

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Sétif1 FERHAT Abbas

Faculté Des Sciences

THÈSE

Présentée au Département de Physique

Pour l'obtention du diplôme de

Doctorat

Domaine : Sciences de la Matière

Option : Matière Condensée

Par

NASRALLAH Hadjer

THÈME

Etude des propriétés physiques des matériaux thermoélectriques : calculs ab-initio

Soutenue le 05/02/2026 devant le Jury :

M. Kamel KASSALI	Prof.	Univ. Sétif 1- Ferhat Abbas	Président
M. GUECHI Nacir	Prof.	Univ. Sétif 1- Ferhat Abbas	Directeur de thèse
M. Khelifa HADDADI	Prof.	Univ. Sétif 1- Ferhat Abbas	Examineur
M. Mebarek BOUKELKOUL	Prof.	Univ. Sétif 1- Ferhat Abbas	Examineur
Mme. Zoulikha CHARIFI	Prof.	Univ. M'Sila	Examineur
Mme. Ilhem BENSEHIL	MCA	Univ. M'Sila	Examineur

Résumé

Dans cette recherche nous avons étudié les caractéristiques structurales, élastiques, thermodynamiques, électroniques et thermoélectriques du composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$ en utilisant des méthodes ab initio. Les propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques ont été calculées en utilisant l'approche des ondes planes pseudo-potentielles avec la fonctionnelle d'échange-corrélation GGA-PBEsol. Les paramètres structuraux d'équilibre calculés correspondent étroitement aux données disponibles. Les modules élastiques mono- et polycristallins du composé étudié ont été déterminés par la méthode contrainte-déformation. L'analyse de ces propriétés révèle que le matériau $K_2BaCdSb_2$ est mécaniquement stable, fragile et présente une anisotropie élastique prononcée. Le modèle quasi-harmonique de Debye a été utilisé pour étudier les caractéristiques thermodynamiques, notamment la température de Debye, le coefficient de dilatation thermique et la capacité thermique à volume constant, sur la plage de températures de 0 à 500 K. La conductivité thermique du réseau (κ_{lat}) de $K_2BaCdSb_2$ diminue sous l'effet de la température (T). Elle est égale à $0.58 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ à une température intermédiaire de 500 K. La structure électronique de $K_2BaCdSb_2$ a été déterminée en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel (FP-L/APW+lo) avec le potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha. Les calculs de structure de bande TB-mBJ, y compris le couplage spin-orbite (SOC), révèlent que $K_2BaCdSb_2$ est un semi-conducteur avec une bande interdite directe (Γ - Γ) de 0.85 eV. L'analyse de liaison montre que la liaison entre les atomes de Cd et de Sb au sein du $[CdSb_2]^{4-}$ polyanion est de nature covalente et celle entre l'atome K/Ba et le $[CdSb_2]^{4-}$ polyanion est de caractère ionique. Enfin, les caractéristiques thermoélectriques du matériau $K_2BaCdSb_2$ Zintl ont été analysées en utilisant la théorie du transport semi-classique de Boltzmann incorporée dans BoltzTrap2 à une température de 500K pour des concentrations de porteurs de charge de 1.0×10^{18} à $3.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Lorsque la concentration en trous est de $1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, le facteur de puissance atteint une valeur de $17 \times 10^{10} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Pour le $K_2BaCdSb_2$ dopé p avec une concentration de $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, le facteur de mérite électronique (ZT_{el}) est de 0.95. Ces résultats suggèrent que le matériau Zintl $K_2BaCdSb_2$ pourrait jouer un rôle important dans les applications thermoélectriques.

Mots clés : type de Zintl ; GGA-PBEsol ; Modules élastiques ; Caractéristiques thermodynamiques ; Structure électronique ; SOC ; Facteur de mérite (ZT_{el}) .

Abstract

In this research, we investigated the structural, elastic, thermodynamic, electronic, and thermoelectric properties of the Zintl-type compound $K_2BaCdSb_2$ via ab initio methods. The structural, elastic and thermodynamic properties were calculated using the pseudopotential plane wave approach with the GGA-PBEsol exchange-correlation functional. The computed equilibrium structural characteristics closely match the available data. The monocrystalline and polycrystalline elastic moduli of the studied compound were determined by the stress-strain method. The analysis of these properties reveals that the $K_2BaCdSb_2$ material is mechanically stable, brittle and exhibits a pronounced elastic anisotropy. The quasi-harmonic Debye model was employed to study the thermodynamic properties, including Debye temperature, thermal expansion coefficient, and heat capacity at constant volume, over the temperature range 0-500 K. The lattice thermal conductivity (k_{lat}) of $K_2BaCdSb_2$ decreases under the effect of the temperature (T). It is equal to $0.58 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ at an intermediate temperature of 500K. The electronic structure of $K_2BaCdSb_2$ was determined using the full-potential linearized augmented plane wave method (FP-L/APW+lo) with the Tran-Blaha modified Becke-Johnson potential. The TB-mBJ band structure calculations, including spin-orbit coupling (SOC), reveal that $K_2BaCdSb_2$ is a semiconductor with a direct band gap (Γ - Γ) of 0.85 eV. Bonding analysis shows the bond between Cd and Sb atoms within the $[CdSb_2]^{4-}$ polyanion is of covalent nature and that between the K/Ba atom and the $[CdSb_2]^{4-}$ polyanion is of ionic character. Finally, The thermoelectric characteristics of $K_2BaCdSb_2$ Zintl material were analyzed by using the semi-classical Boltzmann transport theory incorporated in BoltzTrap2 at a temperature of 500 K for charge carrier concentrations from 1.0×10^{18} to $3.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. When the concentration of holes is $1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, the power factor reaches a value of $17 \times 10^{10} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. For the p-doped $K_2BaCdSb_2$ with a concentration of $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, the electronic figure of merit ZT_{el} is 0.95. These findings suggest that the $K_2BaCdSb_2$ Zintl material may play an important role in thermoelectric applications.

Keywords : Zintl type ; GGA-PBEsol ; Elastic moduli ; Thermodynamic characteristics ; Electronic structure ; SOC ; The electronic figure of merit (ZT_{el}).

الملخص

لقد قمنا في هذا البحث بالتحقيق في الخصائص البنيوية والمرونية والديناميكية الحرارية والإلكترونية و الكهروحرارية للمركب من نوع زينتل $K_2BaCdSb_2$ باستخدام طرق المبادئ الأولى (ab initio). تم حساب الخصائص البنيوية والمرونية والديناميكية الحرارية باستخدام نهج الموجة المستوية شبه المحتملة مع دالة التبادل والارتباط (GGA-PBEsol). تتطابق الخصائص البنيوية المتوازنة المحسوبة بشكل وثيق مع البيانات المتاحة. تم تحديد معاملات المرونة أحادية ومتعددة التبلور للمركب المدروس باستخدام طريقة شدة - تشوه. يكشف تحليل هذه الخصائص أن المادة $K_2BaCdSb_2$ مستقرة ميكانيكيًا وهشة وتظهر تباينًا مرئيًا واضحًا. تم استخدام نموذج ديبياي شبه التوافقي كما هو مدرج في الكود (Gibbs2) لدراسة الخصائص الديناميكية الحرارية، بما في ذلك درجة حرارة ديبياي ومعامل التمدد الحراري و السعة الحرارية عند حجم ثابت ، على مدى نطاق درجة الحرارة 0-500 كلفن. تنخفض الموصلية الحرارية الشبكية (k_{lat}) لـ $K_2BaCdSb_2$ تحت تأثير درجة الحرارة (T). بحيث إنها تساوي $0.58 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ عند درجة حرارة متوسطة تبلغ 500 كلفن. تم تحديد البنية الإلكترونية لـ $K_2BaCdSb_2$ باستخدام طريقة الموجة المستوية المعززة الخطية ذات الإمكانيات الكاملة (FP-L/APW+lo) مع إمكانية بيك-جونسون المعدلة بواسطة Tran-Blaha. تكشف حسابات بنية نطاق TB-mBJ بما في ذلك اقتران المدار الدوراني (SOC)، أن $K_2BaCdSb_2$ عبارة عن شبه موصل بفجوة نطاق مباشرة ($\Gamma-\Gamma$) تبلغ 0.85 إلكترون فولت. يُظهر تحليل الروابط أن الرابطة بين ذرات الكاديوم والأنيون داخل متعدد الأيون $[CdSb_2]^{4-}$ ذات طبيعة تساهمية وأن الرابطة بين ذرة البوتاسيوم/الباريوم و متعدد الأيون $[CdSb_2]^{4-}$ ذات طبيعة أيونية. أخيرًا، تم تحليل الخصائص الكهروحرارية لمادة زينتل $K_2BaCdSb_2$ باستخدام نظرية نقل بولتزمان شبه الكلاسيكي المضمنة في (BoltzTrap2) عند درجة حرارة 500 كلفن لتركيزات حاملات الشحنة من $10^{18} \times 1.0 \text{ cm}^{-1}$ إلى $10^{20} \times 3.0 \text{ cm}^{-1}$. عندما يكون تركيز الثقوب $10^{20} \times 1.0 \text{ cm}^{-1}$ يصل معامل القدرة إلى قيمة $10^{10} \times 17 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-2}.\text{s}^{-1}$. بالنسبة لـ $K_2BaCdSb_2$ المطعم بالنوع p بتركيز $10^{18} \times 1.0 \text{ cm}^{-1}$ فإن معامل الجودة الإلكتروني (ZT_{ei}) هو 0.95. تشير هذه النتائج إلى أن مادة زينتل $K_2BaCdSb_2$ قد تلعب دورًا مهمًا في التطبيقات الكهروحرارية.

الكلمات المفتاحية: نوع زينتل؛ GGA-PBEsol؛ معاملات المرونة؛ الخصائص الديناميكية الحرارية؛ حسابات البنية الإلكترونية؛ SOC؛ معامل الجودة الإلكتروني (ZT_{ei}).



Dédicace

- ♥ *A mes chers parents, dont le soutien constant et l'encouragement indéfectible*
- ♥ *A mon mari et à mon fils, pour leur amour et leur patience*
- ♥ *A mes frères et à ma sœur, pour leur présence et leur bienveillance*
- ♥ *A tous mes amis*



Hadjer Nasrallah



Remerciements

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à Allah, pour Sa guidance infinie et Ses bénédictions incessantes. C'est grâce à Allah que j'ai trouvé la force, la patience et la persévérance nécessaires pour surmonter les nombreux défis de ce parcours et mener à bien cette thèse.

*Ce travail de recherche a été mené au sein du **Laboratoire d'Études des Surfaces et Interfaces des Matériaux Solides (LESIMS)** de l'Université Sétif 1 Ferhat Abbas, sous la direction de **M. GUECHI Nacir**, Professeur de physique à la Faculté de Médecine. Je lui adresse mes plus sincères remerciements pour son encadrement, sa patience, ainsi que pour le soutien constant qu'il m'a apporté en construisant des bases solides en recherche scientifique.*

Je remercie chaleureusement l'ensemble des membres du jury, et tout particulièrement Monsieur le Président, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ma soutenance de thèse. J'adresse également mes sincères remerciements aux examinateurs pour le temps qu'ils ont consacré à l'examen et à l'évaluation de ce travail de thèse de doctorat.

*Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude au **Prof. M. Ahmed Kharmouche**, au **Dr. Mme. Fatima Djeghloul**, et au **Dr. M. Youcef Medkour** pour leur précieuse contribution à la lecture et à la correction de ma thèse de doctorat.*

Je souhaite exprimer ma reconnaissance à tous mes collègues du LESIMS ainsi qu'à mes amis, qui ont su créer un environnement de recherche stimulant et collaboratif. Leurs échanges et leur soutien m'ont été d'une aide précieuse pour la réalisation de cette thèse.

Enfin, je tiens à adresser mes sincères remerciements à ma famille, qui ont été un soutien moral inestimable tout au long de ces années. Leur patience, leur compréhension et leurs encouragements ont été des piliers essentiels dans cette aventure.

Table des matières

Résumé.....	I
Abstract.....	II
المخلص.....	III
Dédicace.....	IV

Introduction générale

i. Préambule.....	1
ii. Structure et organisation de la thèse.....	5
Références.....	6

CHAPITRE I

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1 Introduction.....	8
I.2 Equation de Schrödinger d'un cristal.....	8
I.3 Approximations de base.....	10
I.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer.....	10
I.3.2 Approximation de Hartree.....	10
I.3.3 Approximation de Hartree-Fock.....	12
I.3.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	13
I.3.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn.....	13
I.3.4.2 Théorème de Kohn et Sham.....	14
I.4 Fonction d'échange et corrélation.....	16
I.4.1 Approximation de la densité locale (LDA).....	16
I.4.2 Approximation du gradient généralisé (GGA).....	16
I.4.3 Approximation DFT+U ((LDA /GGA) +U).....	17
I.4.4 Potentiel de Becke-Johnson modifié (mBJ).....	19
I.4.5 Fonctionnel hybride.....	19
I.5 Résolution des équations de Kohn et Sham.....	20
Références.....	23

CHAPITRE II

Méthodes PP-PW et FP-LAPW : principes de base

II.1 Introduction.....	26
II.2 Méthode d'ondes planes et pseudo potentiels.....	26
II.2.1 Ondes planes.....	26
II.2.1.1 Théorème de Bloch.....	27
II.2.1.2 Équations de Kohn-Sham dans la base des ondes planes.....	28
II.2.1.3 Energy de coupure $E_{cut-off}$	29

II.2.1.4 Echantillonnage de la zone de Brillouin.....	30
II.2.2 Pseudo-potentiels.....	30
II.2.2.1 Construction d'un pseudo-potentiel.....	32
II.2.2.2 Pseudopotentiel à norme conservée.....	33
II.2.2.3 Pseudo-potentiels de Vanderbilt (Ultra-Soft) (US-PP)	34
II.3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW	35
II.3.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW).....	35
II.3.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisés (LAPW)	39
II.3.3 Méthode de LAPW + Orbitales Locales (LAPW+LO).....	40
II.3.4 Méthode de APW + orbitales locales (APW+lo)	41
II.3.5 Méthode de FP-(LAPW)APW +lo	42
Références	43

CHAPITRE III

Propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques du composé $K_2BaCdSb_2$

III.1 Introduction	45
III.2 Méthodologie de calcul	45
III.3 Les propriétés structurales du composé $K_2BaCdSb_2$	46
III.4 Propriétés élastiques du composé $K_2BaCdSb_2$	50
III.4.1 Introduction	50
III.4.2 Méthode de calcul	52
III.4.3 Constants élastiques monocristallins.....	54
III.4.4 Propriétés élastiques polycristallins	55
III.4.5 Température de Debye et vitesses des ondes acoustiques.....	56
III.4.6 Anisotropie élastique.....	57
III.5 Propriétés thermodynamiques du composé $K_2BaCdSb_2$	60
Références	67

CHAPITRE IV

Propriétés électroniques et thermoélectriques du composé $K_2BaCdSb_2$

IV.1 Méthodologie de calcul.....	69
IV.2 Propriétés électroniques du composé $K_2BaCdSb_2$	69
IV.2.1 Préambule.....	69
IV.2.2 Couplage spin-orbite	71
IV.2.2.1 Introduction.....	71
IV.2.2.2 Effet du couplage spin-orbite sur la structure électronique	72
IV.2.2.3 Effet du couplage spin-orbite dans les matériaux et dispositifs.....	72
IV.2.3 Structure des bandes électroniques du composé $K_2BaCdSb_2$	73
IV.2.4 Diagramme de la densité d'états totales et partielles.....	75
IV.2.5 Masse effective	77
IV.2.6 Analyse topologique des densités de charge dans la liaison.....	80

IV.3 Propriétés thermoélectriques du composé $K_2BaCdSb_2$	83
IV.3.1 Introduction.....	83
IV.3.2 Description des effets thermoélectriques	84
IV.3.2.1 Effet Seebeck	84
IV.3.2.2 Effet Peltier	86
IV.3.2.3 Effet Thomson.....	86
IV.3.3 Interaction des effets thermoélectriques	87
IV.3.4 Rendement et facteur de mérite des matériaux thermoélectrique	88
IV.3.5 Performances des matériaux thermoélectriques.....	90
IV.3.6 Matériaux thermoélectriques (du traditionnel au nouveau)	93
IV.3.7 Effet de concentration sur les propriétés de transport du composé $K_2BaCdSb_2$...	94
Références	99

Conclusion générale

Conclusion générale.....	102
--------------------------	-----

ANNEXES

ANNEXE A

Outils et méthodes de calcul

A.1 Introduction	105
A.2 Code CASTEP.....	105
A.3 Code WIEN2K	106
A.4 Code Gibbs2	109
A.4.1 Le modèle quasi-harmonique de Debye.....	111
A.4.2 Modèles thermiques	113
A.5 Code BoltzTrap2	114
A.5.1 Théorie semi-classique de Boltzmann.....	115
Références	118

