  et  $G_V$ ) [7,8]. Hill a prouvé qu'on peut moyenniser les limites de Voigt et de Reuss, et suggéra que les modules efficaces réels pourraient être rapprochés par la moyenne arithmétique des deux limites ( $G_H$ ) [9,10]:

$$B_H = \frac{B_V + B_R}{2} \quad (\text{A.10})$$

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (\text{A.11})$$

Les expressions pour le module de Young et le coefficient de Poisson sont déduites des relations suivantes [11,12] :

$$E = \frac{9B_H G_H}{3B_H + G_H} \quad (\text{A.12})$$

$$\nu = \frac{3B_H - 2G_H}{2(3B_H + G_H)} \quad (\text{A.13})$$

Dans le système tétragonale, les modules de compressibilité ( $B$ ) et de cisaillement ( $G$ ) des composés polycristallins peuvent être estimés à partir des constantes élastiques individuelles ( $C_{ij}$ ) en utilisant l'approximation de Voigt et celle de Reuss [11,12]. Ces approches sont représentées dans les équations suivantes :

$$B_V = \frac{1}{9}(2C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33} \quad (\text{A.14})$$

$$G_V = \frac{1}{30}(C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13} + 12C_{44} + 12C_{66}) \quad (\text{A.15})$$

$$B_R = ((C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2) / (C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}) \quad (\text{A.16})$$

$$G_R = (5C_{44}C_{66}[(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2]) / (2[3B_V C_{44}C_{66} + (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2(C_{44} + C_{66})]) \quad (\text{A.17})$$

### A.2.5 Anisotropie élastique

L'anisotropie dans les cristaux constitue un paramètre physique d'intérêt supplémentaire en ce qui concerne les propriétés d'élasticité des solides. Elle se manifeste dans la liaison entre les atomes dans différentes directions cristallographiques. Les caractéristiques anisotropes de la liaison et de la stabilité structurale sont généralement définies par les constantes élastiques  $C_{ij}$ . Ces constantes sont fréquemment associées au module de cisaillement  $G$  et au module de Young  $E$ .

Il est indispensable d'évaluer l'anisotropie élastique d'un solide afin de mieux comprendre les microfissures induites dans le matériau en raison des variations observées des propriétés du coefficient de dilatation thermique et des propriétés d'élasticité [13,14]. Diverses méthodes ont été élaborées pour décrire l'anisotropie élastique des matériaux, et certaines d'entre elles seront énumérées dans cette étude.

### A.2.6 Vitesses acoustique isotropes et température de Debye

La température de Debye est un paramètre fondamental important lié à plusieurs propriétés physiques [15], telles que la chaleur spécifique, la température de fusion et l'énergie de vibration au point zéro. Nous avons calculé la température de Debye ( $T_D$ ) de notre composé en utilisant la vitesse de son moyenne, selon l'équation suivante [16]:

$$T_D = \frac{h}{K_B} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} g_m \quad (\text{A.18})$$

où  $\hbar$  est la constante de Planck réduite,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $n$  est le nombre d'atomes par unité de formule,  $M$  est la masse moléculaire par unité de formule,  $\rho$  est la densité, et  $v_m$  est la vitesse moyenne du son

L'équation qui représente la vitesse moyenne du son dans nos composés est la suivante [16]:

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (\text{A.19})$$

Où  $v_l$  et  $v_t$  sont les vitesses longitudinale et transversale des ondes acoustiques qui peuvent être calculées via les équations de Navier [17]:

$$v_s = \left( \frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{A.20})$$

$$v_l = \left( \frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.21)$$

### A.3 Les critères de stabilité

La stabilité mécanique des cristaux a fait l'objet d'études théoriques approfondies. Il a été suggéré que les conditions de stabilité de Born sont uniquement valables pour l'analyse des réseaux qui n'ont subi aucune contrainte extérieure. L'examen de la stabilité mécanique de la maille cristalline a été initialement formulé par M. Born et K. Huang [18]. Ils ont démontré que, en développant l'énergie interne d'un cristal en puissances des contraintes imposées et en imposant la convexité de l'énergie, il est possible d'obtenir des critères de stabilité en termes de conditions sur les constantes élastiques. Ainsi, une condition nécessaire pour la stabilité mécanique est que la matrice des constantes élastiques ( $C$ ) soit positivement définie (critère de Born). Une matrice est positivement définie si les déterminants des matrices d'ordres successifs qui la composent sont tous positifs.

La stabilité mécanique des cristaux a été le sujet des études théoriques extensives. Il a été suggéré que les conditions de stabilité de Born sont seulement valides pour l'analyse des réseaux qui n'ont été soumis à aucune contrainte extérieure.