ANNEXE B

Activités de recherche

B.1 Article publié	119
B.2 Communications scientifiques.....	119

Table des Figures

Figure I.1: Le cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn et Sham.	22
Figure II.1 : Illustration de pseudo-fonction.	32
Figure II.2 : Répartition de l'espace selon la méthode APW : les sphères Muffin-Tin, de rayon R et région interstitielle.	36
Figure III.1 : la maille élémentaire du matériau $K_2BaCdSb_2$	47
Figure III.2 : L'énergie totale calculée en fonction du volume de la maille élémentaire du composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$	48
Figure III.3 : Représentations 3D de la dépendance directionnelle cristalline du module de Young (E , en GPa) (a) et de la compressibilité linéaire (β , en 1/GPa) (b), ainsi que leurs coupes dans les plans (100), (010) et (001) pour le composé $K_2BaCdSb_2$	59
Figure III.4 : Changement du volume unitaire V (panneau a) et du module de compression B (panneau b), pour le composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$ en fonction de la température.	62
Figure III.5 : Variation de la température de Debye θ_D (panneau a) et de la capacité calorifique à volume constante C_v (panneau b), en fonction de la température pour le composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$	63
Figure III.6 : La variation du paramètre Grüneisen γ (panneau a) et le coefficient d'expansion thermique α (panneau b), en fonction de la température pour le composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$	64
Figure III.7 : La variation de la conductivité thermique du réseau κ_{lat} pour le composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$ en fonction de la température. Les points rouges représentent la conductivité thermique minimale du réseau κ_{min}	66
Figure IV.1 : La ligne de haute symétrie (lignes rouges) utilisée pour établir la dispersion de bande d'énergie au sein de la première zone Brillouin, représentée par les lignes vertes, pour le composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$. a^* , b^* et c^* représentent les vecteurs unitaires réciproques du réseau. Les lignes pointillées représentent la cellule unitaire. Γ (0, 0, 0), Z (0, 0, 0,5), U (0,5, 0, 0,5), X (0,5, 0, 0), S (0,5, -0,5, 0,5), Y (0, 0,5, 0), T (0, 0,5, 0,5) et R (0,5, 0,5, 0,5).	73
Figure IV.2 : Dispersion de bande d'énergie électronique le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (Figure IV.1) pour le composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$ calculée à l'aide du GGA-PBEsol (calculs SR (panneau (a)) et calculs FR (panneau (b)).....	75
Figure IV.3 : Dispersion de bande d'énergie électronique le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (Figure IV.1) pour le composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$ calculée à l'aide du TB-mBJ (calculs SR (panneau (a)) et calculs FR (panneau (b)).....	75
Figure IV.4 : Les diagrammes prédits de la densité totale d'états (TDOS) et de la densité partielle d'états (PDOS) pour le composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$ utilisant le potentiel TB-mBJ.	77
Figure IV.5 : Les masses effectives calculées des électrons et des trous (m_e^* et m_h^* , en unité de masse des électrons libres m_0) au VBM et au CBM le long des directions de haute symétrie dans BZ : Γ -X, Γ -Y et Γ -Z pour le composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$. Il est à noter que les directions Γ -X, Γ -Y et Γ -Z dans BZ correspondent aux directions cristallines [100], [010] et [001]......	78
Figure IV.6 : Représentations tridimensionnelles des masses effectives d'électrons et de trous dépendantes de la direction cristalline au point Γ et de leurs sections efficaces	

	dans les plans cristallins (001) ; (ab), (010) ; (ac) et (100) ; (bc) pour le composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$	79
Figure IV.7 :	Représentations de la distribution de la densité de charge électronique (en unité $e/\text{\AA}^3$) dans les plans (100) et (200) pour le composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$	83
Figure IV.8 :	Illustration schématique de l'effet Seebeck (expérience originale avec le bismuth et le cuivre).	85
Figure IV.9 :	Schéma de principe de l'effet Seebeck.....	85
Figure IV.10 :	Schéma de principe de l'effet Peltier.	86
Figure IV.11 :	Schéma de principe de l'effet Thomson.....	87
Figure IV.12 :	Thermocouples exploitant (1) l'effet Seebeck pour la production d'électricité, (2) l'effet Peltier pour la réfrigération, et (3) le schéma d'un module thermoélectrique typique..	88
Figure IV.13 :	Évolution de la valeur du facteur de mérite ZT et des différentes propriétés électriques et thermiques en fonction de la concentration en porteurs de charge.	92
Figure IV.14 :	Facteur de mérite en fonction de la température pour un certain nombre de matériaux de type p [38].	93
Figure IV.15 :	Effet de la concentration sur la conductivité électrique (σ/τ) (panneaux a et b) et de la conductivité thermique électronique (k_{el}/τ) (panneaux c et d), le long des axes Ox, Oy et Oz pour du composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$ à $T = 500$ K....	95
Figure IV.16 :	Effet de la concentration de porteurs de charge sur le coefficient de Seebeck (S) (panneaux a et b) le long des axes Ox, Oy et Oz pour le composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$ dopé p et n à $T = 500$ K.	96
Figure IV.17 :	Effet de la concentration sur le facteur de puissance (PF) (panneaux a et b) le long des axes Ox, Oy et Oz pour le composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$ dopé p et n à $T = 500$ K.....	97
Figure IV.18 :	Effet de la concentration sur le facteur de mérite électronique (ZT_{el}) (panneaux a et b) le long des axes Ox, Oy et Oz pour le composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$ dopé p et n à $T = 500$ K.	97
Figure A.1 :	Organigramme d'un calcul CASTEP.	106
Figure A.2 :	Organigramme d'un calcul WIEN2K.....	106

Liste des Tableaux

Tableau III.1 : Paramètres de réseau d'équilibre calculés (a , b et c), volume de la maille primitive V , module de compressibilité B et sa dérivée B' (sans dimension) et l'énergie de cohésion E_{coh} du composé de type Zintl $\text{K}_2\text{BaCdSb}_2$. L'écart relatif d (%) entre la valeur calculer du paramètre de réseau (X_{cal}) et la valeur expérimentale correspondante (X_{expt}) est évaluées comme suit :	
	$d(\%) = \left(\frac{(X_{\text{cal}} - X_{\text{expt}})}{X_{\text{expt}}} \right) \times 100. \dots\dots\dots 49$
Tableau III. 2 : Positions atomiques optimisées par rapport aux résultats expérimentaux et aux données théoriques.	50
Tableau III.3 : Constantes élastiques calculées (C_{ij} , en GPa) pour le composé $\text{K}_2\text{BaCdSb}_2$	55
Tableau III.4 : Le module de compressibilité B (GPa), le module de cisaillement G (GPa), le module d'Young E (GPa), le facteur Pugh G/B , le coefficient de Poisson (σ) et le paramètre de dureté Vickers H_V (GPa) pour le cristal $\text{K}_2\text{BaCdSb}_2$ en utilisant les approximations de Voigt, Reuss et Hill.	56
Tableau III.5 : Calcul de la densité ρ (en g/cm^3), vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne (V_l , V_t et V_m , respectivement en m/s), la température de Debye θ_D (en K) et l'indice d'anisotropie élastique universel A^U pour le cristal $\text{K}_2\text{BaCdSb}_2$	57
Tableau III.6 : Valeurs calculées du module d'Young (E , en GPa) et de la compressibilité linéaire (β , en $1/\text{GPa}$) selon les directions cristallographiques $[100]$, $[010]$ et $[001]$ pour le composé $\text{K}_2\text{BaCdSb}_2$	60
Tableau IV.1 : Charge effective des atomes constitutifs de la phase Zintl $\text{K}_2\text{BaCdSb}_2$	80
Tableau IV.2 : Descripteurs topologiques et QTAIM aux points critiques de liaison (BCP) des liaisons dans le composé $\text{K}_2\text{BaCdSb}_2$ calculés en utilisant le couplage spin-orbite (relativiste complet). ρ_b : densité électronique (en unité $e/\text{\AA}^3$), $\nabla^2\rho_b$: La plancien de la densité électronique (en unité $e/\text{\AA}^3$), V_b : la densité d'énergie électronique potentielle (en unité a.u.), G_b : la densité d'énergie électronique cinétique (en unité a.u.), H_b : densité de l'énergie électronique totale (en unité a.u.).	82

Introduction générale

i. Préambule

La physique de la matière condensée vise à comprendre les propriétés des matériaux à l'échelle atomique. Dans ce contexte, les méthodes *ab initio*, fondées sur les principes de la mécanique quantique, constituent un cadre théorique efficace pour analyser la structure et les propriétés électroniques de la matière. Ces approches, dites « à partir des premiers principes », reposent uniquement sur les lois physiques fondamentales, sans recours à des paramètres empiriques, afin de décrire le comportement des systèmes atomiques et moléculaires. En résolvant les équations de la mécanique quantique décrivant les interactions au sein des systèmes à plusieurs corps, elles permettent de prédire les propriétés des matériaux sans connaissances expérimentales préalables. Les progrès continus en puissance de calcul et en développement algorithmique ont ainsi favorisé l'utilisation de ces méthodes dans la conception et l'étude de nouveaux matériaux.

Les méthodes *ab initio* se divisent en plusieurs catégories selon les techniques de calcul utilisées. Parmi celles-ci, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) joue un rôle central en offrant un cadre précis pour modéliser les propriétés électroniques des atomes, des molécules et des solides [1]. D'autres approches, telles que la méthode de Hartree-Fock [2,3], les techniques de clusters couplés et la théorie des perturbations à N corps, permettent également d'analyser des propriétés électroniques essentielles comme les niveaux d'énergie et les structures de bande. Les avancées en algorithmes et en puissance de calcul ont favorisé le développement de logiciels performants tels que VASP, CASTEP, Quantum Espresso, WIEN2K et Abinit, capables de simuler des systèmes de plus en plus complexes. Ces outils sont aujourd'hui largement utilisés pour la conception et l'étude de nouveaux matériaux.

La croissance démographique et le développement économique ont fortement accru la demande énergétique, mettant sous pression les sources non renouvelables, notamment les combustibles fossiles. Leur épuisement et leurs impacts environnementaux, tels que le changement climatique et la pollution, soulignent l'urgence de développer des alternatives énergétiques durables.

Face aux menaces environnementales liées à l'exploitation des combustibles fossiles, les sources d'énergie alternatives, notamment solaire et thermoélectrique, constituent des solutions prometteuses. Les matériaux thermoélectriques se distinguent par leur capacité à convertir la chaleur en électricité via l'effet Seebeck, et inversement à produire du chauffage ou du refroidissement par l'effet Peltier [4], offrant ainsi une grande polyvalence pour des applications dans l'aéronautique, les transports, les technologies médicales, l'électronique embarquée et les systèmes de mesure thermique [4,5].

L'efficacité de la conversion thermoélectrique est principalement quantifiée par le facteur de mérite adimensionnel ZT , qui constitue l'indicateur fondamental de la capacité d'un matériau à transformer un gradient thermique en énergie électrique. L'optimisation des performances thermoélectriques repose sur l'augmentation de la valeur de ZT , ce qui nécessite un ajustement simultané de plusieurs propriétés physiques interdépendantes. En particulier, l'amélioration du facteur de puissance (PF) permet de renforcer la conversion thermoélectrique tout en limitant les pertes par effet Joule, tandis que la réduction de la conductivité thermique totale (κ) est indispensable pour maintenir un gradient de température efficace à travers le matériau. De telles performances sont généralement associées aux semi-conducteurs à bande interdite étroite, fortement dopés et présentant des structures cristallines complexes favorisant la diffusion des phonons [5,6]. Néanmoins, la conception de matériaux combinant simultanément ces caractéristiques demeure un défi technologique majeur.

Les avancées récentes dans le domaine des matériaux thermoélectriques ont permis d'identifier plusieurs composés prometteurs pour les applications de récupération de chaleur, notamment les oxydes, les alliages Half-Heusler, les clathrates, les skutterudites, les chalcogénures et les phases de type Zintl [7,8]. Ces matériaux se distinguent par leur faible conductivité thermique et la possibilité d'ajuster efficacement leurs propriétés électroniques.

Les phases de type Zintl, en particulier, ont suscité un intérêt croissant depuis les travaux pionniers d'Eduard Zintl [9], et sont devenues une classe prometteuse de matériaux pour les applications thermoélectriques en raison de leurs structures cristallines complexes et de leurs propriétés électroniques, chimiques et physiques intrigantes [10]. Structurellement, les phases de type Zintl se composent principalement d'éléments appartenant aux groupes des métaux alcalins ou alcalino-terreux, des métaux de transition ou post-transition, ainsi que des métalloïdes ou semi-métaux [11]. Ces phases se caractérisent par une architecture particulière dans laquelle les éléments électropositifs, tels que les métaux alcalins ou alcalino-terreux, transfèrent leurs électrons de valence à des éléments plus électronégatifs, notamment des anions simples ou des polyanions. Ce transfert d'électrons conduit à des configurations électroniques stables à coquille fermée, renforçant ainsi la stabilité chimique et structurelle. Cette dualité structurelle donne lieu à une coexistence de liaisons ioniques et covalentes, conférant aux phases de type Zintl des structures cristallines élaborées et des cellules unitaires de grande taille. Ces structures, par ailleurs, réduisent la conductivité thermique en augmentant la diffusion des phonons [6], ce qui est crucial pour optimiser les performances thermoélectriques.

Les propriétés de transport des phases de type Zintl peuvent être ajustées par dopage afin d'optimiser l'équilibre entre le coefficient de Seebeck (S) et la conductivité électrique (σ) pour

obtenir un facteur de puissance élevé. De plus, leur faible conductivité thermique intrinsèque favorise l'amélioration du facteur de mérite thermoélectrique (ZT), ce qui en fait des candidats prometteurs pour des applications à haute performance.

Des études antérieures ont mis en évidence ces avantages, avec plusieurs composés rapportant des valeurs significatives de ZT. Par exemple, le composé $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ a montré un facteur ZT de 1, tandis que le matériau $\text{YbCd}_{1,85}\text{Mn}_{0,15}\text{Sb}_2$ a présenté une valeur de ZT de 1,14 [13,14]. D'autres compositions telles que SrIn_2Sb_2 ont atteint un ZT de 1,16 [15], tandis que des alliages plus complexes comme $\text{Cd}_{0,79}\text{Zn}_{0,2}\text{Ag}_{0,01}\text{Sb}$ ont permis d'obtenir un ZT de 1,3 [16]. Plus encore, le composé $\text{Mg}_3\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}$ a démontré un ZT élevé de 1,5 [17]. Ces résultats mettent en évidence le potentiel des phases de type Zintl pour les applications thermoélectriques, grâce à leur chimie complexe et à leur faible conductivité thermique. Ces caractéristiques favorisent l'optimisation de la conversion énergétique et encouragent la recherche de nouveaux composés pour le développement de dispositifs thermoélectriques performants.

La découverte de nouveaux composés de type Zintl et leur caractérisation physique ont été au centre de nombreux groupes de recherche [18,19]. Parmi ces phases de type Zintl, les composés à base de pnictogène, qui contiennent des éléments du groupe 15 du tableau périodique, suscitent un intérêt croissant en raison de leurs applications prometteuses dans les dispositifs optoélectroniques et thermoélectriques [20-23]. Récemment, Saporov et ses collègues [23] ont synthétisé et étudié les structures cristallines et électroniques des composés quaternaires de Zintl $\text{Na}_2\text{ACdSb}_2$ et K_2ACdSb_2 ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Eu}$ et Yb), ainsi que les solutions solides $\text{Sr}_{2-x}\text{A}_x\text{CdSb}_2$, $\text{Ba}_{2-x}\text{A}_x\text{CdSb}_2$, et $\text{Eu}_{2-x}\text{Yb}_x\text{CdSb}_2$. Les auteurs ont constaté que ces matériaux présentent une symétrie orthorhombique [24]. L'analyse des tracés de densité d'états (DOS) et de population orbitale cristalline (COHP) indique un caractère semi-conducteur pour le composé $\text{K}_2\text{BaCdSb}_2$. Parmi les études théoriques menées sur les composés de type Zintl K_2ACdSb_2 ($A = \text{Sr}, \text{Ba}$), Sikander et al. [24] ont utilisé la méthode d'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel (FP-LAPW) dans le cadre des approximations LDA et GGA pour analyser la structure électronique et les propriétés optiques des composés $\text{K}_2\text{SrCdSb}_2$ et $\text{K}_2\text{BaCdSb}_2$. Ils ont montré que ces matériaux présentent une bande interdite directe, estimée à environ 0,463 eV pour $\text{K}_2\text{SrCdSb}_2$ et 0,285 eV pour $\text{K}_2\text{BaCdSb}_2$ dans le cadre de l'approximation GGA.

Cependant, bien que la méthode FP-LAPW combinée aux approximations LDA et GGA fournisse des informations précieuses, elle est connue pour sous-estimer les valeurs de la bande interdite, limitant ainsi la précision des prédictions électroniques. Pour surmonter cette lacune, des approches plus avancées telles que DFT+U et les fonctionnels hybrides ont été proposées,

bien que leur coût computationnel soit élevé. Dans ce contexte, le potentiel de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (TB-mBJ) constitue une alternative efficace, offrant une estimation plus fiable des bandes interdites tout en restant adapté aux études à grande échelle.

En outre, une lacune notable des études antérieures [24] réside dans l'omission de l'effet de couplage spin-orbite. Cet effet est néanmoins significatif pour K_2ACdSb_2 ($A = Sr, Ba$), étant donné la forte interaction spin-orbite des atomes lourds de cadmium (Cd) et d'antimoine (Sb). Cet effet influence fortement la structure de bande et les propriétés électroniques et optiques. Une approche théorique intégrant à la fois un traitement avancé du potentiel d'échange-corrélation et le couplage spin-orbite est donc essentielle pour décrire fidèlement le comportement électronique et optimiser les dispositifs électroniques et thermoélectriques.

À notre connaissance, plusieurs propriétés physiques fondamentales des composés de type Zintl K_2ACdSb_2 ($A = Sr, Ba$), notamment leurs comportements élastiques, thermodynamiques et thermoélectriques, demeurent encore insuffisamment étudiées dans la littérature scientifique. Ces propriétés sont pourtant essentielles pour évaluer leur stabilité mécanique, leur performance thermique ainsi que leur aptitude à la conversion efficace de l'énergie thermique en énergie électrique. Dans ce cadre, ce travail se propose d'examiner de manière approfondie les propriétés structurales, élastiques, thermodynamiques, électroniques et thermoélectriques de $K_2BaCdSb_2$, en s'appuyant sur des calculs de premier principe basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), afin de mieux comprendre les interactions atomiques et les mécanismes régissant les performances de ce matériau.

Dans cette thèse, nous avons entrepris les tâches suivantes pour atteindre ces objectifs :

- Détermination des caractéristiques de l'état fondamental du composé par la méthode des pseudo-potentiels et ondes planes (PP-PW) avec l'approximation GGA-PBEsol dans CASTEP, et vérification de la stabilité chimique et mécanique via le calcul de l'énergie de cohésion.
- Prédiction des constantes élastiques C_{ij} et évaluation des propriétés élastiques macroscopiques du composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$ telles que le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G), le module d'Young (E), le coefficient de Poisson (σ), la vitesse moyenne du son (V_m) et la température de Debye (θ_D), ont été calculées selon les approximations de Voigt-Reuss-Hill (VRH) et en utilisant la méthode contrainte-déformation efficace mise en œuvre dans CASTEP.
- Description de l'anisotropie élastique en utilisant deux méthodes distinctes. L'approche initiale impliquait le calcul de l'indice d'anisotropie élastique universel (A^U), tandis que la

deuxième approche consistait à étudier la dépendance directionnelle du module d'Young (E) et de compressibilité linéaire (β).

- Exploration des propriétés électroniques du composé $K_2BaCdSb_2$, incluant structure de bande, densité d'états totale et partielle, masse effective et densité de charge, réalisée via la méthode FP-LAPW avec les approches GGA-PBEsol et TB-mBJ dans WIEN2K, avec et sans prise en compte du couplage spin-orbite (SOC).
- Évaluation des propriétés thermodynamiques du composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$ telles que la température de Debye (θ_D), le module de compressibilité (B_s), la capacité thermique à volume constant (C_V), le paramètre Gruneisen (γ) et coefficient de dilatation thermique (α) pour des températures de 0 à 500 K, à l'aide du modèle quasi-harmonique de Slater-Debye implémenté dans Gibbs2.
- Investigation des propriétés thermoélectriques du composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$, y compris le coefficient de Seebeck (S), la conductivité électrique (σ/τ), la conductivité thermique électronique (k_{el}/τ), le facteur de puissance (PF) et la figure de mérite (ZT) à 500 K, pour des concentrations de porteurs de $1.0 \times 10^{18} - 3.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ le long des axes xx, yy et zz, selon la théorie semi-classique du transport de Boltzmann avec approximation de bande rigide (RBA) et temps de relaxation constant (CRTA).

ii. Structure et organisation de la thèse

Ce travail doctoral est présenté, dans un premier temps, avec une introduction générale, qui comprend une revue de la littérature sur le sujet de recherche et expose les objectifs de la thèse. La thèse est ensuite divisée en quatre chapitres et Annexe :

- Les deux premiers chapitres présentent le cadre théorique, incluant la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), les approximations d'échange-corrélation, et les méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham (pseudo-potentiels et FP-LAPW).
- Les chapitres 3 et 4 exposent les résultats obtenus : le chapitre 3 traite des propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques de $K_2BaCdSb_2$, tandis que le chapitre 4 se concentre sur ses propriétés électroniques et thermoélectriques.