Pour une maille tétragonale, les conditions suivantes peuvent être formulées [11]:

$$(C_{11} - C_{12}) > 0 \quad (\text{A.22})$$

$$(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0 \quad (\text{A.23})$$

$$(2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}) > 0 \quad (\text{A.24})$$

$$C_{11} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0, C_{66} > 0 \quad (\text{A.25})$$

## APPENDICE B

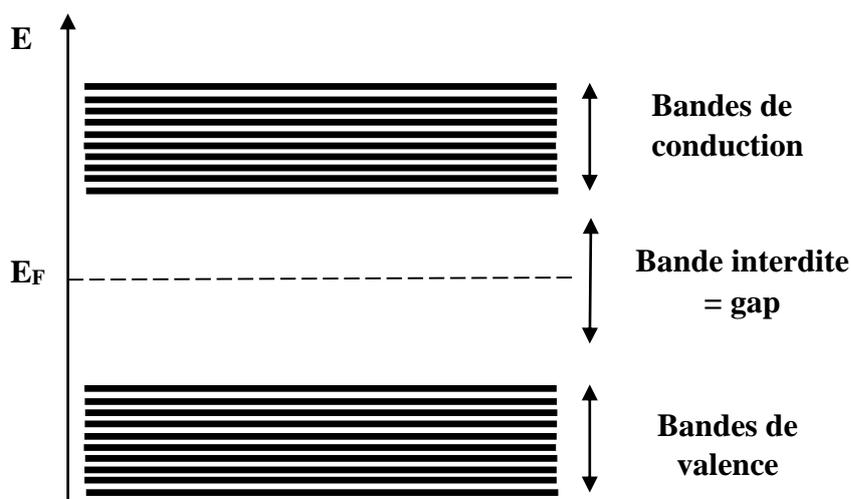
### PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES

#### B.1 Structure de bandes énergétiques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans leur capacité à nous permettre d'analyser et de comprendre la nature des liaisons chimiques formées entre les différents éléments du matériau en calculant le taux d'occupation de chaque état atomique, et par conséquent, le transfert de charge entre les atomes. Ces propriétés peuvent être déduites à partir de leurs structures de bandes, de leurs densités d'états et de leurs densités de charge.

Le solide est un système complexe qui comprend un grand nombre d'atomes et d'électrons. Chaque atome possède plusieurs niveaux d'énergie distincts, et un électron lié à un tel atome occupe nécessairement l'un de ces niveaux. Cependant, dans une structure cristalline, les niveaux d'énergie des atomes individuels se combinent pour former des bandes d'énergie dans la structure globale du cristal. Ces bandes d'énergie, appelées bandes d'énergies "autorisées", sont séparées par des zones "interdites", comme illustré dans la figure B.1.

Les niveaux et les bandes d'énergie sont représentés sur un diagramme vertical, suivant les énergies croissantes. Les deux principales bandes d'énergie, la bande de valence (la plus basse) et la bande de conduction (la plus haute, entièrement occupée par les électrons), sont séparées par la bande interdite. Ces bandes déterminent principalement les propriétés de transport des électrons au sein du matériau [19].



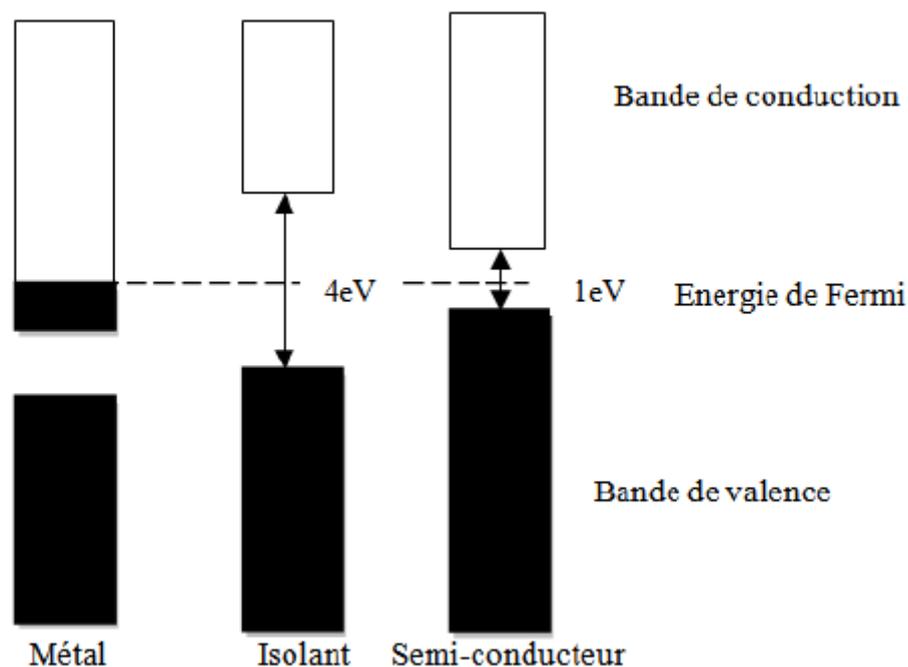
**Figure B.1** : Bandes d'énergie de valence, bandes d'énergie de conduction, bande interdite et le niveau de Fermi.

Le niveau de Fermi représente 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 joue un rôle crucial dans la détermination des propriétés de conduction d'un matériau.

La connaissance de la structure de la bande permet d'obtenir des informations essentielles sur la stabilité structurale et de corréler les structures cristallines avec des propriétés physiques telles que la conductivité électronique, les propriétés optiques et magnétiques.