La thèse se conclut par une conclusion générale qui présente les principaux résultats obtenus au cours de cette étude, tout en ouvrant des perspectives pour des recherches futures sur les matériaux thermoélectriques à base de phases de type Zintl. Elle inclut également une annexe détaillant les outils informatiques utilisés dans le cadre de cette recherche.

Références

- [1] W. Kohn, L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, Phys. Rev., 140(4), 1133-1138(1965).

- [2] DR. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods, *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.*, 24(1), 89-110, (1928).
- [3] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Z. Physik* 61, 126-148 (1930).
- [4] L.E. Bell, Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems, *Science.*, 321(5895), 1457-1461 (2008).
- [5] Q. H. Zhang, Y.X. Huang, S.Q. Bai, X. Shi, C. Uher, L.D. Chen, Thermoelectric devices for power generation: recent progress and future challenges, *Adv. eng. mater.*, 18(2), 194-213 (2016).
- [6] G.J. Snyder, E.S. Toberer, Complex thermoelectric materials, *Nat. mater.*, 7(2), 105-114 (2008).
- [7] K. Koumoto, I. Terasaki, R. Funahashi, Complex oxide materials for potential thermoelectric applications, *MRS Bull.*, 21, 206-210 (2006).
- [8] C. Gayner, K. K. Kar, Recent advances in thermoelectric materials, *Prog. Mater. Science.*, 83, 330-382 (2016).
- [9] E. Zintl, W. Dullenkopf, Metals and alloys. III. Polyantimonides, polybismuthides and their transformation into alloys, *Z. Phys. Chem.*, 16, 183–194 (1932).
- [10] S.M. Kauzlarich, S. R Brown, G. J Snyder, Zintl phases for thermoelectric devices, *Dalton Trans.*, 21, 2099 (2007).
- [11] R. Nesper, Structure and chemical bonding in Zintl-phases containing lithium, *Prog. solid state chemi.*, 20(1), 1-45 (1990).
- [12] Y. Pei, A. D. LaLonde, N. A. Heinz, X. Shi, S. Iwanaga, H. Wang, L. Chen, and G. J. Snyder, Stabilizing the optimal carrier concentration for high thermoelectric efficiency, *Adv. Mater.*, 23(47), 5674-5678 (2011).
- [13] S.R. Brown, S.M. Kauzlarich, F. Gascoin, G.J. Snyder, $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$: New high efficiency thermoelectric material for power generation, *Mater. Chem.*, 18(7), 1873-1877(2006).
- [14] K. Guo, Q.G. Cao, X.J. Feng, M.B. Tang, H.H. Chen, X. Guo, J.T. Zhao, Enhanced thermoelectric figure of merit of Zintl phase $\text{YbCd}_{2-x}\text{Mn}_x\text{Sb}_2$ by chemical substitution, *Eur JOC.*, 26, 4043-4048 (2011).
- [15] H.A. Alburaih, S. Aman, S. Mehmood, Z. Ali, S.R. Ejaz, R.Y. Khosa, R. Y., H.M. Farid, First principal study of opto-electronic and thermoelectric properties of Zintl Phase XIn_2Z_2 (X= Ca, Sr and Z= As, Sb), *Appl. Phys*, 128(5), 451(2022).

- [16] B. Zhou, C. Sun, X. Wang, Z. Bu, W. Li, R. Ang, Y. Pei, Transport properties of CdSb alloys with a promising thermoelectric performance, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 11(30), 27098-27103 (2019).
- [17] J. Zhang, L. Song, S.H. Pedersen, Y. Hao, T.H. Le, B.I. Bo, Discovery of high-performance low-cost n-type Mg_3Sb_2 -based thermoelectric materials with multi-valley conduction bands, *Nat. Commun.*, 8(1), 13901 (2017).
- [18] N. Guechi, A. Bouhemadou, R. Khenata, S. Bin-Omran, M. Chegaar, Y. Al-Douri, A. Bourzami, Structural, elastic, electronic and optical properties of the newly synthesized monoclinic Zintl phase BaIn_2P_2 , *Solid state Sci.*, 29, 12-23 (2014).
- [19] Huang, S., Liu, H. J., Fan, D. D., Jiang, P. H., Liang, J. H., Cao, G. H., Shi, J. First-Principles Study of the Thermoelectric Properties of the Zintl Compound KSnSb , *J. Phys. Chem. C*, 122(8), 4217-4223 (2018).
- [20] G. Murtaza, N. Yousaf, A. Laref, M. Yaseen, Effect of varying pnictogen elements (Pn= N, P, As, Sb, Bi) on the optoelectronic properties of SrZn_2Pn_2 , *Zeitschrift Für Naturforschung A*, 73(4), 285-293 (2018).
- [21] B. Saparov, H. He, X. Zhang, R. Greene, S. Bobev, Synthesis, crystallographic and theoretical studies of the new Zintl phases $\text{Ba}_2\text{Cd}_2\text{Pn}_3$ (Pn= As, Sb), and the solid solutions $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)_2\text{Cd}_2\text{Sb}_3$ and $\text{Ba}_2\text{Cd}_2(\text{Sb}_{1-x}\text{As}_x)_3$, *Dalton Trans.*, 39(4), 1063-1070 (2010).
- [22] B. Saparov, M. Broda, K.V. Ramanujachary, S. Bobev, New quaternary Zintl phases—Synthesis, crystal and electronic structures of $\text{KA}_2\text{Cd}_2\text{Sb}_3$ (A= Ca, Sr, Ba, Eu, Yb), *Polyhedron.*, 29(1), 456-462 (2010).
- [23] B. Saparov, M. Saito, S. Bobev, Syntheses and crystal and electronic structures of the new Zintl phases $\text{Na}_2\text{ACdSb}_2$ and K_2ACdSb_2 (A= Ca, Sr, Ba, Eu, Yb), *J. Solid State. Chem.*, 184(2), 432-440 (2011).
- [24] S. Azam, A.H. Reshak, Theoretical study of the new zintl phases compounds K_2ACdSb_2 (A= (Sr, Ba)). *Physica B. Condens. Matter.*, 464, 9-16 (2015).

CHAPITRE I

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1 Introduction

Relever le défi actuel de la physique du solide, qui tourne autour de l'exploration de nouveaux matériaux pour diverses applications technologiques, nous conduit à l'un des problèmes fondamentaux dans ce domaine : le problème des nombreux corps. Ce défi complexe se concentre sur l'étude des systèmes composés de nombreux corps en interaction, ce qui nécessite une analyse approfondie des propriétés électroniques et des comportements collectifs des molécules N au sein du solide.

Pour résoudre ce problème, la mécanique quantique constitue le cadre de recherche le plus approprié. Son objectif principal est de résoudre l'équation de Schrödinger [1] de la manière la plus précise possible par rapport au système physique réel, en fournissant une description complète d'un système quantique composé de M noyaux et N électrons en interaction. La fonction d'onde de Schrödinger, qui englobe toutes les connaissances sur un système, est très prometteuse pour relever ces défis et élucider les mystères des propriétés des matériaux dans la physique du solide.

Afin de surmonter les difficultés inhérentes à la résolution de l'équation de Schrödinger, plusieurs approches théoriques ont été élaborées, chacune reposant sur un ensemble d'approximations [2]. Parmi les plus couramment utilisées figurent les approximations de Born-Oppenheimer [3] et de Hartree-Fock [4], qui permettent une simplification du problème quantique. Toutefois, ces méthodes montrent leurs limites lorsqu'elles sont appliquées à des systèmes comportant un grand nombre de particules.

Pour pallier les limites des méthodes antérieures, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, Density Functional Theory) a été introduite dans les années 1960 par Hohenberg et Kohn [5], puis développée par Kohn et Sham [6]. Cette approche s'est imposée comme un outil théorique incontournable pour l'étude des propriétés électroniques des systèmes physiques et chimiques, notamment ceux comportant un grand nombre d'électrons.

I.2 Equation de Schrödinger d'un cristal

Les matériaux sont formés de noyaux atomiques, chargés positivement, et d'électrons, particules légères de charge négative. Ces électrons jouent un rôle essentiel dans la détermination des propriétés physiques des solides et des molécules. En mécanique quantique non relativiste, l'état fondamental d'un système composé de noyaux et d'électrons peut être

obtenu en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps [7], généralement formulée comme suit :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i) = E\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_i) \quad (I.1)$$

Où :

\hat{H} : est l'opérateur hamiltonien.

Ψ : est la fonction d'onde du système quantique.

E : l'énergie totale du système.

(\vec{r}_i, \vec{R}_i) : sont les positions des électrons et des noyaux respectivement.

L'hamiltonien total du cristal résulte de l'existence de forces d'interaction électrostatiques, qui peuvent être soit répulsives, soit attractives, selon la charge des particules (noyaux, électrons).

Cet hamiltonien est donné par [7] :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{e,n} + \hat{V}_{e,e} + \hat{V}_{n,n} \quad (I.2)$$

Où :

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2M_i} \sum_i \nabla^2 \vec{R}_i \quad : \text{L'énergie potentielle des noyaux.}$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla^2 \vec{r}_i \quad : \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$\hat{V}_{e,n} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_i|} \quad : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.}$$

$$\hat{V}_{e,e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.}$$

$$\hat{V}_{n,n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux.}$$

Soit :

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar}{2M_i} \sum_i \nabla^2 \vec{R}_i - \frac{\hbar}{2m_e} \sum_i \nabla^2 \vec{r}_i - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ & + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \end{aligned} \quad (I.3)$$

Ici :

\hbar : est la constante réduite de Planck.

M_i et Z_i : la masse et la charge de noyaux respectivement.

m_i et e : la masse et la charge de l'électron respectivement.

La résolution pratique d'une telle problématique serait difficile en raison de la nature complexe de l'équation, et parvenir à la résoudre sans recourir à certaines théories et approximations est jugé impossible.

I.3 Approximations de base

Pour résoudre l'équation de Schrödinger, on propose quelques approximations :

I.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [3] repose sur la différence significative de masse entre les noyaux atomiques et les électrons, ces derniers étant beaucoup plus légers. Cette hypothèse considère que les noyaux se déplacent à une échelle de temps beaucoup plus lente que les électrons, permettant ainsi à ces derniers d'ajuster instantanément leur état fondamental en réponse aux variations de position des noyaux. En conséquence, l'énergie cinétique des noyaux ($T_n=0$) peut être négligée, tandis que leur énergie de répulsion coulombienne ($V_{n,n}=C$) est supposée constante. Cette simplification conduit à un découplage efficace entre la dynamique électronique et le mouvement des noyaux, facilitant ainsi la résolution des équations de la mécanique quantique pour le système étudié.

L'Hamiltonien résultant de cette approximation est donné par :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e,n} + \hat{V}_{e,e} \quad (I.4)$$

Alors :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_i \nabla^2 \vec{r}_i - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_i|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (I.5)$$

Les solutions de l'équation de Schrödinger avec cet Hamiltonien :

$$\hat{H}\Psi_e = E\Psi_e \quad (I.6)$$

$$[\hat{T}_e + \hat{V}_{e,n} + \hat{V}_{e,e}]\Psi_e = E_e\Psi_e \quad (I.7)$$

La complexité du problème a été diminuée à partir de l'approximation de Born-Oppenheimer mais la résolution de l'équation (I.7) demeure toujours difficile. D'autres approximations doivent être entreprises pour parvenir à résoudre cette problématique.

I.3.2 Approximation de Hartree

En 1928, Hartree [8] a proposé une méthode d'approximation pour traiter les systèmes électroniques complexes, en représentant la fonction d'onde d'un système à plusieurs électrons

comme un produit de fonctions d'onde individuelles. Cette approche repose sur l'hypothèse que chaque électron évolue de manière indépendante dans un potentiel moyen généré par les autres électrons et les noyaux. Une telle simplification permet de transformer un problème à N corps en un ensemble d'équations pour des électrons considérés comme non corrélés. Ainsi, la fonction d'onde totale Ψ du système peut être approximée par une combinaison directe de fonctions ϕ_i décrivant chacun des électrons, comme l'illustre l'équation :

$$\psi_e(r) = \prod_{i=1}^{N_e} \varphi_i(r) \quad (I.8)$$

$$\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) = \varphi_1(\vec{r}_1) \varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_i(\vec{r}_i) \dots \varphi_N(\vec{r}_N) \quad (I.9)$$

Chaque fonction d'onde mono-électronique $\phi_i(r_i)$ satisfait une équation de Schrödinger qui intègre un potentiel moyen $V_{ext}(\vec{r}, \vec{R})$, représentant l'influence combinée des interactions électron-noyau et noyau-noyau [8]. À cela s'ajoute le potentiel de Hartree, $V_H(\vec{r})$, lequel tient compte de l'interaction électrostatique entre un électron donné et la densité de charge des autres électrons du système.

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) + V_H(\vec{r}) \right] \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) = \varepsilon_i(\vec{R}) \varphi_i(\vec{r}, \vec{R}) \quad (I.10)$$

Avec :

$$V_H(\vec{r}) = - \int \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (I.11)$$

Enfin, le potentiel effectif est représenté comme la combinaison de ces deux contributions :

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) + V_H(\vec{r}) \quad (I.12)$$

Ainsi, l'hamiltonien s'exprime généralement de la manière suivante :

$$H_e = T_e + V_{e,n} + V_{e,e} = T_e + V_{ext} + V_H = T_e + V_{eff} \quad (I.13)$$

Cette approximation repose sur l'hypothèse d'électrons libres, négligeant les interactions entre électrons et états de spin. Cela entraîne des quatre conséquences importantes :

- ✓ L'énergie totale de répulsion coulombienne entre électrons (V_{e-e}) dans le système est surestimée.
- ✓ Bien que facile à résoudre, cette approche ne produit pas des résultats très précis.
- ✓ Chaque électron est considéré comme ressentant uniquement sa propre charge.
- ✓ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas intégré à cette approche.

Afin de pallier ces insuffisances, Fock a proposé une amélioration prenant en compte le principe de Pauli, connue sous le nom de méthode de Hartree-Fock.

I.3.3 Approximation de Hartree-Fock

Afin de dépasser les limites inhérentes à l'approximation proposée par Hartree, Vladimir Fock a introduit en 1930 [9] une amélioration prenant en compte un aspect fondamental de la mécanique quantique : le respect du principe d'exclusion de Pauli [10]. Dans l'approche de Hartree, les fonctions d'onde utilisées ne tiennent pas compte du caractère antisymétrique requis pour les électrons, qui sont des fermions. Or, selon ce principe, l'échange de deux électrons identiques dans un système doit induire un changement de signe de la fonction d'onde du système.

Pour satisfaire cette exigence, la représentation de l'état quantique d'un ensemble d'électrons nécessite l'utilisation d'un déterminant de Slater, garantissant l'antisymétrie de la fonction d'onde sous permutation de deux particules. Cette représentation peut s'exprimer mathématiquement de la manière suivante :

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) = -\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N) \quad (I.14)$$

Le scientifique Focke a donc corrigé ce problème en ajoutant cette contrainte à l'approche Hartree pour l'électron indépendant en utilisant le déterminant de Slater comme fonction d'onde :

$$\psi(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_N\vec{\sigma}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N\vec{\sigma}_N) \\ \vdots & \psi_2(\vec{r}_2\vec{\sigma}_2) & \vdots \\ \psi_n(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \dots & \psi_n(\vec{r}_1\vec{\sigma}_N) \end{pmatrix} \quad (I.15)$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: est le facteur de normalisation et $\vec{\sigma}$ représente le spin.

$\psi_i(\vec{r}_i\vec{\sigma}_i)$: est la fonction d'onde mon-électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons.

Cela nous donne la possibilité de résoudre l'équation de Hartree-Fock :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) + V_H(\vec{r}) + V_X(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i(\vec{r}) \psi_i(\vec{r}) \quad (I.16)$$

V_X : est le potentiel d'échange exprimé par :

$$V_X(\vec{r}) = - \int \frac{\sum \psi_i^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}) \psi_j^*(\vec{r}') \psi_j(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad (I.17)$$

En résumé, la distinction entre les approximations de Hartree et de Hartree-Fock réside dans le terme d'échange, qui décrit l'interaction électron-électron entre des électrons de spin parallèle,

pouvant être interprété comme un effet du principe d'exclusion de Pauli. Cependant, l'approximation de Hartree-Fock ne rend pas compte de l'interaction répulsive entre électrons antiparallèles de spin, entraînant des effets de corrélation [11]. L'utilisation de cette approximation conduit à des calculs relativement lourds et imprécis, conduisant souvent à une surestimation de l'énergie Hartree-Fock. Pour surmonter ces défis, la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) offre une solution efficace.

I.3.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) constitue une approche efficace et précise pour l'étude des propriétés de l'état fondamental des matériaux. Elle s'est largement imposée dans des domaines tels que la physique de la matière condensée, la chimie quantique et la science des matériaux, en raison de sa capacité à modéliser des systèmes complexes avec une grande fiabilité.

Le principe fondamental de la DFT repose sur la reformulation du problème quantique en termes de densité électronique, plutôt que sur l'utilisation explicite de la fonction d'onde à plusieurs particules [12]. Cette approche permet de réduire significativement la complexité computationnelle, en décrivant le système à l'aide d'une fonction dépendant uniquement de trois variables spatiales (x, y, z), au lieu de $3N$ variables requises pour un système de N électrons. Cette simplification rend possible l'étude de systèmes de grande taille et de forte complexité, bien que sa mise en œuvre nécessite des ressources informatiques avancées [13]. Historiquement, la DFT trouve ses origines dans les travaux de Thomas [14] et Fermi [15] en 1927, qui ont proposé d'utiliser la densité électronique comme variable centrale pour décrire l'énergie d'un système multi-électronique, en alternative à la fonction d'onde. Toutefois, c'est en 1964, avec l'établissement des théorèmes fondamentaux d'Hohenberg et Kohn [5], que la DFT a acquis une base théorique rigoureuse. Ces théorèmes démontrent qu'il existe une relation unique entre l'énergie de l'état fondamental et la densité électronique, fournissant ainsi un cadre formel solide pour l'application de la DFT à l'étude des matériaux.

I.3.4.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est fondée sur deux théorèmes fondamentaux établis par Hohenberg et Kohn en 1964.