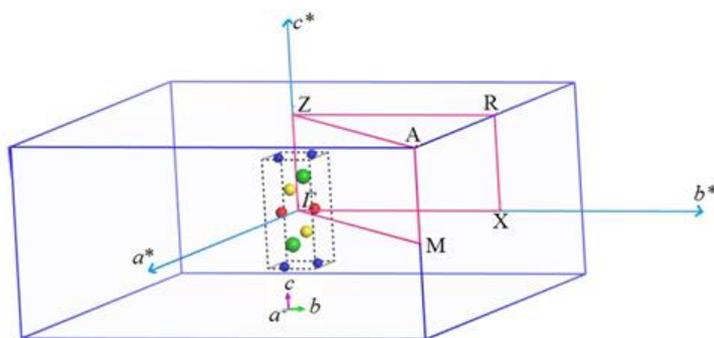
La conductivité électrique d'un matériau est déterminée par la distribution des électrons dans les bandes de conduction et de valence. Dans un métal, la bande de conduction est partiellement occupée. Ces électrons de haute énergie peuvent être facilement dispersés dans des états inoccupés lors de l'application d'un champ électrique externe, ce qui confère une bonne conductivité électrique aux métaux.

En fonction de la largeur des bandes et de la position du niveau de Fermi, on peut obtenir un métal, un semi-conducteur ou un isolant, comme illustré dans la figure B.2 [20].



**Figure B.2:** Relation entre la position des bandes d'énergie et le niveau de Fermi qui donne le comportement électronique métallique, semi-conducteur, et isolant [20].

La structure de bande représente les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier les calculs, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. La figure B.3 montre la zone de Brillouin liée à la structure tétragonale avec les points-k de haute symétrie utilisée dans les calculs de structure de bande exécutés dans la présente étude. Les points k de haute symétrie de la zone de Brillouin pour le réseau tétragonal possèdent les coordonnées suivantes : A (0.5, 0.5, 0.5), M (0.5, 0.5, 0),  $\Gamma$  (0, 0, 0), Z (0, 0, 0.5), R (0, 0.5, 0.5) et X (0, 0.5, 0).



**Figure B.3:** Points et droites de symétrie élevée dans la zone de Brillouin A (0,5, 0,5, 0,5), M (0,5, 0,5, 0),  $\Gamma$  (0, 0, 0), Z (0, 0, 0,5), R (0, 0,5, 0,5) et X (0, 0,5, 0).

## B.2. Densité d'états électroniques

Pour comprendre les changements dans la structure électronique, on peut utiliser un deuxième outil d'analyse des résultats, à savoir les courbes de densité d'états :

- La Densité d'États Électroniques Totale (TDOS ; Total Density of States) présente le nombre d'états mono électroniques en fonction de l'énergie.
- La Densité d'États Électroniques Partielle (PDOS ; Partial Density of States) permet de réaliser une projection des orbitales monos électroniques sur une base d'orbitales atomiques localisées autour des différents noyaux de la maille. Cela permet d'obtenir une identification approximative du type d'orbitales constituant chaque bande, en termes d'orbitales (s, p, d, ou f) des atomes constitutifs du système.

## APPENDICE C

### PROPRIÉTÉS OPTIQUES

Afin de susciter un intérêt technologique significatif et de développer de nouveaux dispositifs pour l'optoélectronique et la magnéto-optique, il est essentiel d'étudier les propriétés optiques des matériaux. Ces propriétés découlent de l'interaction d'un solide avec une onde électromagnétique de fréquence variable.

La compréhension précise des propriétés optiques est cruciale pour évaluer les matériaux et leurs applications en optoélectronique. Par exemple, l'indice de réfraction fournit des informations sur le confinement optique des radiations dans la zone active, ce qui a une incidence sur le fonctionnement des lasers à puits quantiques. À cet égard, nous avons examiné les propriétés optiques de BaFZnP.

Les propriétés optiques d'un matériau sont généralement décrites par la fonction diélectrique complexe  $\mathcal{E}(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$  où  $\varepsilon_1(\omega)$  et  $\varepsilon_2(\omega)$  représentent respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique.

La partie imaginaire de la fonction diélectrique représente l'absorption optique dans le milieu, calculée à partir des éléments matriciels du moment entre les états électroniques occupés et inoccupés dans la première zone de Brillouin. Elle peut être déduite de la structure de bande électronique d'un solide en considérant les transitions entre les bandes de valence et les bandes de conduction, conformément à la théorie de la perturbation[21,22].

La partie réelle caractérise la dispersion du rayonnement incident lorsqu'il traverse un milieu, parfois appelée la partie dispersive. Elle est déduite à partir de la partie imaginaire de la fonction diélectrique en utilisant la relation de Kramers-Kronig[23,24] :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{C.1})$$

La compréhension des deux aspects, réel et imaginaire, de la fonction diélectrique nous permet d'établir d'autres constantes optiques cruciales. En particulier, les constantes optiques telles que l'indice de réfraction  $n(\omega)$ , la réflectivité  $R(\omega)$ , et l'absorption  $\alpha(\omega)$  sont calculées en utilisant des relations bien établies qui leur sont associées :

$$n(\omega) = \frac{\left[ \varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega) \right]^{\frac{1}{2}} + \varepsilon_1(\omega)}{2} \quad (\text{C.2})$$

$$R(\omega) = \frac{[n-1]^2 + k^2}{[n+1]^2 + k^2} \quad (\text{C.3})$$

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

Où :  $k$  est le coefficient d'extinction,  $\lambda$  la longueur d'onde de la lumière