Premier théorème : Pour un système de particules en interaction soumis à un potentiel externe $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, il existe une correspondance bijective, à une constante près, entre ce potentiel et la densité électronique fondamentale $\rho(\mathbf{r})$. Cela implique que toutes les propriétés de l'état

fondamental peuvent être décrites comme une fonctionnelle de la densité. L'énergie totale s'écrit alors :

$$E(\rho_0) = \min E[\rho(r)] \quad (I.18)$$

$$E[\rho(r)] = \int \hat{V}_e(r)\rho(r)dr + F_{HK}[\rho(r)] \quad (I.19)$$

Avec :

$$F_{HK}[\rho(r)] = \hat{T}[\rho(r)] + \hat{V}_{ext}[\rho(r)] \quad (I.20)$$

Où :

- $F_{HK}[\rho(r)]$: est une fonctionnelle universelle de ρ qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie.
- $\int \hat{V}_{ext}(r)\rho(r)dr$: représente l'interaction noyaux électrons.

Deuxième théorème : Pour un potentiel externe donné et un nombre fixé de particules, la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$ est celle qui minimise la fonctionnelle d'énergie totale. Cela signifie que :

$$E(\rho_0) = \min E \rho(r) \quad (I.21)$$

Ce résultat établit que la densité exacte de l'état fondamental donne accès à l'énergie minimale du système, ce qui confère à la DFT un rôle fondamental dans le calcul des propriétés électroniques des matériaux.

I.3.4.2 Théorème de Kohn et Sham

En 1965, Kohn et Sham [6] ont proposé une formulation innovante qui constitue aujourd'hui la base la plus couramment utilisée de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Leur approche repose sur la substitution du système réel d'électrons en interaction par un système théorique composé de particules non corrélées évoluant dans un potentiel effectif construit de manière à reproduire exactement la densité électronique de l'état fondamental du système original.

Plutôt que de s'attaquer directement à la complexité des interactions entre électrons, cette méthode reformule le problème en un ensemble d'équations décrivant des électrons indépendants soumis à un champ moyen auto-consistant. Ce procédé permet de conserver à la fois la densité et l'énergie totale du système initial tout en facilitant considérablement le traitement numérique.

Dans ce cadre, Kohn et Sham ont redéfini la fonctionnelle d'énergie $F_{HK}[\rho]$ à travers une décomposition plus accessible à la modélisation numérique :

$$F_{HK}[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (I.22)$$

Ici :

$T_s[\rho]$: désigne l'énergie cinétique des électrons considérés comme non corrélés.

$E_H[\rho]$: correspond à l'interaction électrostatique classique entre les densités électroniques (terme de Hartree).

$E_{xc}[\rho]$: englobe les corrections quantiques liées aux effets d'échange et de corrélation, non capturées par les deux premiers termes.

L'équation de Kohn-Sham s'écrit :

$$H_{KS}\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad (I.23)$$

$$(T_s + V_{eff})\varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i \quad (I.24)$$

Avec :

$$V_{eff} = V_H + V_{ext} + V_{xc} \quad (I.25)$$

Où le potentiel d'échange-corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(r)} \quad (I.26)$$

La formulation de la densité de l'état fondamental d'un système de N électrons, selon les équations de Kohn et Sham, est la suivante :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \varphi_i(\vec{r})\varphi_i^*(\vec{r}) \quad (I.27)$$

$\varphi_j(\vec{r})$: Fonction d'onde qui être appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme suivante :

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \phi_j(\vec{r}) \quad (I.28)$$

Où : C_{ij} sont les coefficients de développement.

Il est important de noter que, dans la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), seules l'énergie totale, l'énergie de Fermi et la densité électronique ont une signification physique. Les états de Kohn-Sham et leurs énergies associées ne sont que des constructions informatiques utilisées comme intermédiaires de calcul.

Néanmoins, ils sont largement utilisés dans les études scientifiques, en particulier pour le calcul de certaines quantités telles que les structures de bandes électroniques. La seule composante indéterminée dans ce cadre est la fonctionnelle d'échange-corrélation, ce qui nécessite l'utilisation d'approximations appropriées.

I.4 Fonction d'échange et corrélation

I.4.1 Approximation de la densité locale (LDA)

Proposée par Kohn et Sham en 1965 [16], l'approximation de la densité locale (LDA) constitue la formulation la plus élémentaire pour modéliser l'énergie d'échange-corrélation dans le cadre de la DFT. Cette méthode suppose que le potentiel d'échange-corrélation V_{xc} ne dépend que de la valeur locale de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ sans prendre en compte les fluctuations spatiales de cette densité.

Dans ce cadre, un système inhomogène, est traité comme étant localement équivalent à un gaz d'électrons homogène, de même densité. L'énergie d'échange-corrélation totale dans l'approximation LDA peut être formulée comme :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r})) = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (I.29)$$

Où $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$ l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz homogène.

La fonction d'échange et de corrélation se compose de deux termes :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x^{LDA}(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c^{LDA}(\rho(\vec{r})) \quad (I.30)$$

La partie d'échange $\varepsilon_x^{LDA}(\rho(\vec{r}))$ est calculée à l'aide de la fonctionnelle d'énergie d'échange formulée par Dirac [17] :

$$\varepsilon_x^{LDA}(\rho(\vec{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(\vec{r})^{\frac{1}{3}} d\vec{r} \quad (I.31)$$

La partie de corrélation $\varepsilon_c^{LDA}(\rho(\vec{r}))$ peut être évalué de manière analytique. L'approximation de ce terme repose sur l'interpolation des résultats de calculs Monte-Carlo quantiques effectués par Ceperley et Alder en 1980 [18]. Actuellement, diverses paramétrisations, qu'elles soient numériques ou analytiques de $\varepsilon_c(\rho(\vec{r}))$, sont présentes dans la littérature, telles que celle proposée par Hedin et Lundqvist en 1971 [19], ou Volko-Wilkes-Nusair en 1980 [20] ou, Perdew et Zunger en 1981 [21], or Perdew et Wang en 1992 [22].

I.4.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Bien que l'approximation de la densité locale (LDA) soit largement utilisée en raison de sa simplicité et de son efficacité dans diverses applications en physique de la matière condensée, elle présente certaines limitations, notamment des écarts par rapport aux résultats expérimentaux dans certains systèmes complexes. Pour pallier ces insuffisances, une

amélioration de la LDA consiste à inclure des corrections dépendant du gradient de la densité électronique, tant dans l'énergie d'échange-corrélation que dans son potentiel associé.

L'approximation du gradient généralisé (GGA) [23] représente une évolution notable par rapport à la LDA, car elle tient compte à la fois de la densité électronique locale et de ses variations spatiales via le gradient $\nabla\rho(\vec{r})$. Cette prise en compte enrichie des caractéristiques de la densité permet d'obtenir une description plus réaliste des effets d'échange et de corrélation, notamment dans les systèmes où la densité varie de manière significative, comme les matériaux cristallins ou les surfaces.

En conséquence, l'utilisation de la GGA conduit généralement à des estimations plus précises des propriétés structurales, telles que les énergies de cohésion et les paramètres de maille. L'expression mathématique de l'énergie d'échange-corrélation dans ce cadre est donnée par :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r})) = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (I.32)$$

Les fonctionnalités GGA se distinguent par le choix de la fonction ε_{xc} .

Différentes versions de la GGA ont été développées en fonction du choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation. Parmi les plus couramment utilisées en physique du solide, on retrouve GGA-PBE, introduite en 1996 par Perdew, Burke et Ernzerhof [23], ainsi que GGA-PBESol, une version révisée optimisée pour les solides, proposée en 2008 [24].

Cependant, la GGA rencontre des difficultés similaires à celles de la LDA lorsqu'il s'agit de modéliser des matériaux à électrons fortement localisés et corrélés, connus sous le nom de systèmes fortement corrélés. De plus, comme la LDA, elle tend à sous-estimer les bandes interdites des semi-conducteurs. Pour surmonter ces limites, plusieurs méthodes au-delà de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) sont souvent requises, en fonction du type de système étudié. Parmi ces approches alternatives figurent DFT+U, le potentiel TB-mBJ, ainsi que les fonctionnelles hybride.

I.4.3 Approximation DFT+U ((LDA /GGA) +U)

Les calculs de structures de bandes réalisés dans le cadre des approximations LDA et GGA permettent de modéliser efficacement les interactions impliquant les électrons des orbitales s et p . Toutefois, la description des électrons d fortement corrélés ainsi que des états excités constitue un défi majeur. En raison de la forte interaction électronique au sein des orbitales d , un traitement spécifique est nécessaire, généralement mis en œuvre à travers le

schéma DFT+U, afin d'obtenir une structure de bande en meilleur accord avec les résultats expérimentaux.

En 1991, Anisimov et ses collaborateurs [25] ont proposé l'approximation LDA+U (ou GGA+U) pour prendre en compte l'interaction de Coulomb sur site des électrons localisés. Cette méthode repose sur l'ajustement des fonctionnelles standards, qui se révèlent insuffisantes dans le cadre des approximations LDA et GGA, afin de mieux représenter les états électroniques fortement corrélés, généralement situés dans les orbitales d ou f , en intégrant un terme correctif inspiré du modèle de Hubbard (U) [25, 26].

L'objectif principal de l'introduction du paramètre de correction Hubbard U est de capturer avec plus de précision les interactions de Coulomb sur site entre électrons localisés, en ajoutant un terme correctif supplémentaire. Pendant ce temps, les électrons de valence délocalisés sont décrits à l'aide des fonctionnelles DFT conventionnelles. Par conséquent, l'énergie totale du système, notée E_{LDA+U} , est généralement exprimée comme la somme de l'énergie issue de la fonctionnelle LDA standard E_{LDA} et d'un terme additionnel E_{Hub} , qui caractérise les effets de corrélation électronique :

$$E_{LDA+U}(\rho(r)) = E_{LDA}(\rho(r)) + E_{Hub}(\{n_m^{I\sigma}\}) - E_{dc}(n^{I\sigma}) \quad (I.33)$$

Où :

$n_m^{I\sigma}$: sont les nombres d'occupation des orbitales atomiques localisés identifiés par l'indice de site atomique I, l'indice d'état m et par le spin σ , et $n^{I\sigma} = \sum_m n_m^{I\sigma}$: est l'occupation totale projetée par spin des états localisés.

L'ajout du terme correctif de Hubbard introduit une redondance dans le traitement des interactions électroniques, conduisant à une erreur de double comptage pour les états fortement corrélés. Afin de corriger cette incohérence, un terme de double comptage (E_{dc}) doit être soustrait de l'énergie totale obtenue dans l'approximation de la densité locale (LDA). Cet ajustement est essentiel pour garantir une représentation cohérente des interactions électroniques dans le cadre d'une approximation du champ moyen.

Pour la mise en œuvre de la méthode DFT+U pour les calculs numériques, l'intensité des interactions électroniques sur site est définie par deux paramètres fondamentaux : le potentiel de Coulomb effectif sur site (U) et le paramètre d'échange (J), $U_{eff}^{DFT+U} = U - J$ bien que ces paramètres puissent être déterminés à partir de calculs ab initio, ils sont généralement estimés par des approches semi-empiriques.

I.4.4 Potentiel de Becke-Johnson modifié (mBJ)

L'approximation modifiée de Becke-Johnson (mBJ) [27] constitue une avancée significative dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en apportant une solution aux limites rencontrées par les approches DFT conventionnelles, notamment dans l'estimation des bandes interdites des semi-conducteurs et des isolants. Développée par Tran et Blaha, cette méthode améliore la description de la structure électronique en ajustant le potentiel d'échange initialement proposé par Becke et Johnson [28], dans le but d'approcher plus fidèlement le potentiel d'échange exact.

Le potentiel BJ modifié (mBJ) par Tran et Blaha est donné par la formule [27] :

$$V_X^{TB-mBJ}(r) = cV_X^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t(r)}{\rho(r)}} \quad (I.34)$$

Où :

$t(r) = \sum_{i=1}^N \nabla\psi_i^*(r) \nabla\psi_i(r)$: est la densité d'énergie cinétique de Kohn et Sham.

$$V_X^{BR}(r) = -\frac{1}{b(r)} (1 - e^{-x(r)} - 1/2 x(r) e^{-x(r)}) \quad (I.35)$$

$V_X^{BR}(r)$: est Le potentiel d'échange de Becke et Roussel (BR) [29]. x est déterminé à partir d'une équation non linéaire impliquant $\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho$, puis b est calculé avec la relation :

$$b = \left[\frac{x^3 e^{-x}}{8\pi\rho} \right]^{1/3} \quad (I.36)$$

c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{|\nabla\rho|}{\rho}$:

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

Où α et β sont deux paramètres libres dont les valeurs sont ($\alpha = -0.012$ et $\beta = 1.023 \text{ bohr}^{1/2}$) selon un ajustement aux résultats expérimentaux et V_{cell} est le volume unitaire de cellule, (note que pour $c=1$ l'original du potentiel BJ est récupéré.).

I.4.5 Fonctionnel hybride

Les fonctionnels hybrides, lancés par Axel Becke en 1993 [30], représentent une catégorie d'approximations au sein de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Il s'agit d'un nouveau mélange d'échange exact dérivé de la théorie de Hartree-Fock avec l'énergie de corrélation d'échange [31] restante obtenue d'autres origines, qu'elle soit ab initio ou empirique. Ce

mélange offre une approche simple pour améliorer la précision de divers calculs de propriétés moléculaires, notamment les énergies d'atomisation, les longueurs de liaison et les fréquences de vibration, aspects souvent mal capturés par les fonctionnalités ab initio de base.

Dans le cadre du formalisme généralisé de Kohn-Sham (GKS) [32], le potentiel non local total, noté V_{GKS} , est défini par [31] :

$$V_{GKS}(\vec{r}, \vec{r}') = V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}, \vec{r}') + V_{ext} \quad (I.38)$$

Où $V_{XC}(\vec{r}, \vec{r}')$ est maintenant totalement non local et peut être exprimé comme suit :

$$V_{XC}(\vec{r}, \vec{r}') = \beta V_X^{sr-ex}(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) + \alpha V_X^{lr-ex}(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) + (1 - \beta)V_X^{sr}(\vec{r}; \omega) + (1 - \alpha)V_X^{lr}(\vec{r}; \omega) + V_C(\vec{r}) \quad (I.39)$$

Où α et β sont des paramètres qui déterminent respectivement la quantité d'échange exact à longue portée (lr) et à courte portée (sr).

Le potentiel non local à longue portée $V_X^{lr-ex}(\vec{r}, \vec{r}')$ est défini comme :

$$V_X^{lr-ex}(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) = - \sum_{i=1}^{N_{occ}} \varphi_i(\vec{r}) \varphi_i^*(\vec{r}') \frac{\text{erf}(\omega|\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (I.40)$$

Le potentiel non local à courte portée $V_X^{sr-ex}(\vec{r}, \vec{r}')$ est défini comme :

$$V_X^{sr-ex}(\vec{r}, \vec{r}') = - \sum_{i=1}^{N_{occ}} \varphi_i(\vec{r}) \varphi_i^*(\vec{r}') \frac{\text{erf} c(\omega|\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (I.41)$$

- ✓ Lorsque $\alpha = \beta = 0$, les équations de Kohn-Sham reviennent à celles avec un potentiel d'échange-corrélation local ou semilocal. Si $\alpha = \beta = 1$, les équations de Kohn-Sham donnent un potentiel d'échange exact.
- ✓ Lorsque $\alpha = \beta$, une fonctionnelle hybride complète est obtenue. Un exemple d'hybride à gamme complète est PBE0 [33], où $\alpha = 0.25$, et $\omega = 0.15 \text{ bohr}^{-1}$.
- ✓ Lorsque $\alpha = 0$, pour les fonctionnelles hybrides à courte portée. Les exemples incluent HSE06 [34] avec $\beta = 0.25$ et $\omega = 0.11 \text{ bohr}^{-1}$.
- ✓ Lorsque $\alpha \neq 0$, pour les fonctionnelles hybrides séparées en portée est à longue portée. Elle inclut la fonctionnelle empirique CAM-B3LYP [35], où $\alpha = 0.65$, $\beta = 0.19$, $\omega = 0.33 \text{ bohr}^{-1}$, ainsi que LC- ω PBE [36], où $\alpha = 1$, $\beta = 0$ et $\omega = 0.4 \text{ bohr}^{-1}$.

I.5 Résolution des équations de Kohn et Sham

Dans le cadre de l'approche de Kohn-Sham, la résolution de l'équation de Schrödinger requiert la résolution des équations de la forme suivante :

$$(T_0 + V_H + V_{ext} + V_{xc})\varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (I.42)$$

Les différentes méthodes *ab initio* utilisées pour le calcul de la structure électronique reposent sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et se distinguent en fonction des représentations adoptées pour la densité électronique, le potentiel et les orbitales de Kohn-Sham. Dans la majorité de ces approches, la résolution des équations consiste à déterminer les coefficients c_i permettant d'exprimer la fonction d'onde ψ dans une base ϕ_i donnée (voir Équation (I.28)).

Dans ce contexte, les coefficients c_i sont les seules variables indépendantes, puisque la densité électronique est uniquement fonction des orbitales de Kohn-Sham. Étant donné que l'énergie totale dans la DFT varie avec ces coefficients, la résolution des équations auto-cohérentes de Kohn-Sham consiste à identifier les coefficients associés aux orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Ce processus est réalisé de manière itérative à travers un cycle d'auto-cohérence, illustré dans l'organigramme de la Figure I.1.

La première étape de cette résolution consiste à initialiser la densité de charge ρ_0 , utilisée pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varphi \varepsilon_i S)c_i = 0 \quad (I.43)$$

Où : H représente la matrice hamiltonien et S la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est calculée à partir des vecteurs propres obtenus en résolvant l'équation séculaire, en intégrant la densité électronique totale issue de la sommation sur toutes les orbitales occupées. Si une convergence n'est pas atteinte, une combinaison entre les densités ρ_0 et ρ_{out} est effectuée selon une procédure spécifique, afin d'optimiser l'auto-cohérence du calcul selon la méthode suivante :

$$\rho_0^{j+1} = (1 + \alpha)\rho_0^j + \alpha_{out}^j \quad (I.44)$$

Où α représente le paramètre de mixage et j le nombre d'itérations. Le calcul se finit dès que la convergence est atteinte, signalant l'obtention de la charge réelle de l'état fondamental qui minimise l'énergie totale.