## APPENDICE D

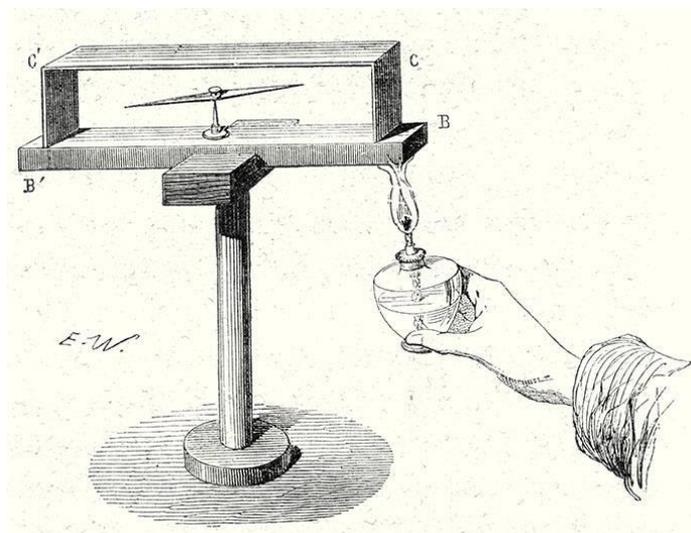
### PROPRIÉTÉS THERMOÉLECTRIQUES

#### D.1 Les effets thermoélectriques

L'effet thermoélectrique est un phénomène physique caractéristique de certains matériaux qui contribue à la conversion de l'énergie. Un matériau thermoélectrique a la capacité de transformer directement la chaleur en électricité (génération d'électricité) ou de déplacer des calories par l'application d'un courant électrique [25] (application de réfrigération). Ainsi, l'énergie thermique peut être convertie en énergie électrique et vice versa.

##### D.1.1 Effet Seebeck

En 1821, Thomas Johann Seebeck a observé que l'aiguille d'une boussole, placée à proximité d'un circuit fermé composé de deux matériaux, se déviait lorsque les deux jonctions étaient à des températures différentes [26]. Un courant électrique était ainsi généré, entraînant la déviation de l'aiguille de la boussole conformément à la loi d'Ampère (voir figure D.1).



**Figure D.1** : Instrument utilisé par Seebeck pour observer la déviation de l'aiguille d'une boussole due à un courant thermoélectrique [26]

La différence de température engendre une tension susceptible de générer un courant électrique dans un circuit fermé, phénomène connu sous le nom d'effet Seebeck. La figure D.1 illustre le dispositif expérimental permettant d'observer l'effet Seebeck. Deux matériaux (a et b) sont

connectés en série, avec une jonction chauffée (TC) et l'autre refroidie (TF). Une différence de potentiel peut être mesurée dans le circuit aux extrémités libres de (b) (ayant la même température). La tension  $\Delta V$  produite est proportionnelle au gradient de température par le coefficient de Seebeck  $S$  (également appelé puissance thermique) [27]. Il est décrit localement par la création d'une force électromotrice (f.e.m) exprimée comme suit [28]:

$$E_{fem} = S(T_f - T_C) \quad (D.1)$$

Ou 
$$\Delta V = S(T_f - T_C) \quad (D.2)$$

Avec  $V_{Seebeck}$  ( $V.K^{-1}$ ) est le coefficient Seebeck du matériau, il est à noter que le pouvoir thermoélectrique d'un matériau fait référence à la valeur absolue de son coefficient Seebeck.

Pour les thermocouples, le coefficient Seebeck est déterminé par [29]:

$$S = \frac{S_n \sigma_n + S_p \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} \quad (D.3)$$

$S_p$  ( $S_n$ ) est le coefficient de Seebeck des trous (électrons),  $\sigma_p$  ( $\sigma_n$ ) est la conductivité électrique des trous (électrons).

### D.1.2 Effet Peltier

En 1834, Jean Charles Athanase Peltier a découvert qu'un courant traversant la jonction dans un sens refroidit la jonction, absorbant ainsi la chaleur de l'environnement ( $Q > 0$ ) [30]. Lorsque le sens du courant est inversé, la jonction est chauffée, libérant ainsi de la chaleur dans l'environnement ( $Q < 0$ ). Peltier a eu du mal à trouver une explication satisfaisante, et des incertitudes sur l'origine physique de l'effet ont persisté jusqu'en 1838, lorsque le physicien russe Heinrich Friedrich Emil Lenz a démontré que l'effet découvert par Peltier est un phénomène non directement lié à l'effet Joule. Il consiste en l'éjection ou l'absorption de chaleur ( $Q$ ) proportionnelle au courant électrique, avec le coefficient de proportionnalité qui a ensuite été nommé d'après J. Peltier [31]. Ce phénomène est appelé l'effet Peltier et est quantifié par le coefficient de Peltier donné par la relation [32]:

$$Q = \pi_{ab} . I \quad (D.4)$$

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



**Figure D.2** : Effet Peltier en fonction du sens du courant

(a) absorption (b) dégagement de la chaleur

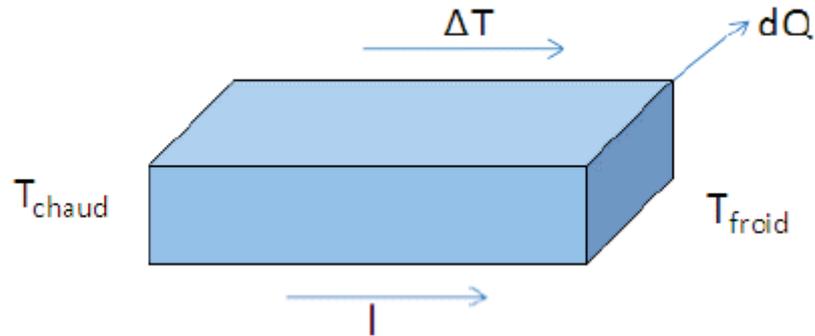
### D.1.3 Effet Thomson

En 1851, William Thomson, plus connu sous le nom de Lord Kelvin, a établi une connexion entre les deux effets par la thermodynamique [33]. Thomson a découvert l'effet Thomson, selon lequel un matériau unique transportant un courant électrique peut absorber ou libérer de la chaleur s'il présente une différence de température sur sa longueur. L'absorption ou le dégagement de chaleur dépend de la direction du courant et est proportionnel au courant électrique  $i$  et au gradient de température, grâce à un coefficient de proportionnalité  $\beta_{th}$  (coefficient Thomson) [32] :

$$Q = -\beta_{th} i \Delta T \quad (D.5)$$

Où  $\beta_{th}$  le coefficient Thomson.

$Q$  est la chaleur absorbée ou libérée par unité de temps et par unité de volume et  $i$  est la densité de courant.



**Figure D.3** : Schéma de principe de l'effet Thomson [32]

Lord Kelvin (William Thomson) a démontré l'interdépendance des trois effets Seebeck, Peltier et Thomson. Ces trois coefficients sont liés par les relations suivantes [32,34] :

$$\pi = S.T \quad (\text{D.6})$$

$$\frac{ds}{dt} = \frac{\beta_{th}}{T} \quad (\text{D.7})$$

La relation D.6 met en évidence la réversibilité entre l'effet Seebeck et l'effet Peltier, permettant ainsi de déterminer le coefficient Peltier à partir du coefficient Seebeck. Le transfert de chaleur peut être déterminé à partir des mesures de tension et de température, lesquelles sont beaucoup plus simples à réaliser.

Les relations de Kelvin démontrent que les trois effets Seebeck, Peltier et Thomson coexistent simultanément dans tout matériau lorsqu'il est soumis à une différence de température et à un courant électrique.

## D.2 La figure de mérite

Les propriétés d'un matériau thermoélectrique sont évaluées à l'aide d'un nombre sans dimension, appelé facteur de mérite  $ZT$ , déterminé par la relation [28] :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (\text{D.8})$$

T : la température absolue (K).

S : le pouvoir thermoélectrique ou coefficient Seebeck ( $V.K^{-1}$ ).

$\sigma$  : La conductivité électrique ( $\Omega^{-1}.m^{-1}$ ).

$\kappa$  : La conductivité thermique ( $W/m.K$ ).

Le facteur ZT caractérise l'efficacité du matériau, et la condition  $ZT \geq 1$  est généralement considérée pour des applications pratiques.

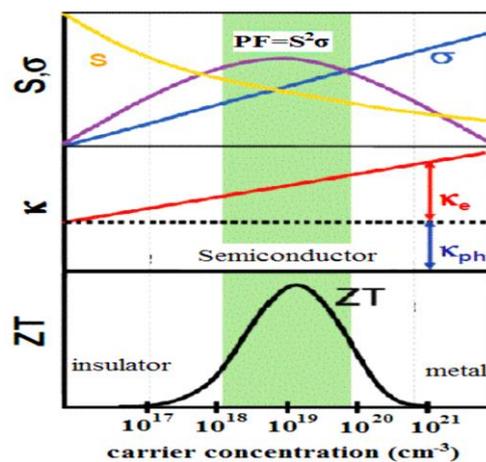
Dans un solide, la conductivité thermique résulte de deux contributions distinctes : l'une provient du réseau cristallin par le biais des phonons  $\kappa_L$ , et l'autre provient directement des électrons  $\kappa_e$  :

$$\kappa = \kappa_L + \kappa_e \quad (D.9)$$

La contribution des électrons à la conductivité thermique,  $\kappa_e$  peut être lié à la conductivité électrique  $\sigma$  par [35] :

$$\kappa_e = L\sigma T \quad (D.10)$$

Où : L est le facteur de Lorenz, qui vaut :  $2.4 \times 10^{-8} W \Omega K^{-2}$ .



**Figure D.4:** Evolution de figure de mérite ZT et des différentes propriétés électriques et thermiques en fonction de la concentration du porteur de charge [36]

Le lien entre la concentration de porteurs  $n$  et le coefficient Seebeck  $S$  peut être compris à l'aide de modèles de transport électronique. Le coefficient Seebeck peut s'écrire [36] :

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (\text{D.11})$$

Un autre défi lié à l'optimisation de  $ZT$  est que la conductivité augmente avec le nombre de porteurs de charge ( $n$ ), ce qui diminue le coefficient Seebeck. Cela est lié à la masse effective des porteurs de charge. Une masse effective plus importante conduit à un coefficient Seebeck amélioré. Cela signifie que les porteurs de charge ont une masse élevée, entraînant des mobilités plus réduites. Cependant, la conductivité électrique est directement proportionnelle à la mobilité.