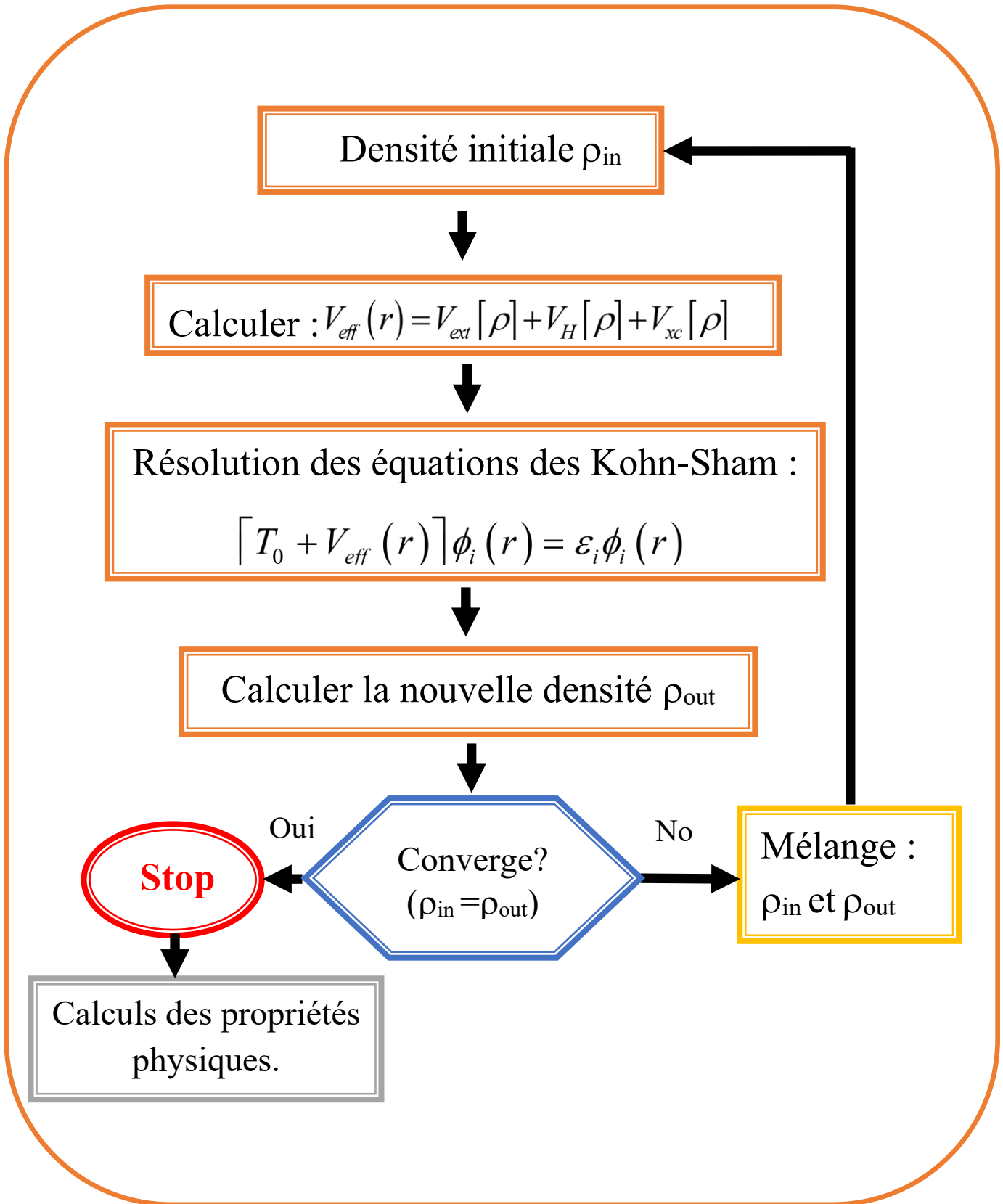


Figure I.1: Le cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn et Sham.

Références

- [1] E. Schrodinger, An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules, *Phys. Rev.*, 28(6), 1049-1070 (1926).
- [2] T. Gouillon, “Thèse de Doctorat,” Toulouse, France, 2007.
- [3] M. Born and J. R. Oppenheimer, On the Quantum Theory of Molecules, *Ann. Phys.*, 389(20), 457-484 (1927).
- [4] D. R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods, *Math. Proc. CPS., CUP.*, 24(1), 89-110 (1928).
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.*, 136(3B), B864 (1964).
- [6] W. Kohn and L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.*, 140(4A), 1133-1138 (1965).
- [7] E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem, *Annalen de Physique*, 79, 361–376 (1926).
- [8] D. R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part III. term values and intensities in series in optical spectra, *Math. Proc. CPS., CUP.*, 24(3), 426–437(1928).
- [9] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quanten mechanischen Mehrkörperproblems, *Z. Phys.* 61, 126-148 (1930).
- [10] W. Pauli, Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren, *Zeitschrift für Physik*, 31(1), 765-783 (1925).
- [11] J. SUN, First-Principles Calculations of Novel Materials, PHD thesis, FLORIDA STATE Univ. Coll. Eng. USA, 2015.
- [12] W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, Density functional theory of electronic structure, *J. Phys. Chem.*, 100(31), 12974-12980 (1996).
- [13] S.W. Seung, First Principles Calculation on Thermodynamic Properties and Magnetism of K-carbide and Monte Carlo Cell Gas Model, PhD, GIFT, Thesis, Pohang Univ. Sci. Technol., South Korea, 1– 99, 2010.
- [14] L.H. Thomas, The calculation of atomic fields, *Math. Proc. CPS., CUP.*, 23(5), 542-548 (1927).
- [15] E. Fermi, Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente, *Zeitschrift für Physik*, 48(1-2), 73-79 (1928).
- [16] A. D. Becke, Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics, *J. Chem. Phys.*, 140(18), 1-18 (2014).

- [17] P. A. M. Dirac, Note on exchange phenomena in the Thomas atom, *Math. Proc. CPS., CUP.*, 26(3),376-385 (1930).
- [18] D.M. Ceperley, J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Phys. Rev. Lett.*, 45,566 (1980).
- [19] L. Hedin, B.I. Lundqvist, Explicit local exchange -correlation potential, *J. Phys.*, C4, 2064 (1971).
- [20] S. H. Vosko, L. Wilk, Influence of an improved local-spin-density correlation-energy functional on the cohesive energy of alkali metals, *Phys. Rev. B*, 22(8), 3812-3815 (1980).
- [21] J. P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B*, 23(10), 5048-5079 (1981).
- [22] J. P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev. B*, 45(23), 13244-13249 (1992).
- [23] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.*, 77(18), 3865(4) (1996).
- [24] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces, *Phys. Rev. Lett.*, 100(13), 136406(4) (2008).
- [25] V. I. Anisimov, J. Zaanen, O. K. Andersen, Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I, *Phys. Rev. B*, 44(3), 943-954 (1991).
- [26] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, A. I. Lichtenstein, First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method, *J. Phys. Condens. Matter.*, 9(4), 767-808 (1997).
- [27] F. Tran, P. Blaha, Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential, *Phys. Rev. Lett.*, 102(22), 226401(4) (2009).
- [28] A. D. Becke, E. R. Johnson, A simple effective potential for exchange, *J. Chem. Phys.*, 124(22), 221101(4) (2006).
- [29] A. D. Becke, M. R. Roussel, Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate space model, *Phys. Rev. A.*, 39(8), 3761-3767 (1989).
- [30] A. D. Becke, A new mixing of Hartree-Fock and local density functional theories, *J. Chem. Phys.*, 98(2), 1372-1377 (1993).
- [31] J. H. Skone, M. Govoni, and Giulia Galli, Self-consistent hybrid functional for condensed systems, *Phys. Rev. B*, B89(19), 195112 (2014).
- [32] A. Seidl, A. Gaorling, P. Volg, J.A. Majewski, M. Levy, Genetalized Kohn-scheme schemes and the band-gap problem, *phys. Rev. B*, 53(7), 3764-3774 (1996)

- [33] C. Adamo, V. Barone, Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model, *J. Chem. Phys.*, 110(13), 6158-6170 (1999).
- [34] J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential, *J. Chem. Phys.*, 118(18), 8207-8215 (2003).
- [35] T. Yanai, D. P. Tew, and N. C. Handy, A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP), *Chem. phys. lett.*, 393(1-3), 51-57 (2004).
- [36] E. Weintraub, T. M. Henderson, and G. E. Scuseria, Long-range-corrected hybrids based on a new model exchange hole, *J. Chem. Theory Comput.*, 5(4), 754-762 (2009).

CHAPITRE II

***Méthodes PP-PW et FP-
LAPW : principes de base***

II.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) constitue un cadre théorique puissant pour étudier les systèmes électroniques à plusieurs corps, en tenant compte des interactions entre électrons et noyaux. Cependant, la résolution des équations de Kohn-Sham repose sur le choix approprié d'une base de fonctions d'onde, influençant directement la précision et l'efficacité des calculs. Différentes approches existent pour résoudre ces équations, se distinguant par la représentation du potentiel et la nature de la base d'ondes utilisée pour le développement des fonctions d'onde.

Les bases de fonctions d'onde peuvent être classées en trois catégories principales :

- La combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO) [1], qui repose sur un développement des fonctions d'onde en termes d'orbitales atomiques préétablies.
- Les ondes planes (PW) [2], où les fonctions d'onde sont exprimées sous forme de séries de Fourier, bien adaptées aux systèmes périodiques.
- Les ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) [3], qui combinent la flexibilité des ondes planes avec une description plus précise des régions proches des noyaux.

En complément, plusieurs types de potentiels sont utilisés pour modéliser l'interaction électron-noyau, notamment :

- Le modèle de jellium, qui simplifie la description des métaux en approximant les ions par un fond de charge homogène.
- La méthode des pseudopotentiels, qui remplace l'effet des électrons de cœur par un potentiel effectif, réduisant ainsi la complexité des calculs.
- Les méthodes tous électrons, qui conservent une description explicite de l'ensemble des électrons, y compris ceux du cœur, offrant ainsi une précision accrue au prix d'un coût computationnel plus élevé.

Le choix de la base d'onde et du potentiel dépend des propriétés du système étudié et du compromis recherché entre précision et efficacité numérique.

II.2 Méthode d'ondes planes et pseudo potentiels

II.2.1 Ondes planes

La symétrie de translation constitue une propriété essentielle des structures cristallines, caractérisée par une répartition régulière et périodique des atomes dans les trois dimensions de l'espace. Cette périodicité permet de représenter un système théoriquement infini à l'aide d'une

description finie, facilitant ainsi l'analyse des propriétés électroniques et structurales des matériaux [4].

Dans ce contexte, le potentiel effectif introduit dans l'approche de Kohn-Sham, qui régit le comportement des électrons, hérite de la même périodicité que le réseau cristallin. Cette propriété est fondamentale dans la formulation des méthodes de calcul en théorie fonctionnelle de la densité (DFT), notamment en facilitant l'application du théorème de Bloch, qui permet d'exprimer les fonctions d'onde électroniques sous une forme adaptée aux structures périodiques.

$$V_{eff}(\vec{r} + \vec{R}) = V_{eff}(\vec{r}) \quad (II.1)$$

Où \vec{R} est le vecteur de translation du réseau de bravais direct : $\vec{R} = \sum_{i=1}^3 l_i \vec{a}_i$, avec \vec{a}_i ($i=1, 2, 3$) sont les vecteurs unitaires déterminant la périodicité du réseau dans les trois directions de l'espace, et l_i sont des entiers relatifs.

Cependant, la densité électronique est ainsi périodique et \vec{R} comme vecteur de translation :

$$\rho(\vec{r} + \vec{R}) = \rho(\vec{r}) \quad (II.2)$$

Ainsi, l'hamiltonien H de l'équation de Schrödinger d'un système des particules est invariant sous toute opération de translation, car le potentiel effectif suit la même périodicité que le réseau cristallin et est également soumis par l'invariance de translation du réseau, donc, les équations de Kohn-Sham étant vérifiées dans tout l'espace par une fonction d'onde $\phi_i(\vec{r})$ doivent nécessairement dépendre de cette périodicité.

II.2.1.1 Théorème de Bloch

En 1928, Felix Bloch [4] a formulé une théorie qui explique la relation entre la symétrie cristalline et les fonctions d'ondes électroniques. Le théorème de Bloch énonce que les fonctions d'onde électroniques à chaque point k peuvent être développées en termes d'un ensemble de base d'ondes planes discrètes. Autrement dit, cette approche permet de représenter la fonction d'onde électronique comme le produit d'une onde plane $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ et d'une fonction $u_{n,k}(\vec{r})$, qui présente la même périodicité que le réseau de Bravais. Cette propriété décrite mathématiquement par l'équation suivante [5] :

$$\psi_{n,k}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{n,k}(\vec{r}) \quad (II.3)$$

Où :

$$u_{n,k}(\vec{r}) = u_{n,k}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (II.4)$$

\vec{k} est le vecteur d'onde de la première zone de Brillouin du réseau réciproque du cristal, n est l'indice de bande et \vec{R} est le vecteur de translation directe du réseau. Les deux équations précédentes impliquent que :

$$\psi_{n,k}(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}}\psi_{n,k}(\vec{r}) \quad (II.5)$$

La fonction périodique de Bloch peut être représentée comme une série de Fourier sur une base discrète d'ondes planes des vecteurs d'onde \vec{G} du réseau réciproque.

$$u_n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad (II.6)$$

Avec \vec{G} un vecteur de translation du réseau réciproque tel que : $\vec{G}\cdot\vec{R} = 2\pi p$, où p est un nombre entier.

Donc les fonctions d'onde de Kohn-Sham peuvent s'écrire comme une somme d'ondes planes :

$$\psi_{n,k}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{n,(\vec{G}+\vec{k})} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} \quad (II.7)$$

II.2.0.1 Équations de Kohn-Sham dans la base des ondes planes

L'expansion des fonctions d'onde électronique à l'aide d'ondes planes simplifie la formulation des équations de Kohn-Sham dans l'espace réciproque [3]. Dans la notation des états de Bloch, les équations de Kohn-Sham de la théorie fonctionnelle de la densité peuvent être exprimées comme suit :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \right] \psi_{n,k}(\vec{r}) = \varepsilon_{n,k} \psi_{n,k}(\vec{r}) \quad (II.8)$$

Où

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H[\rho(\vec{r})] + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (II.9)$$

En remplaçant l'équation (II.7) dans l'équation (II.8) et en effectuant l'intégration par rapport à r, nous obtenons l'équation matricielle aux valeurs propres [5] :

$$\sum_{\vec{G}} \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 \delta_{\vec{G}'\vec{G}} + V_{eff}(\vec{G}' - \vec{G}) \right) C_{n,(\vec{G}+\vec{k})} = \varepsilon_{n,k} C_{n,(\vec{G}+\vec{k})} \quad (II.10)$$

La résolution de cette équation implique la diagonalisation de la matrice hamiltonienne. La taille de cette matrice est définie par le nombre de vecteurs \vec{G} et \vec{k} , qui est limité par l'énergie de coupure $E_{cut-off}$. La densité électronique du système peut alors être obtenue à partir de l'expression suivante :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}, \vec{G}'} \sum_{n, \vec{k}} C_{\vec{k}+\vec{G}}^n (C_{\vec{k}+\vec{G}'}^n)^* e^{i(\vec{G}-\vec{G}')\vec{r}} \quad (II.11)$$

II.2.1.3 Energy de coupure $E_{cut-off}$

En théorie, la représentation exacte d'une fonction d'onde mono-électronique nécessite un ensemble infini d'ondes planes comme base. Toutefois, en pratique, les contributions des ondes planes associées à une faible énergie cinétique sont prépondérantes, tandis que celles correspondant à une énergie cinétique élevée deviennent négligeables. Ainsi, afin d'optimiser les calculs tout en préservant une précision satisfaisante, le développement de Fourier des fonctions d'onde est tronqué en ne retenant que les composantes dont l'énergie cinétique reste inférieure à une valeur de coupure donnée, appelé énergie de coupure $E_{cut-off}$. Cette condition est exprimée mathématiquement par l'équation suivante :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |k + G|^2 \leq E_{cut-off} \quad (II.12)$$

La convergence de tous les calculs, soigneusement par rapport à la taille de l'ensemble de base, peut être testée simplement en faisant varier l'énergie de coupure et en établissant à quelle énergie la convergence est atteinte (c'est-à-dire en augmentant l'énergie de coupure de l'onde plane). L'expression du nombre d'ondes planes est :

$$N_{PW} \approx N_k \times \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut-off}^{3/2} \quad (II.13)$$

Où N_k est le nombre de vecteurs dans la 1ZB échantillonnée, et Ω est le volume de la cellule de simulation.

Il est à noter que lorsque la valeur de l'énergie de coupure ($E_{cut-off}$) est élevée, un nombre suffisant d'ondes est inclus dans le calcul pour obtenir une représentation adéquate des fonctions

d'onde et de la densité de charge. Cependant, il est crucial de noter que le temps de calcul augmente considérablement avec la valeur d'une $E_{cut-off}$. Par conséquent, il est essentiel de choisir une valeur réaliste d'une $E_{cut-off}$ pour optimiser le temps de calcul tout en garantissant que l'énergie totale converge avec la précision désirée.

II.2.1.4 Echantillonnage de la zone de Brillouin

Dans l'étude des solides, le calcul de diverses grandeurs physiques, telles que l'énergie totale d'un matériau, repose sur l'évaluation des fonctions de Bloch en un nombre infini de vecteurs d'onde k situés dans la zone de Brillouin (ZB). Par conséquent, il est fondamental d'effectuer une moyenne sur une fonction périodique unique définie dans cet espace. Toutefois, en raison du caractère infini des points k et du nombre élevé d'électrons impliqués, ces calculs deviennent particulièrement longs et complexes, car ils nécessitent la connaissance des valeurs de la fonction en tout point de la ZB.

Pour surmonter cette difficulté, une approche courante consiste à sélectionner un échantillon représentatif de points k tout en tenant compte des symétries du cristal. Cette sélection est justifiée par le fait que les fonctions d'onde associées à des points k voisins sont généralement très proches. Ainsi, il devient possible d'approximer les propriétés électroniques d'une région de l'espace des k -points à partir des fonctions d'onde calculées en un sous-ensemble de points spécifiques, appelés points spéciaux. Cette technique permet de réduire considérablement le nombre de calculs nécessaires tout en maintenant une précision élevée.

Différentes méthodes ont été développées pour choisir efficacement ces points spéciaux dans la zone de Brillouin. Parmi celles-ci, on retrouve les approches proposées par Chadi et Cohen [6], Evarestov et Smirnov [7], Joannopoulos et Cohen [8], Moreno et Soler [9], ainsi que Monkhorst et Pack [10]. La méthode de Monkhorst-Pack est la plus largement adoptée, car elle permet d'approximer l'intégration sur la ZB en effectuant une somme pondérée sur un ensemble discret de k -points spéciaux. De plus, la précision des calculs peut être affinée en augmentant la densité de l'échantillonnage des points k dans la zone de Brillouin.

II.2.2 Pseudo-potentiels

L'approche des pseudo-potentiels, intégrée au formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), constitue une technique largement employée en physique de la matière condensée et en chimie quantique. Ces dernières décennies, elle s'est imposée comme un outil

essentiel pour la modélisation et la prédiction des propriétés de l'état fondamental des matériaux solides.

La méthode des pseudo-potentiels [5] repose sur une approximation visant à réduire la complexité des calculs en développant les fonctions d'onde à l'aide d'un nombre limité d'ondes planes. Plus précisément, elle consiste à remplacer le potentiel coulombien réel du noyau ainsi que l'influence des électrons de cœur – fortement liés au noyau – par un potentiel effectif qui n'interagit qu'avec les électrons de valence. Cette substitution est réalisée à l'aide de pseudo-fonctions d'onde, comme illustré dans la figure (II.1), permettant ainsi une description plus lisse des états électroniques dans la région proche du noyau.