### D.3 Les différentes classes de matériaux thermoélectriques

Il existe trois types de matériaux : les métaux (sans bande interdite), les semi-conducteurs (avec des bandes interdites de petite taille) et les isolants (avec des bandes interdites de grande taille). Le tableau 4.1 fournit quelques ordres de grandeur des propriétés thermoélectriques :

**Tableau D.1** : Propriété thermoélectrique des métaux, semi-conducteurs et isolants [36].

Propriétés	Métaux	Semi-conducteurs	Isolants
$S$ ( $\mu\text{V.K}^{-1}$ )	$\sim 5$	$\sim 200$	$\sim 10^3$
$\sigma$ ( $\Omega^{-1}\text{.cm}^{-1}$ )	$\sim 10^6$	$\sim 10^3$	$\sim 10^{-12}$
$Z$ ( $\text{K}^{-1}$ )	$\sim 3 \cdot 10^{-6}$	$\sim 2 \cdot 10^{-3}$	$\sim 5 \cdot 10^{-17}$

Afin d'atteindre un facteur de mérite élevé, il est essentiel de posséder simultanément un pouvoir thermoélectrique significatif pour convertir efficacement un gradient de température en différence de potentiel (ou flux de chaleur en électricité), une faible résistivité électrique pour limiter l'effet Joule, et une faible conductivité thermique pour imposer un gradient le plus important possible. Ce facteur dépend des propriétés de transport de ces matériaux, permettant ainsi de les classer en fonction de leur capacité à transformer des flux de chaleur en électricité, ou inversement. Les trois propriétés  $S$ ,  $\rho$  et  $\kappa$ , auxquelles le facteur de mérite  $ZT$  est lié, sont interdépendantes et évoluent.

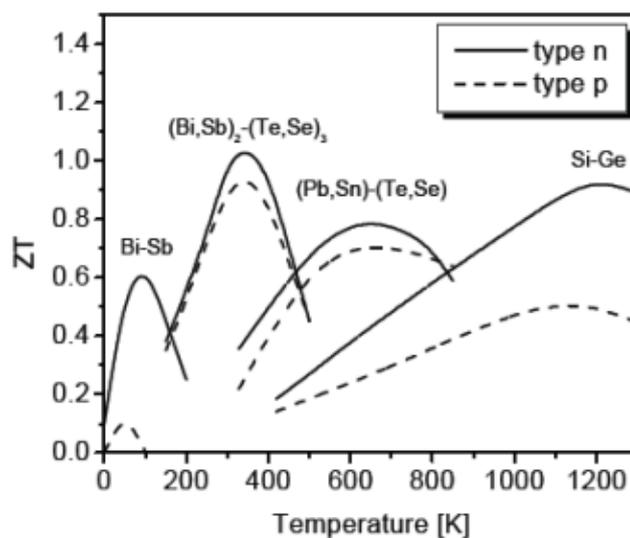
## **D.4 Les matériaux thermoélectriques conventionnels et actuels**

Depuis la découverte du premier effet thermoélectrique, et malgré leur utilisation dans des applications spécifiques, les matériaux thermoélectriques n'ont pas encore trouvé une place dans la commercialisation à grande échelle pour des applications domestiques ou une génération d'électricité compétitive. Le pouvoir thermoélectrique de ces matériaux doit être supérieur à 2 pour envisager la concurrence avec les systèmes de réfrigération actuels et les générateurs d'électricité classiques, une valeur qui n'a pas encore été atteinte dans l'industrie. Après la crise énergétique des années 70, d'importants efforts ont été déployés pour obtenir de nouveaux éléments dans la génération d'énergie capable de remplacer le pétrole. Les changements climatiques résultant du réchauffement de notre planète ont également incité à intensifier les efforts dans le domaine des énergies écologiques et de la récupération de chaleur à partir de différents moteurs et autres sources.

### **D.4.1 Les matériaux conventionnels**

Depuis les années 70, suite à sa découverte par Goldsmith, le tellure de bismuth  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  est considéré comme le matériau thermoélectrique par excellence.

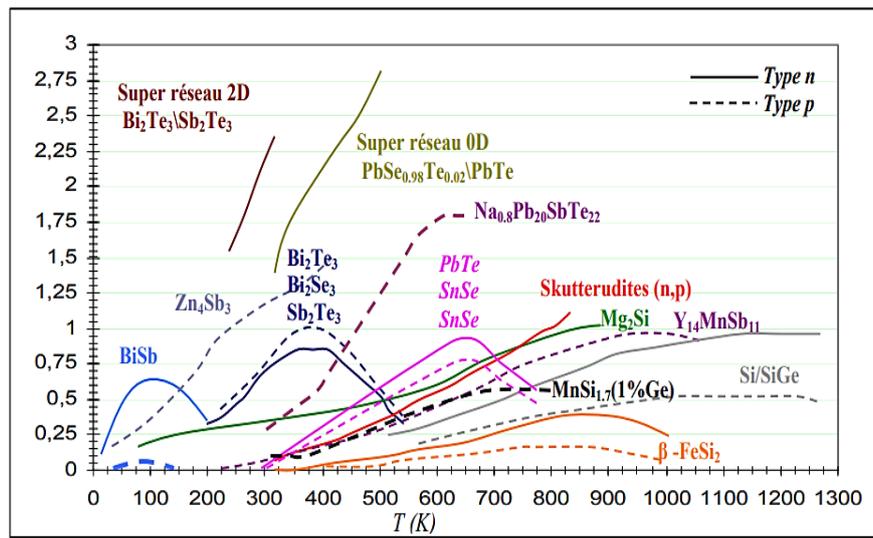
Actuellement, les phases dérivées de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  et  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  sont les plus utilisées à température ambiante (300-450 K), notamment dans des applications de réfrigération ou de récupération de chaleur [37]. Les meilleurs matériaux de l'époque présentaient des valeurs de ZT entre 0,75 et 1, mais depuis, des systèmes à facteur de mérite intéressants ont été développés. La figure D.5 présente quelques éléments opérant à différentes températures. Tous ces matériaux sont des semi-conducteurs.