L'idée de concevoir des pseudo-potentiels en éliminant les oscillations rapides des fonctions d'onde dans les régions internes a été introduite par Fermi en 1934 [11] et développée par Hellmann en 1935 [12]. Toutefois, c'est en 1959 que Phillips et Kleinman [13] ont formalisé cette approche, permettant ainsi d'optimiser les calculs tout en conservant la précision des résultats. En réduisant le nombre de degrés de liberté électroniques à traiter, cette méthode améliore significativement l'efficacité des simulations tout en diminuant le temps de calcul.

L'approche des pseudo-potentiels repose également sur l'approximation du « noyau gelé ». Cette technique suppose que les électrons de cœur, fortement liés au noyau, ont une influence négligeable sur les propriétés physiques et chimiques du système. Par conséquent, seuls les électrons de valence, qui sont responsables des interactions chimiques et des propriétés électroniques, sont explicitement pris en compte. Dans ce cadre, les noyaux ioniques sont considérés comme fixes dans leurs positions atomiques, et leur interaction avec les électrons de valence est décrite par un pseudo-potentiel efficace. Ce dernier vise à reproduire fidèlement l'effet du potentiel réel sans nécessiter une prise en compte explicite des électrons de cœur dans les calculs. Cette simplification permet de réduire considérablement la charge computationnelle, entraînant ainsi un gain de temps substantiel tout en maintenant une bonne précision des résultats.

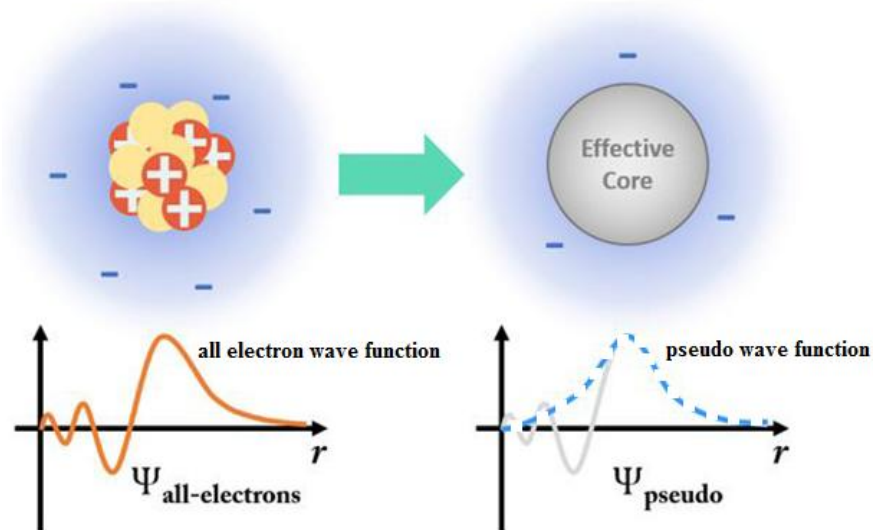


Figure II.1 : Illustration de pseudo-fonction.

II.2.2.1 Construction d'un pseudo-potentiel

Un pseudopotentiel doit répondre à plusieurs critères essentiels afin d'assurer sa précision et son efficacité dans les calculs ab initio :

- ✓ Régularité et lissage : Le pseudopotentiel doit être aussi lisse que possible [14], ce qui signifie qu'il doit permettre une représentation précise des fonctions d'onde de pseudo-valence avec un nombre minimal d'ondes planes pour garantir une convergence rapide.
- ✓ Additivité : Il doit être défini de manière à ce que le pseudopotentiel total d'un système multi-atomique corresponde à la somme des pseudo-potentielles individuels de chaque atome, facilitant ainsi son utilisation dans des calculs complexes.
- ✓ Efficacité computationnelle : Le pseudopotentiel doit être optimisé pour minimiser le coût de calcul, ce qui implique une réduction du nombre d'ondes planes nécessaires pour représenter avec précision les fonctions d'onde électroniques.
- ✓ Transférabilité : Un pseudopotentiel doit être aussi universel que possible [15], c'est-à-dire applicable à divers environnements chimiques. Cette caractéristique est essentielle pour assurer la cohérence et la fiabilité des résultats, en particulier dans l'étude des matériaux solides, où le champ cristallin diffère des conditions atomiques isolées. La construction des pseudo-potentielles repose sur deux grandes approches, qui se distinguent par le traitement des fonctions pseudo-potentielles : la méthode à conservation de la norme, qui maintient l'intégrité des charges électroniques dans une

région donnée, et la méthode de non- conservation de la norme, qui offre une flexibilité accrue au détriment de certaines contraintes physiques.

II.2.2.2 Pseudopotentiel à norme conservée

L'introduction des pseudo-potentiels à norme conservée par Hamann, Schlüter et Chiang en 1979 [16] a constitué une avancée majeure dans le développement de pseudo-potentiels dérivés de premiers principes, caractérisés par une haute transférabilité. Cette approche repose sur le principe fondamental selon lequel la pseudo-fonction d'onde et la fonction d'onde complète doivent générer des densités électroniques identiques dans la région externe. Pour garantir cette correspondance, il est impératif que ces deux fonctions conservent la même norme au sein du noyau ionique, définie par un rayon spécifique, appelé rayon de coupure r_c .

La construction des pseudo-potentiels à norme conservée repose sur plusieurs critères fondamentaux :

- Correspondance spectrale : Pour une configuration atomique donnée, les valeurs propres de la pseudo-fonction d'onde doivent être identiques à celles de la fonction d'onde réelle.
- Identité des fonctions au-delà du rayon de coupure : La pseudo-fonction d'onde et la fonction d'onde réelle doivent être strictement équivalentes dans la région située au-delà de r_c : $R_l^{ps}(\vec{r}) = R_{n,l}(\vec{r})$ pour $r \geq r_c$
- Continuité et dérivabilité : Pour assurer une transition en douceur entre la pseudo-fonction d'onde et la fonction d'onde réelle à r_c , leurs premières et secondes dérivées doivent être identiques en ce point.
- Haute transférabilité : La robustesse du pseudopotentiel est garantie par la concordance des dérivées logarithmiques des fonctions d'onde réelle et pseudo-onde ainsi que de leurs dérivées énergétiques premières pour $r > r_c$.
- Conservation de la norme : Pour chaque état de valence, l'intégrale de la densité de charge associée à la pseudo-fonction d'onde doit être strictement égale à celle de la fonction d'onde réelle sur l'intervalle $0 \leq r \leq r_c$, assurant ainsi la conservation de la norme

$$\int_0^{r_c} |R_l^{ps}(\vec{r})|^2 r^2 dr = \int_0^{r_c} |R_{n,l}(\vec{r})|^2 r^2 dr \quad (II.14)$$

Il est possible de réécrire les équations de Kohn et Sham pour prendre en compte l'utilisation de pseudo-potentiels :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{n,l}^{PS} + V_{eff}^{PS}(\vec{r}) \right] \Psi_i^{PS}(\vec{r}) = \varepsilon_i \Psi_i^{PS}(\vec{r}) \quad (II.15)$$

Où :

$$V_{eff}^{PS}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) + V_{ion,loc}^{PS}(\vec{r}) \quad (II.16)$$

II.2.2.3 Pseudo-potentiels de Vanderbilt (Ultra-Soft) (US-PP)

En 1990, David Vanderbilt [17] a introduit une nouvelle approche pour la construction de pseudo-potentiels de premiers principes, en développant les pseudo-potentiels ultra-souple (ultra-soft potentials). Cette méthode a été spécifiquement élaborée pour traiter les cas où les orbitales électroniques sont fortement confinées et où une proportion significative de leur densité électronique est concentrée dans la région interne de l'atome.

Dans ces situations, les orbitales associées aux états de valence non nodaux présentent une forte localisation autour du noyau ionique, ce qui exige une représentation précise de leur fonction d'onde. Cependant, une telle précision implique l'utilisation d'un grand nombre d'ondes planes, ce qui accroît considérablement la charge computationnelle. Pour remédier à cette contrainte, la méthode des pseudo-potentiels ultra-soft permet de réduire l'énergie de coupure nécessaire pour représenter ces orbitales localisées, en élargissant le rayon de coupure r_c par rapport aux pseudo-potentiels à norme conservée.

L'un des principes fondamentaux de cette approche consiste à assouplir la condition de conservation de la norme, en excluant une partie de la charge associée aux orbitales fortement localisées de la région interne de l'atome [18,19]. Ce relâchement permet une réduction significative de la taille de l'ensemble de base requis pour la description des états électroniques, optimisant ainsi l'efficacité des calculs ab initio.

Dans le formalisme proposé par Vanderbilt, la composante non locale du pseudopotentiel est exprimée sous la forme suivante [17-19] :

$$V_{nloc}^{PS}(\vec{r}) = \sum_{ij,I} D_{ij}^0 |\beta_i^I\rangle \langle \beta_j^I| \quad (II.17)$$

Où

D_{ij}^0 : est un coefficient qui caractérise la partie non locale du pseudopotentiel.

$\beta_i^I(\vec{r}) = \beta_i^I(\vec{r} - \vec{R}_I)$: est le composant d'une fonction angulaire multipliée par une fonction qui s'annule hors de la région de cœur.

I : est l'indice désigne un site atomique spécifique.

i et j : est les indices parcourent le nombre total de ces fonctions.

La densité électronique qui prend en compte le terme relatif aux charges d'augmentation est formulée comme suit :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \left[|\Phi_i^{PS}(\vec{r})|^2 + \sum_{i,j} Q_{ij}^I(\vec{r}) \langle \Phi_i^{PS} | \beta_i^I \rangle \langle \beta_j^I | \Phi_i^{PS} \rangle \right] \quad (II.18)$$

Où : Les fonctions Q_{ij}^I sont appelées fonctions d'augmentation et sont strictement localisées dans le noyau région.

Du fait de la relaxation de la condition de conservation de la norme, les états propres ne seront plus nécessairement orthogonaux. Ceci conduit à une généralisation du problème des valeurs propres, où une matrice de chevauchement \hat{S} doit être introduite. La condition d'orthonormalisations généralisée est exprimée comme suit :

$$\langle \varphi_i^{PS} | \hat{S} | \varphi_j^{PS} \rangle = \delta_{ij} \quad (II.19)$$

Où

$$\hat{S} = 1 + \sum_{i,j,l} \int Q_{ij}^I d\vec{r} |\beta_i^I\rangle \langle \beta_j^I| \quad (II.20)$$

Les équations de Kohn et Sham qui prennent en compte des conditions d'orthonormalisations généralisées est donnée par :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}^{PS}(\vec{r}) + \sum_{i,j} |\beta_i^I\rangle D_{ij}^I \langle \beta_j^I| \right] \Psi_i^{PS}(\vec{r}) = \varepsilon_i \hat{S} \Psi_i^{PS}(\vec{r}) \quad (II.21)$$

Où :

$V_{eff}^{PS}(\vec{r})$ est le potentiel effectif local et les coefficients D_{ij}^I sont définis par :

$$D_{ij}^I = D_{ij}^0 + \int V_{eff}(\vec{r}) Q_{ij}^I \vec{r} d\vec{r} \quad (II.22)$$

II.3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP-LAPW

II.3.1 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

Pour résoudre numériquement les équations de Kohn-Sham, il est essentiel de représenter les fonctions d'onde mono-électroniques par un ensemble de fonctions de base adaptées. Parmi les approches les plus utilisées, la méthode des ondes planes augmentées (APW), introduite par Slater en 1937, constitue une option particulièrement efficace en raison de son caractère complet et de sa facilité de manipulation [20-22].

La méthode APW repose sur l'idée que le comportement d'un électron varie selon sa proximité par rapport aux noyaux atomiques. À courte distance, dans l'environnement immédiat d'un noyau, l'électron adopte un comportement proche de celui observé dans un atome isolé. En revanche, lorsqu'il se trouve éloigné des centres atomiques, son comportement devient similaire à celui d'un électron quasi-libre.

Cette hypothèse justifie la division de l'espace en deux domaines distincts, comme illustré dans la figure II.2 :

- Région interne (I) : Cette zone englobe les sphères Muffin-Tin (MT), centrées sur chaque site atomique, et caractérisées par un rayon R_{MT} . Dans ces sphères non superposées, le potentiel est supposé présenter une symétrie sphérique. Cela permet de développer les fonctions d'onde en termes de solutions radiales adaptées, combinées à des harmoniques sphériques.

- Région interstitielle (II) : Correspondant à l'espace situé entre les sphères MT, cette zone est décrite par un potentiel considéré comme uniforme. Les fonctions d'onde y sont alors développées sur une base d'ondes planes, ce qui simplifie leur représentation mathématique et leur traitement numérique.

Le principe fondamental de l'APW repose sur le suivant : à proximité d'un noyau atomique, un électron se comporte de manière analogue à un électron dans un atome isolé, tandis que dans les régions éloignées des noyaux, son comportement s'apparente davantage à celui d'un électron libre. Cette approche conduit à une décomposition de l'espace en deux régions distinctes : les sphères atomiques de rayon R_{MT} (Muffin-Tin) et la région interstitielle (l'espace vide), comme illustré dans la figure II.2 :

- Région interne (I) : Composée de sphères Muffin-Tin (MT) non superposées, centrées autour des sites atomiques, avec un rayon R_{MT} . Dans ces sphères, le potentiel est supposé sphériquement symétrique, et les fonctions d'onde sont exprimées sous forme de fonctions radiales adaptées à cette symétrie.
- Région interstitielle (II) : Représente l'espace restant entre les sphères Muffin-Tin, où le potentiel est approximé comme étant constant. Dans cette région, les fonctions d'onde sont modélisées par des ondes planes, facilitant ainsi leur expansion et leur calcul.

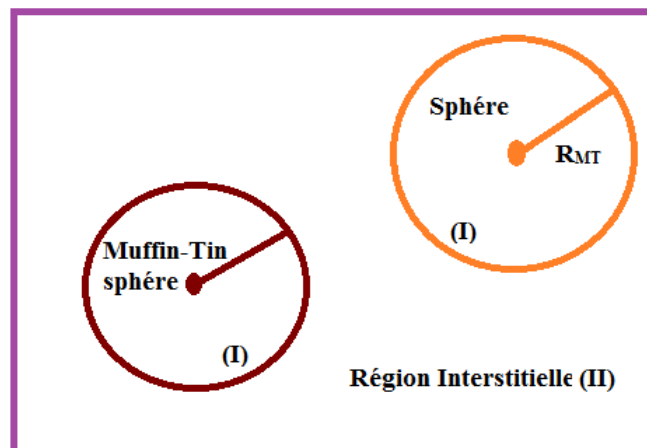


Figure II.2 : Répartition de l'espace selon la méthode APW : les sphères Muffin-Tin, de rayon R et région interstitielle.

Alors le potentiel cristallin $V(\vec{r})$ et la fonction d'onde $\phi(\vec{r})$ sont exprimés de la manière suivante :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V(\vec{r}) & (\vec{r} \in I) \\ 0 & (\vec{r} \in II) \end{cases} \quad (II.23)$$

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{l,m} A_{lm} U_l(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & (\vec{r} \in I) \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & (\vec{r} \in II) \end{cases} \quad (II.24)$$

Avec :

\vec{r} : est la position à l'intérieur des sphères.

\vec{K} : est un vecteur d'onde de l'électron dans le cristal.

\vec{G} : est un vecteur de réseau réciproque.

Y_{lm} : est des harmoniques sphériques.

A_{lm} et C_G : Les coefficients du développement en harmoniques sphériques (l et m sont les nombres quantiques).

Ω : est le volume cellulaire.

$U_l(\vec{r})$: est la solution radiale de l'équation de Schrödinger, donnée par :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\vec{r}) - E_l \right] rU_l(\vec{r}) = 0 \quad (II.25)$$

Où : $V(\vec{r})$ est la composante sphérique du potentiel dans la sphère, E_l est l'énergie de linéarisation.

Les fonctions $rU_l(\vec{r})$ issues de cette équation sont orthogonales à tout autre état propre du même hamiltonien, pour peu que ces états s'annulent aux limites de la sphère. Cette orthogonalité peut être démontrée à partir de la relation suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1(\vec{r})U_2(\vec{r}) = u_2 \frac{d^2 rU_1(\vec{r})}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 rU_2(\vec{r})}{dr^2} \quad (II.26)$$

Où $U_1(\vec{r})$ et $U_2(\vec{r})$ sont les solutions radiales pour les différentes énergies E_1 et E_2 respectivement.

Les coefficients A_{lm} sont calculés pour assurer la transition en douceur de la fonction d'onde dans la sphère du muffin-tin (MT), en l'alignant en douceur avec la solution d'onde plane à la surface de la sphère du muffin-tin. Pour y parvenir, il a fallu développer les harmoniques sphériques des ondes planes, puis égaliser les fonctions de base à l'intérieur et à l'extérieur de la sphère pour chaque valeur k .

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \sum_{lm} i^l j_l(|\vec{k} + \vec{G}|R_{MT}) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{G}) Y_{lm}(\hat{r}) \quad (II.27)$$

Où : j_l sont les fonctions de Bessel d'ordre l , et R_{MT} est le rayon de la sphère Muffin-Tin.

Le coefficient de chaque composante (l, m) est ensuite aligné à la limite de la sphère. Par conséquent, après quelques opérations algébriques, il en résulte :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(R_{MT})} \sum_G C_G j_l(|\vec{k} + \vec{G}|R_{MT}) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{G}) \quad (II.28)$$

Ainsi, les coefficients A_{lm} peuvent être entièrement déterminés à partir des composantes C_G des ondes planes et des solutions radiales U_l . Ces coefficients jouent le rôle de facteurs de pondération dans la construction des fonctions de base dans la méthode APW. Chaque fonction associée à un vecteur d'onde G est alors adaptée aux solutions radiales valides à l'intérieur des sphères Muffin-Tin, aboutissant à la définition des ondes planes augmentées (APWs).

À l'intérieur des sphères, ces fonctions satisfont l'équation de Schrödinger pour une énergie spécifique E_l , laquelle doit correspondre à l'énergie de la bande électronique associée à l'indice G .

Toutefois, dans sa forme initiale, la méthode APW présente certaines limitations. L'un des principaux défis réside dans le comportement de la fonction radiale $U_l(R_{MT})$, qui peut s'annuler à la frontière de la sphère pour certaines valeurs de E_l . Ce phénomène entraîne une discontinuité entre la fonction définie dans la sphère et sa prolongation sous forme d'onde plane dans la région interstitielle, ce qui rend la résolution des équations de Kohn-Sham plus délicate et affecte la précision numérique des résultats.

Pour résoudre ce problème, plusieurs améliorations ont été développées afin d'optimiser la méthode APW. Parmi celles-ci, les travaux de Koelling [23] et Andersen [24] ont apporté des modifications significatives, permettant d'améliorer la continuité des fonctions d'onde et d'accroître la précision des calculs des structures électroniques des matériaux. Ces avancées ont conduit au développement de variantes plus performantes de la méthode APW, facilitant ainsi son application dans l'étude des systèmes complexes.