**Figure D.5 :** Quelques matériaux conventionnels les plus connus aux facteurs de mérite les plus importants [31]

#### D.4.2 Optimisation des matériaux thermoélectriques

La recherche s'est concentrée sur la découverte de nouveaux matériaux présentant un facteur de mérite intéressant, ainsi que sur la réduction des dimensions pour les matériaux déjà connus pour leurs caractéristiques thermoélectriques. Un grand nombre de matériaux binaires, ternaires et quaternaires ont été étudiés ces dernières années en tant que candidats potentiels pour des applications thermoélectriques. Parmi ces matériaux, on peut citer les Skutterudites [38], les clathrates « Phonoglass » et « électron-cristal » [39], les composés de Heusler et leurs alliages [40], les matériaux tétraédrites et tennantites [41], les phases Zintl [42], les composés stratifiés [43], etc. Des résultats encourageants ont été obtenus dans les laboratoires de recherche, avec des facteurs de mérite largement supérieurs à 2 ayant été publiés. Cependant, de nouveaux défis évidents émergent, en particulier en ce qui concerne la fabrication à grande échelle (voir figure D.6).



**Figure D.6 :** Les figures de mérite de quelques matériaux obtenus jusqu'à présent. Des super réseaux en dimensions réduites permettent d'avoir des  $ZT$  très intéressants. Les courbes en continu correspondent à des matériaux de type n et les courbes en discontinu à des matériaux de type p.

**RÉFÉRENCES**

- [1] Kittel C. Physique de l'état solide, 7th édition (Dunod, Paris 1998).
- [2] Ashcroft N W, Mermin N D. Physique des solides (EDP Science, 2002).
- [3] Zener C. Elasticity and Anelasticity of Metals, University of Chicago Press, Chicago, 1948.
- [4] Nye J F. Propriétés physiques des cristaux. Dunod. 1961.
- [5] Nye JF. Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices. 1st published in pbk. with corrections, 1984. Oxford [Oxfordshire] : New York: Clarendon Press ; Oxford University Press; 1984.
- [6] Mehl MJ, Klein BM, Papaconstantopoulos DA. (1995) Intermetallic Compounds: Principles and Practice, Vol. 1: Principles. 195-210.
- [7] Zuo L, Humbert M, Esling C. Elastic properties of polycrystals in the Voigt-Reuss-Hill approximation. *J Appl Crystallogr* 1992;25:751–5.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889892004874>.
- [8] Man C-S, Huang M. A Simple Explicit Formula for the Voigt-Reuss-Hill Average of Elastic Polycrystals with Arbitrary Crystal and Texture Symmetries. *J Elast* 2011;105:29–48. <https://doi.org/10.1007/s10659-011-9312-y>.
- [9] Hill R. The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate. *Proc Phys Soc A* 1952;65:349–54. <https://doi.org/10.1088/0370-1298/65/5/307>.
- [10] Hill R. Elastic properties of reinforced solids: Some theoretical principles. *J Mech Phys Solids* 1963;11:357–72. [https://doi.org/10.1016/0022-5096\(63\)90036-X](https://doi.org/10.1016/0022-5096(63)90036-X).
- [11] Bannikov VV, Shein IR, Ivanovskii AL. Structural, elastic, electronic properties and stability trends of 1111-like silicide arsenides and germanide arsenides MCuXAs (M=Ti, Zr, Hf; X=Si, Ge) from first principles. *J. Alloys Compd.* 2012;533:71–8.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.04.024>.
- [12] Zhai H, Li X, Du J. First-Principles Calculations on Elasticity and Anisotropy of Tetragonal Tungsten Dinitride under Pressure. *Mater Trans* 2012;53:1247–51.  
<https://doi.org/10.2320/matertrans.M2011373>.
- [13] Langenberg E, Ferreiro-Vila E, Leborán V, Fumega AO, Pardo V, Rivadulla F. Analysis of the temperature dependence of the thermal conductivity of insulating single crystal oxides. *APL Mater.* 2016;4:104815. <https://doi.org/10.1063/1.4966220>.

- [14] Tvergaard V, Hutchinson JW. Microcracking in Ceramics Induced by Thermal Expansion or Elastic Anisotropy. *J. Am. Ceram. Soc* 1988;71:157–66. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb05022.x>.
- [15] Langenberg E, Ferreiro-Vila E, Leborán V, Fumega AO, Pardo V, Rivadulla F. Analysis of the temperature dependence of the thermal conductivity of insulating single crystal oxides. *APL Mater.* 2016;4:104815. <https://doi.org/10.1063/1.4966220>.
- [16] Anderson OL. A simplified method for calculating the debye temperature from elastic constants. *J. Phys. Chem. Solids.* 1963;24:909–17. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(63\)90067-2](https://doi.org/10.1016/0022-3697(63)90067-2).
- [17] E. Schreiber, O. L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and their Measurements*, McGraw-Hill, New York, (1973).
- [18] Born M, Huang K. *Dynamical theory of crystal lattices*. repr. Oxford: Clarendon Press; 2002.
- [19] Henry M. *Physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*, Dunod, ISBN 2. 10 005654 9, paris, 2001.
- [20] Faist J. *Introduction à la Physique des Semi-Conducteurs*, cours institut de physique université de Neuchâtel (2001).
- [21] Moss TS. *Optical properties of semi- conductors (Semi- conductor monographs)*, Butterworths Scientific Publications, New York, (1959).
- [22] Keldysh LV, Maradudin AA, Kirzhnits DA. *The Dielectric Function of Condensed Systems*. Amsterdam: Elsevier Science; 2014.
- [23] De L. Kronig R. On the Theory of Dispersion of X-Rays. *J Opt Soc Am* 1926;12:547. <https://doi.org/10.1364/JOSA.12.000547>.
- [24] Saarinen JJ, Vartiainen EM, Peiponen KE, Lucarini V. *Kramers-Kronig Relations in Optical Materials Research*. vol. 110. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag; 2005. <https://doi.org/10.1007/b138913>.
- [25] Kireev P.S. *Physics of Semiconductors*. Vishaya shkola, Moscow (1975).
- [26] Ibáñez M, Luo Z, Genç A, Piveteau L, Ortega S, Cadavid D, et al. High-performance thermoelectric nanocomposites from nanocrystal building blocks. *Nat Commun* 2016;7:10766. <https://doi.org/10.1038/ncomms10766>.
- [27] Seebeck T J. *Magnetische polarisation der metalle und erze durck temperatur-differenz*, *Abh. K, Akad. Wiss. Berlin.* 265, 1823, 1895.

- [28] Stupelman V, Filaretov G. Semiconductor devices, Mir publishers Moscow,(1976).
- [29] Zhang X, Wang C, Wang YX. Influence of the elements (Pn = As, Sb, Bi) on the transport properties of p-type Zintl compounds  $Ba_2ZnPn_2$ . *Comput Mater Sci* 2017;127:8–14. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.10.022>.
- [30] Peltier J C. Nouvelles expériences sur la calorité des courants électriques, *Ann. Chim. Phys*1834; 56(371): 371–386 .
- [31] Lenz E. Einige Versuche im Gebiete des Galvanismus. *Ann Phys Chem* 1838;120:342–9. <https://doi.org/10.1002/andp.18381200612>.
- [32] Beretta D, Neophytou N, Hodges JM, Kanatzidis MG, Narducci D, Martin- Gonzalez M, et al. Thermoelectrics: From history, a window to the future. *J Mater Eng R: Reports* 2019;138:100501. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2018.09.001>.
- [33] Remmert R. Boundary Behavior of Power Series. *Classical Topics in Complex Function Theory*, vol. 172, New York, NY: Springer New York; 1998, p. 243–66. [https://doi.org/10.1007/978-1-4757-2956-6\\_11](https://doi.org/10.1007/978-1-4757-2956-6_11).
- [34] Rowe DM, editor. *Thermoelectrics Handbook*. 0 ed. CRC Press; 2018. <https://doi.org/10.1201/9781420038903>.
- [35] Goldsmid H. *Thermoelectric Refrigeration*. New York, NY: Springer; 2013.
- [36] L. Andrea. *Modelisation du transport thermique dans des materiaux thermoelectriques*, These de Doctorat, Universite Pierre et Marie Curie - Paris VI, (2016).
- [37] Kauzlarich SM, Brown SR, Jeffrey Snyder G. Zintl phases for thermoelectric devices. *Dalton Trans* 2007:2099. <https://doi.org/10.1039/b702266b>.
- [38] Nolas GS, Morelli DT, Tritt TM. SKUTTERUDITES: A Phonon-Glass-Electron Crystal Approach to Advanced Thermoelectric Energy Conversion Applications. *Annu Rev Mater Sci* 1999;29:89–116. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.29.1.89>.
- [39] Takabatake T, Suekuni K, Nakayama T, Kaneshita E. Phonon-glass electron-crystal thermoelectric clathrates: Experiments and theory. *Rev Mod Phys* 2014;86:669–716. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.86.669>.
- [40] Yadav MK, Sanyal B. First principles study of thermoelectric properties of Li-based half-Heusler alloys. *J. Alloys Compd.* 2015;622:388–93. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.10.025>.
- [41] Bouyrie Y, Candolfi C, Vaney JB, Dauscher A, Lenoir B. High Temperature Transport Properties of Tetrahedrite  $Cu_{12-x}M_x Sb_{4-y}Te_yS_{13}$  (M = Zn, Ni) Compounds. *J Elec Mater* 2016;45:1601–5. <https://doi.org/10.1007/s11664-015-4128-3>.

- [42] Hauble AK, Ciesielski K, Taufour V, Toberer ES, Kazlarich SM. Thermoelectric Properties of  $Ba_{2-x}Eu_xZnSb_2$ , a Zintl Phase with One-Dimensional Covalent Chains. *Inorg Chem* 2023;62:6003–10. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c04484>.
- [43] Shelimova LE, Karpinskii OG, Konstantinov PP, Kretova MA, Avilov ES, Zemskov VS. Composition and Properties of Layered Compounds in the GeTe– $Sb_2Te_3$  System *Inorg Mater* 2001;37 <https://doi.org/10.1023/A:1017519625907>