II.3.2 Méthode des ondes planes augmentées linéarisés (LAPW)

En vue de dépasser les limitations inhérentes à la méthode APW, Andersen a proposé en 1975 une reformulation élégante des fonctions d'onde électroniques, menant à l'élaboration de la méthode LAPW (Linearized Augmented Plane Wave).

Cette méthode consiste à exprimer la fonction d'onde $\varphi(\mathbf{r})$, à l'intérieur des sphères Muffin-Tin, comme une combinaison linéaire entre la solution radiale $U_l(\vec{r})$, calculée pour une énergie de référence E , et sa dérivée $\dot{U}_l(\vec{r})$ par rapport à l'énergie. La stratégie adoptée dans le cadre du formalisme LAPW s'articule en deux étapes :

-Une solution radiale indépendante de l'énergie est d'abord obtenue à partir d'un potentiel donné.

-Ensuite, un développement en série de Taylor est appliqué autour d'une énergie choisie, généralement proche de la valeur attendue pour la bande électronique concernée, ce qui conduit à l'expression suivante :

$$U_l(E, \vec{r}) = U_l(E_l, \vec{r}) + (E - E_l)\dot{U}_l(E_l, \vec{r}) + 0((E - E_l)^2) \quad (II.29)$$

Le terme supplémentaire $0((E - E_l)^2)$ désigne les erreurs. Il s'avère que les fonctions d'onde résultantes sont affectées par une erreur du second ordre $(E - E_l)$ suite à la linéarisation. Compte tenu du principe variationnelle, cela conduit à une erreur du quatrième ordre $(E - E_l)^4$ dans l'énergie de bande.

Les fonctions $U_l(\vec{r})$ sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $\dot{U}_l(\vec{r})$ doit satisfaire à la condition suivante :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\vec{r}) - E_l \right] r\dot{U}_l(\vec{r}) = rU_l(\vec{r}) \quad (II.30)$$

Où la combinaison des fonctions radiales U_l et \dot{U}_l assure la continuité avec les ondes planes de la région interstitielle à la surface de la sphère MT.

Ainsi les fonctions de base sont données par :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{l,m} [A_{lm}U_l(\vec{r}) + B_{lm}\dot{U}_l(\vec{r})] Y_{lm}(\vec{r}) & (\vec{r} \in I) \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & (\vec{r} \in II) \end{cases} \quad (II.31)$$

Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont ajustés de manière à garantir une continuité parfaite des fonctions de base à la surface des sphères Muffin-Tin (MT), en assurant à la fois la correspondance des valeurs et des pentes avec les ondes planes définies dans la zone interstitielle. Tandis que la base utilisée dans la région interstitielle demeure inchangée par

rapport à celle de la méthode APW, la formulation LAPW introduit, à l'intérieur des sphères, une flexibilité variationnelle accrue des fonctions de base. Cette propriété permet de respecter la condition de continuité au niveau de la frontière MT, ce qui constitue un avantage structurel par rapport à l'APW classique.

Néanmoins, cette linéarisation introduit une approximation qui se traduit par une erreur d'ordre $(E-E_l)^4$ sur les fonctions d'onde, ce qui peut affecter la précision lorsque l'énergie réelle s'éloigne significativement de l'énergie de linéarisation E_l . Malgré cela, la méthode LAPW reste une approche robuste, capable de modéliser efficacement les bandes de valence sur une large plage énergétique, en ne nécessitant qu'une seule valeur de référence pour E_l .

En outre, la continuité intrinsèque assurée à la fois pour la fonction d'onde et pour sa dérivée à la frontière des sphères MT élimine les problèmes de discontinuité rencontrés dans d'autres formulations, renforçant ainsi la stabilité numérique de la méthode.

II.3.3 Méthode de LAPW + Orbitales Locales (LAPW+LO)

La méthode LAPW est reconnue pour sa capacité à fournir des résultats fiables en ce qui concerne les énergies de bande, en particulier lorsque l'énergie de linéarisation E_l est judicieusement choisie à proximité du centre des bandes concernées. Dans la majorité des matériaux, cette approche fonctionne de manière satisfaisante avec une seule valeur de E_l par nombre quantique (l). Toutefois, cette hypothèse devient insuffisante dès lors que le système présente des états électroniques complexes, notamment les états semi-cœurs, qui se situent énergétiquement entre les niveaux de valence et les niveaux de cœur. La présence de ces états intermédiaires rend difficile une description précise à l'aide d'une unique valeur de linéarisation, car les fonctions d'onde associées nécessitent une plus grande souplesse énergétique. Ce constat met en évidence une limitation structurelle de la méthode LAPW dans le traitement complet de la structure de bande pour certains systèmes électroniques.

Pour pallier cette difficulté, l'introduction d'orbitales locales (LO) dans la sphère d'augmentation constitue une solution efficace. Ces orbitales sont dites locales car elles sont entièrement confinées dans les sphères Muffin-Tin (MT) et sont absentes de la région interstitielle. De ce fait, elles ne sont pas couplées aux ondes planes situées en dehors des sphères MT.

Le principe fondamental de cette approche repose sur la construction d'orbitales locales $U_l(\vec{r}, E_{2,l})$ en intégrant une fonction radiale supplémentaire, qui vient compléter la combinaison linéaire de $U_l(\vec{r}, E_{1,l})$ et de sa dérivée $\dot{U}_l(\vec{r}, E_{1,l})$, évaluées à une nouvelle énergie de référence.

Cette nouvelle fonction radiale est définie de manière analogue à $U_l(\vec{r}, E_{1,l})$, mais avec un paramètre énergétique distinct $E_{2,l}$. Ainsi, une orbitale locale, associée à un couple de nombres quantiques (l, m) et à un atome donné, est définie par l'expression suivante :

$$\varphi_{LAPW}^{LOC}(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{l,m} [A_{lm}^{LO} U_l(\vec{r}, E_{1,l}) + B_{lm}^{LO} \dot{U}_l(\vec{r}, E_{1,l}) + C_{lm}^{LO} U_l(\vec{r}, E_{2,l})] Y_{lm}(\vec{r}) & (\vec{r} \in I) \\ 0 & (\vec{r} \in II) \end{cases} \quad (II.32)$$

Où : $A_{lm}^{LO}, B_{lm}^{LO}, C_{lm}^{LO}$: sont des paramètres évalués en exigeant que le LO soit normalisé et ait une valeur nulle et une pente nulle au rayon de la sphère de Muffin-Tin.

Les orbitales locales ont la capacité d'accueillir deux nombres quantiques principaux par canal ℓ . Par conséquent, les états semi-cœurs et de valence avec des valeurs (l) identiques mais des valeurs (n) différentes peuvent être traités de manière plus adéquate. En conséquence, l'ensemble de base LAPW+LO obtenu peut décrire de manière adéquate à la fois la région de valence et les états semi-cœurs déjà localisés.

II.3.4 Méthode de APW + orbitales locales (APW+lo)

La principale limitation de la méthode APW réside dans la dépendance énergétique de l'ensemble de base, ce qui complique son utilisation dans certains calculs numériques. Toutefois, cette dépendance peut être éliminée dans l'approche LAPW+LO, bien que cela implique une légère augmentation de la taille de la base.

Dans le cadre de la méthode APW+lo, l'ensemble de base est conçu pour être indépendant de l'énergie tout en conservant la même taille que celui utilisé dans l'approche APW classique. La différence essentielle réside dans le fait que, dans cette nouvelle formulation, chaque fonction radiale est évaluée à une énergie fixe, supprimant ainsi la dépendance énergétique des fonctions de base APW d'origine. Cette modification permet d'améliorer la stabilité numérique et d'optimiser la convergence des calculs tout en maintenant un ensemble de base compact et efficace :

$$\varphi(\vec{r}, E) = \begin{cases} \sum_{l,m} A_{lm} U_l(\vec{r}, E_l) Y_{lm}(\vec{r}) & (\vec{r} \in I) \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & (\vec{r} \in II) \end{cases} \quad (II.33)$$

Dans cette approche, l'ensemble de base APW est enrichi par l'ajout d'un ensemble supplémentaire visant à accroître la flexibilité variationnelle des fonctions de base radiales, tout en compensant l'absence de dérivée explicite des fonctions d'onde radiales. Cet ensemble

additionnel, indépendant de l'énergie, est désigné sous le terme d'orbitales locales (lo) et se distingue des LO utilisées pour décrire les états semi-cœurs.

Dans ce cadre, ces orbitales locales (lo) sont entièrement confinées à l'intérieur des sphères Muffin-Tin (MT) et sont définies selon l'expression suivante :

$$\varphi_{lo}^{lm}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \sum_{l,m} [A_{lm}^{lo} U_l(\vec{r}, E_{1,l}) + B_{lm}^{lo} \dot{U}_l(\vec{r}, E_{1,l})] Y_{lm}(\vec{r}) & (\vec{r} \in I) \\ 0 & (\vec{r} \in II) \end{cases} \quad (II.34)$$

Où : les coefficients A_{lm}^{lo}, B_{lm}^{lo} sont déterminés sur la base de la condition que l'orbitale locale soit nulle sur la sphère de Muffin-Tin et normalisée, bien qu'elle ne soit pas à pente nulle. Par conséquent, l'APW et l'orbitale locale présentent une continuité au niveau limite de sphère, mais leurs dérivées premières sont discontinues pour les deux.

II.3.5 Méthode de FP-(LAPW)APW +lo

Hamann et Wiemer [25, 26] ont introduit la méthode Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FLAPW), qui constitue une amélioration significative de la méthode (L)APW+lo en supprimant toute approximation de forme du potentiel, aussi bien dans la région interstitielle que dans les sphères Muffin-Tin. Cette approche permet une description plus précise du système en tenant compte de l'ensemble des charges présentes dans le matériau, y compris celles associées aux états de valence et de cœur.

Dans le cadre de la méthode FP-LAPW, la tension et la densité de charge sont représentés différemment selon la région considérée :

- Dans l'espace interstitiel, ils sont développés sous forme d'ondes planes.
- À l'intérieur des sphères atomiques, ils sont exprimés en termes de fonctions radiales pondérées par des harmoniques sphériques.

Ainsi, dans chaque domaine, le potentiel électronique $V(\vec{r})$ est développé selon l'expression suivante :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{L,M} V_{LM}(\vec{r}) Y_{LM}(\vec{r}) & (\vec{r} \in I) \\ \sum_G V_G e^{i\vec{G}\vec{r}} & (\vec{r} \in II) \end{cases} \quad (II.35)$$

Références

- [1] W. A. Harrison, *Electronic structure and the properties of solids: the physics of the chemical bond*, CRRC, Chap.6, (2012).
- [2] O. K. Andersen, Linear methods in band theory, *Phys. Rev. B.*, 12(8), 3060-3083 (1975).
- [3] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and A. J. Joannopoulos, Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients, *Rev. Mod. Phys.*, 64(4), 1045-1097 (1992).
- [4] F. Bloch, Zum elektrischen Widerstandsgesetz bei tiefen Temperature n, *Z, Phys.*, 59(3-4), 208-214 (1930).
- [5] B. Meyer, The pseudopotential plane wave approach, *NIC Series.*, 31, 71-83 (2006).
- [6] D. J. Chadi, and M. L. Cohen, Special points in the Brillouin zone, *Phys. Rev B*, 8(12), 5747-5753 (1973).
- [7] R. A. Evarestov, and V. P. Smirnov, Special points of the Brillouin zone and their use in the solid-state theory, *phys. status solidi B*, 119(1), 9-40 (1983).
- [8] J. D. Joannopoulos, and M. L. Cohen, Electronic charge densities for ZnS in the wurtzite and zinblende structures, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 6(9), 1572 1-33 (1973).
- [9] J. Moreno, and J. M. Soler, Optimal meshes for integrals in real-and reciprocal-space unitcells, *Phys. Rev. B*, 45(24), 13891-13898 (1992).
- [10] H. J. Monkhorst, and J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. rev. B*, 13(12), 5188-5192 (1976).
- [11] E. Fermi, Sopra lo spostamento per pressione delle righe elevate delle serie spettrali, *Il Nuovo Cimento*, (1924-1942) (11), 157-166 (1934).
- [12] H. Hellmann, A new approximation method in the problem of many electrons, *J. Chem. Phys.*, 3(1), 61-61 (1935).
- [13] J. C. Phillips, L. Kleinman, New method for calculating wave functions in crystals and molecules, *Phys. Rev.*, 116(2), 287-294 (1959).
- [14] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras, and J. D. Joannopoulos, Optimized pseudopotentials, *Phys. Rev. B*, 4(2), 1227-1230 (1990).
- [15] N. Troullier, and J. Martins, A straightforward method for generating soft transferable pseudopotentials, *Solid State Comm.*, 74(7), 613-616 (1990).
- [16] D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, Norm-conserving pseudopotentials, *Phys. Rev. Let.*, 43(20), 1494-1497 (1979).

- [17] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B*, 41(11), 7892-7895 (1990).
- [18] K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee, D. Vanderbilt, Car-Parrinello molecular dynamics with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials, *Phys. Rev. B*, 47(16), 10142-10153 (1993).
- [19] D. J. Singh, and L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method*, Springer Science and Business Media, (2006).
- [20] J.C. Slater, Wave functions in a periodic potential, *Phys. Rev.*, 51(10), 846 (1937).
- [21] J. C. Slater, Energy band calculations by the augmented plane wave method, *Adv. Quantum. Chem.*, 1, 35 (1964).
- [22] T. L. Loucks, *Augmented Plane Wave Method: A Guide to Performing Electronic Structure Calculations*, W. A. Benjamin, *Phys. Today.*, 20(11), 92-93 (1967).
- [23] D. D. Koelling and G. O. Arbman, Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper, *J. Phys. F: Metal Phys.*, 5(11), 2041 (1975).
- [24] O. K. Andersen, Linear methods in band theory, *Phys. Rev. B*, 12(8), 3060- 3083 (1975).
- [25] D. R. Hamann, Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.*, 42(10), 662 (1979).
- [26] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces, *Phys. Rev. B*, 42(2), 864 (1981).

CHAPITRE III

*Propriétés structurales,
élastiques et
thermodynamiques du
composé $K_2BaCdSb_2$*

III.1 Introduction

L'analyse approfondie des propriétés fondamentales des matériaux est essentielle pour leur intégration dans des applications technologiques avancées. Ce chapitre est dédié à l'étude détaillée des propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques du composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$. Les calculs ont été réalisés à l'aide du code CASTEP. Ce choix se justifie par sa capacité à optimiser avec précision la structure cristalline et à déterminer les constantes élastiques via la méthode stress-strain, assurant une évaluation fiable de la stabilité mécanique. Avant d'engager les calculs associés aux propriétés du composé, des tests de convergence ont été effectués sur deux paramètres clés :

Le premier paramètre est l'énergie de coupure (E_{cut}), qui définit la taille de l'ensemble des ondes planes utilisé dans les simulations. Un test de convergence sur ce paramètre est indispensable pour garantir la stabilité des calculs d'énergie totale et identifier une valeur optimale de E_{cut} . Le second paramètre concerne l'échantillonnage des points k dans la zone de Brillouin. Une sélection adéquate et une convergence rigoureuse de ces points sont cruciales pour assurer la précision des résultats.

Une fois les valeurs optimales de l'énergie de coupure et du maillage k établies, le calcul de l'énergie totale peut être réalisé pour différentes valeurs de la constante de réseau. Cette étape constitue la base des investigations ultérieures sur les propriétés élastiques et thermodynamiques du matériau.

III.2 Méthodologie de calcul

Afin d'étudier les propriétés essentielles du composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$, notamment ses aspects structuraux, élastiques et thermodynamiques, des calculs ab initio ont été menés dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)[1]. Ces simulations ont été réalisées à l'aide du code CASTEP, basé sur la méthode des ondes planes combinée aux pseudo-potentiels. Le traitement des interactions d'échange et de corrélation a été effectué de manière auto-cohérente en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA), avec la fonctionnelle PBEsol développée par Perdew, Burke et Ernzerhof [2]. Les électrons de valence ont été décrits à l'aide des pseudo-potentiels ultra-doux de Vanderbilt [3], assurant une bonne représentation des interactions électron-noyau. Les configurations électroniques considérées sont : K : [Ar] $4s^1$, Ba : [Xe] $6s^2$, Cd : [Kr] $4d^{10}5s^2$, et Sb : [Kr] $5s^25p^3$.

Une énergie de coupure de 400 eV a été choisie pour la base d'ondes planes afin de garantir la stabilité numérique des calculs. L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été effectué selon la méthode de Monkhorst-Pack [4], avec une grille de $8 \times 4 \times 5$ points- k . La

convergence du champ auto-cohérent a été jugée satisfaisante lorsque la variation d'énergie totale par atome tombait en dessous de 1×10^{-6} eV.

En outre, l'optimisation de la structure cristalline du composé $K_2BaCdSb_2$ a été réalisée en appliquant la méthode de minimisation de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [5]. Les critères de convergence adoptés pour ces calculs sont définis comme suit :

- 5×10^{-6} eV/atome pour la convergence énergétique totale,
- 0,02 GPa pour la valeur de contrainte maximale,
- La force maximale est fixée à 0,01 eV/Å,
- Le déplacement ionique maximum de 5×10^{-4} Å.

Les constantes élastiques (C_{ij}) du cristal orthorhombique $K_2BaCdSb_2$ ont été déterminées en appliquant la technique contrainte-déformation [6]. Ces constantes ont été calculées en respectant des critères de convergence rigoureux, fixés à 10^{-4} Å pour le déplacement ionique maximal, de 0,002 eV/Å pour la force Hellman-Feynman et de 10^{-6} eV/atome pour l'énergie totale. Afin d'évaluer les modules d'élasticité tels que : le module de cisaillement, le module de volume, le module d'Young, le coefficient de Poisson et l'anisotropie universelle ; les approximations Voigt-Reuss-Hill (V-R-H) sont utilisées [7-11].

Une série de propriétés thermodynamiques telles que le module de compressibilité isostatique (B), la capacité calorifique à volume constant (C_V), la température de Debye (θ_D), l'entropie (S), le coefficient de dilatation thermique (α) ainsi que le facteur de Grüneisen (γ) ont été estimées à partir de l'analyse des courbes énergie-volume (E-V), obtenues suite aux relaxations structurales du système. Ces grandeurs ont été calculées en s'appuyant sur le modèle quasi-harmonique développé par Debye-Slater, tel qu'implémenté dans le code Gibbs2, qui permet de relier les variations volumétriques à la réponse thermique du matériau [10, 11].

III.3 Les propriétés structurales du composé $K_2BaCdSb_2$

La phase orthorhombique $K_2BaCdSb_2$ cristallise dans le groupe spatial $Pmc2_1$ avec deux unités de formule par cellule unitaire ($Z = 2$) [12]. La figure III.1 illustre la structure de la maille élémentaire du matériau $K_2BaCdSb_2$. La structure est constituée de couches poly-anioniques séparées par des cations K^+ et Ba^{2+} , disposées le long de l'axe b. Le nombre formel d'électrons pour le composé $K_2BaCdSb_2$ peut être représenté en conséquence comme suit ($2K^+$, Ba^{2+})(Cd^{2+} , $2Sb^{3-}$). Les atomes sont affichés aux positions Wyckoff suivantes : K1 : 2b (1/2, y, z), K2 : 2a (0, y, z), Ba : 2a (0, y, z), Cd : 2b (1/2, y, z), Sb1 : 2b (1/2, y, z), Sb2 : 2a (0, y, z).

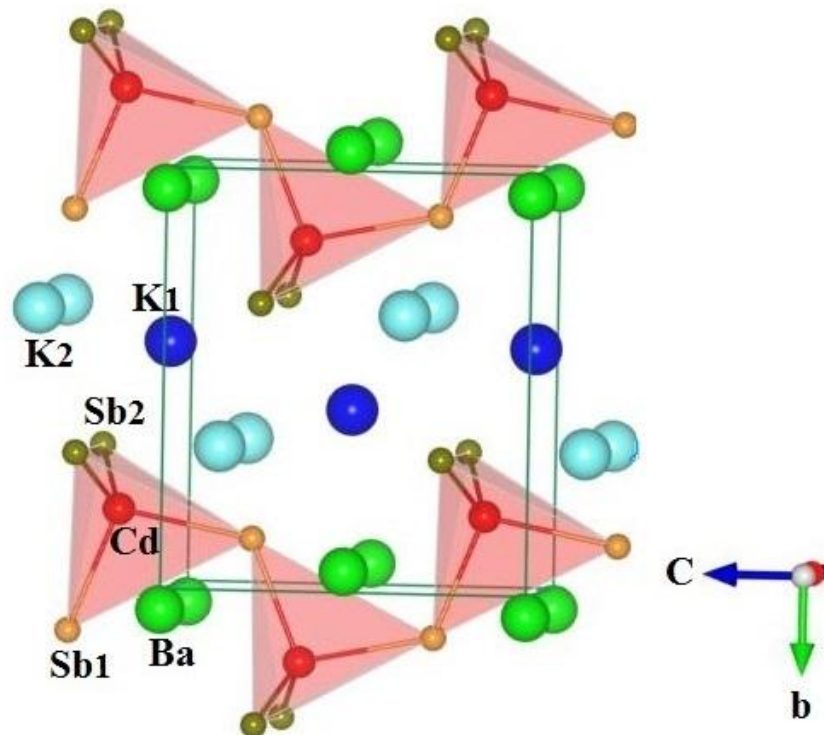


Figure III.1 : La maille élémentaire du matériau $K_2BaCdSb_2$.

Le matériau $K_2BaCdSb_2$ est caractérisé par 15 facteurs structuraux qui ne sont pas déterminés par la symétrie : trois paramètres de réseau (a , b et c) et 12 coordonnées internes qui doivent être optimisées. Pour obtenir la structure cristalline optimisée, c'est-à-dire les paramètres structuraux qui correspondent au minimum d'énergie totale, ou bien l'état d'équilibre, l'optimisation des constantes de réseau et la relaxation des coordonnées internes du matériau $K_2BaCdSb_2$ ont été réalisées en calculant la variation de l'énergie totale (E) en fonction du changement de volume (V). La figure III.2 présente les énergies totales estimées par rapport aux volumes unitaires de la mailles.

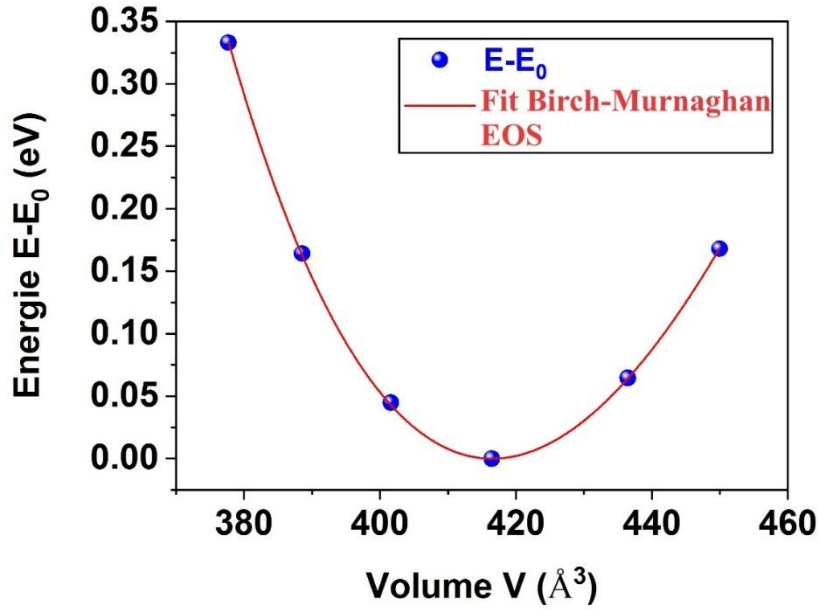


Figure III.2 : L'énergie totale calculée en fonction du volume de la maille élémentaire du composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$.

Les données $E-V$ sont analysées à l'aide de l'équation d'état de Birch-Murnaghan (BM-EOS) [13] :

$$E = E_0 + (9/16) BV_0 \left((B' - 4) (V/V_0)^{-2/3} - B' + 6 \right) \left((V/V_0)^{-2/3} - 1 \right)^2 \quad (III.1)$$

Où : E_0 , V_0 représentent respectivement l'énergie minimale du système et le volume d'équilibre à température nulle (0 K) et en absence de contrainte externe (0 GPa). Le paramètre B désigne le module de compressibilité isotrope, tandis que B' correspond à sa dérivée première par rapport à la pression.

Afin d'évaluer la stabilité chimique et structurale du composé étudié, nous avons calculé à la fois son énergie de cohésion E_{coh} et son enthalpie de formation ΔH_f . L'énergie de cohésion représente l'énergie nécessaire pour dissocier le solide cristallin en ses atomes libres et constitue un indicateur direct de la stabilité de la structure cristalline. L'enthalpie de formation mesure la tendance du composé à se former à partir de ses éléments constitutifs dans leur état standard. Ces grandeurs sont déterminées selon les relations suivantes :

$$E_{coh} = \frac{1}{n_K + n_{Ba} + n_{Cd} + n_{Sb}} \left[E_{Tot}^{K_2BaCdSb_2} - (n_K E_{atom}^K + n_{Ba} E_{atom}^{Ba} + n_{Cd} E_{atom}^{Cd} + n_{Sb} E_{atom}^{Sb}) \right] \quad (III.2)$$

$$\Delta H_f = \frac{1}{n_K + n_{Ba} + n_{Cd} + n_{Sb}} \left[E_{Tot}^{K_2BaCdSb_2} - (n_K E_K + n_{Ba} E_{Ba} + n_{Cd} E_{Cd} + n_{Sb} E_{Sb}) \right] \quad (III.3)$$

Où : $E_{Tot}^{K_2BaCdSb_2}$ représentent l'énergie totale du composé $K_2BaCdSb_2$, et E_{atom}^K , E_{atom}^{Ba} , E_{atom}^{Cd} et E_{atom}^{Sb} sont les énergies des atomes isolés de K, Ba, Cd et Sb, respectivement. n_K , n_{Ba} ,

n_{Cd} et n_{Sb} représentent respectivement le nombre d'atomes de K, Ba, Cd et Sb par cellule unitaire, tandis que E_K, E_{Ba}, E_{Cd} et E_{Sb} représentent les énergies de ces éléments dans leur état standard.

Le tableau III.1 résume les paramètres de réseau de l'état fondamental (a , b et c), le volume (V_0), le module de compressibilité (B), et sa première dérivée (B'), et l'énergie de cohésion (E_{coh}) ainsi que les données expérimentales correspondantes.

- Les résultats des paramètres de réseau optimaux du composé étudié s'alignent étroitement ceux déterminés expérimentalement [13].
- La déviation disparité relative (d (%)) est inférieure à 1 %, comme le montre le tableau III.1, ce qui conforte fortement l'exactitude des résultats de calculs.
- Le module de compressibilité calculés à l'équilibre théorique ne trouve pas des résultats expérimentaux ou théoriques dans la littérature scientifique à des fins de comparaison.
- La valeur négative de l'énergie de cohésion E_{coh} et de l'enthalpie de formation ΔH_f démontre la stabilité à la fois structurale et chimique du matériau de type Zintl étudié.

Tableau III.1 : Paramètres de réseau d'équilibre calculés (a , b et c), volume de la maille primitive V , module de compressibilité B et sa dérivée B' (sans dimension), l'énergie de cohésion E_{coh} et l'enthalpie de formation ΔH_f du composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$. L'écart relatif d (%) entre la valeur calculer du paramètre de réseau (X_{cal}) et la valeur expérimentale correspondante (X_{expt}) est évaluées comme suit : $d(\%) = \left(\frac{X_{cal} - X_{expt}}{X_{expt}} \right) \times 100$.

	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$	$B(\text{GPa})$	B'	E_{coh} (eV/atome)	ΔH_f (eV/atome)
Présent	5.0297	9.7869	8.4609	416.49	23.83	5.69	-3.1073	-1.36
Exp. [13]	5.0366	9.8183	8.4924	420.00	-	-	-	-
d (%)	0.14	0.32	0.37	0.84	-	-	-	-

De plus les coordonnées atomiques internes calculées (y , z) des atomes K, Ba, Cd et Sb s'alignent bien avec leurs valeurs expérimentales correspondants, comme il est indiqué dans tableau III.2.

Tableau III. 2 : Positions atomiques optimisées par rapport aux résultats expérimentaux et aux données théoriques.

atom	$Y(opt.)$			$Z(opt.)$		
	Présent	Exp. [13].	Thèò. [14].	Présent	Exp. [13].	Thèò. [14].
K1	0.4221	0.4233	0.4231	0.0191	0.0206	0.0208
K2	0.3385	0.3405	0.3400	0.3462	0.3439	0.3442
Ba	0.0502	0.0496	0.0499	-0.0005	0.0000	0.9997
Cd	0.1771	0.1769	0.1771	0.6527	0.6541	0.6539
Sb1	0.1138	0.1132	0.1134	0.2887	0.2888	0.2881
Sb2	0.6785	0.6814	0.6803	0.2394	0.2382	0.2386

III.4 Propriétés élastiques du composé $K_2BaCdSb_2$

III.4.1 Introduction

Les constantes élastiques sont des grandeurs physiques qui décrivent la réponse d'un matériau à une contrainte appliquée de l'extérieur tout en conservant sa forme d'origine après la suppression de la contrainte. Ces constantes jouent un rôle crucial dans la compréhension du comportement mécanique des matériaux. La déformation modifie la taille et la forme des solides. Cette réponse contrainte-déformation réversible correspond à l'état naturel préféré du matériau. Alors que les relations contrainte-déformation sont généralement non linéaires, les matériaux présentant des relations linéaires sont appelés linéairement élastiques, caractérisés par la théorie linéaire de l'élasticité.

La loi de Hooke, dans sa formulation généralisée [15], exprime une relation proportionnelle entre les composantes du tenseur de contrainte et celles du tenseur de déformation. Elle constitue le fondement de la description linéaire du comportement élastique des matériaux et peut être formulée sous la forme suivante :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad (III. 4)$$

Où :

i, j, k et $l = 1, 2, 3$.

ε_{ij} : est le tenseur de déformation.

σ_{kl} : est le tenseur de contrainte.

C_{ijkl} : sont les modules élastiques (appelés habituellement "constantes élastiques").

En réécrivant l'équation (III.3), il est possible d'exprimer le tenseur de déformation ε_{ij} en fonction du tenseur de contrainte σ_{kl} , selon la relation suivante :

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl} \cdot \sigma_{kl} \quad (III.5)$$

Où : S_{ijkl} désigne les composantes du tenseur de compliance élastique, inverse du tenseur de rigidité C_{ijkl} .

En théorie, le tenseur C_{ijkl} comporte 81 composantes. Toutefois, en raison des relations de symétrie internes (comme la réciprocité des indices), ce nombre se réduit à 21 constantes indépendantes pour un système anisotrope général [16]. Ce nombre peut encore diminuer si la symétrie cristallographique du matériau impose des contraintes supplémentaires.

Dans le cas d'un matériau polycristallin, les grains cristallins étant orientés aléatoirement, le comportement mécanique global peut être assimilé à celui d'un milieu isotrope à l'échelle macroscopique [17]. Dans un tel contexte, deux grandeurs suffisent pour décrire entièrement le comportement élastique : le module de compressibilité B et le module de cisaillement G, ou, de manière équivalente, le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν .

- ❖ **Le module d'Young (E)**, est un paramètre fondamental qui caractérise la résistance d'un matériau à la déformation élastique sous l'effet d'une contrainte de traction. Il exprime le rapport entre la contrainte longitudinale appliquée et la déformation unitaire résultante, dans le domaine de l'élasticité linéaire. Ce coefficient s'écrit mathématiquement selon la relation suivante :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (III.6)$$

Où σ est la contrainte uniaxiale, ou force uniaxiale par unité de surface, en Pascal, et ε est la déformation ; changement de longueur divisé par la longueur d'origine (sans dimension).

- ❖ **Le coefficient de Poisson (σ)**, quantifie la réponse transversale d'un matériau soumis à une sollicitation axiale. Lorsqu'un solide subit un allongement dans le sens de la contrainte appliquée, il tend simultanément à se contracter dans les directions perpendiculaires. Ce paramètre est défini comme le rapport entre la déformation perpendiculaire à l'axe de traction et la déformation dans la direction de la charge.

$$\sigma = - \frac{\varepsilon_{transversale}}{\varepsilon_{longitudinale}} \quad (III.7)$$

Où le signe (-) est destiné à éliminer le signe négatif de la déformation latérale ($\varepsilon_{transversale} < 0$).

- ❖ **Le module de compressibilité, noté B** , reflète la capacité d'un matériau à résister à une compression uniforme appliquée dans toutes les directions. Il caractérise la variation du volume du solide sous l'effet d'une pression hydrostatique, et se définit comme le rapport entre la contrainte moyenne appliquée et la variation relative de volume engendrée. Ce paramètre peut être interprété comme une généralisation tridimensionnelle du module de Young, adaptée aux sollicitations uniformes. Ainsi, le module B rend compte de la réponse globale d'un matériau soumis à un chargement homogène, et permet d'apprécier sa compressibilité intrinsèque.

$$B = -V \frac{dV}{dP} \quad (III. 8)$$

Où P est la pression, V est le volume et $\frac{dV}{dP}$ désigne la dérivée du volume par rapport à la pression.

- ❖ **Le module de cisaillement (G)**, représente la capacité d'un matériau à résister à une déformation angulaire induite par une contrainte de cisaillement. Il intervient lorsque des forces égales et opposées sont appliquées parallèlement sur des faces opposées d'un échantillon. Ce paramètre relie la contrainte de cisaillement (exprimée en force par unité de surface) à la déformation correspondante (exprimée en variation angulaire), et permet ainsi de quantifier la rigidité du matériau face à ce type de sollicitation.

$$G = \frac{\sigma}{\theta} \quad (III. 9)$$

Avec

$$\tan \theta = \theta \frac{\omega}{l} \quad (III. 10)$$

Où : ω est le déplacement et l est la distance (ou le rayon de courbure).

III.4.2 Méthode de calcul

Les constantes élastiques (C_{ij}) du cristal $K_2BaCdSb_2$ sont déterminées en appliquant la méthode contrainte-déformation [6]. Cette stratégie consiste à appliquer différentes perturbations homogènes à la cellule cristalline, puis à résoudre un système d'équations linéaires reliant les déformations appliquées aux contraintes induites. Au cours du calcul, l'amplitude des déformations est progressivement augmentée, tout en autorisant l'optimisation des positions atomiques internes. Pour chaque configuration déformée, les contraintes

correspondantes sont évaluées, ce qui permet d'extraire les composantes du tenseur C_{ij} en analysant la réponse mécanique de la structure sous sollicitation.

Le choix de l'amplitude de la déformation est un facteur clé pour assurer la validité des résultats. Une valeur trop élevée peut faire sortir le matériau du régime d'élasticité linéaire, où l'approximation de l'oscillateur harmonique ne s'applique plus. À l'inverse, une déformation trop faible ne génère pas de différences significatives entre les structures simulées, ce qui compromet la précision des calculs.

Pour déterminer les paramètres élastiques polycristallins des matériaux, il est nécessaire d'évaluer les constantes élastiques monocristallines C_{ij} , puis de les convertir en grandeurs macroscopiques en appliquant des moyennes statistiques adaptées, telles que les approximations de Voigt et Reuss [18,19]. Dans les matériaux composites, la distribution de la contrainte et de la déformation est généralement inhomogène, ce qui rend leur caractérisation plus complexe. L'approximation de Voigt [7] suppose une déformation uniforme à travers l'ensemble du matériau, fournissant ainsi une borne supérieure pour les modules d'élasticité (module de compressibilité B et module de cisaillement G). En revanche, l'approximation de Reuss [8] considère une répartition uniforme des contraintes, ce qui conduit à une estimation inférieure de ces modules. Hill [9] a proposé que la valeur effective des modules puisse être obtenue en faisant la moyenne des limites de Voigt et de Reuss.

L'approximation de Voigt-Reuss-Hill (VRH) constitue donc une approche efficace pour estimer les modules d'élasticité d'un polycristallin en fonction de leur réseau cristallographique et des constantes élastiques individuelles des cristallites constitutives. Selon cette approximation, les modules de Voigt (B_V , G_V), de Reuss (B_R , G_R) et de Hill (B_H , G_H) peuvent être calculés à partir des constantes élastiques monocristallines en utilisant la relation suivante [20] :

$$\begin{cases} B_V = (1/9)[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] \\ G_V = (1/5)[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) - (C_{12} + C_{13} + C_{23})] \end{cases} \quad (III. 11)$$

$$\begin{cases} \frac{1}{B_R} = (S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}) \\ \frac{1}{G_R} = \left(\frac{4}{15}\right)(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - \left(\frac{4}{15}\right)(S_{12} + S_{13} + S_{23}) + \left(\frac{1}{5}\right)(S_{44} + S_{55} + S_{66}) \end{cases} \quad (III. 12)$$

Où : Les S_{ij} sont les composantes de la matrice de déformabilité S , qui est liée à la matrice constante élastique C par la relation suivante : $S=C^{-1}$

Dans l'approximation de Hill, les modules de compressibilité polycristallin (B_H) et de cisaillement (G_H) sont donnés par [20] :

$$X_H = \frac{1}{2}(X_V + X_R), \quad X = G \text{ ou } B \quad (III.13)$$

De plus, le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν peuvent être calculés à partir des valeurs de B et G selon la formule de Hill à travers les relations suivantes [20] :

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (III.14)$$

et

$$\sigma = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)} \quad (III.15)$$

III.4.3 Constants élastiques monocristallins

Les constantes élastiques monocristallines indépendantes (C_{ij}) pour la structure orthorhombique du composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$, qui comprennent C_{11} , C_{12} , C_{13} , C_{22} , C_{23} , C_{33} , C_{44} , C_{55} et C_{66} , Les valeurs des C_{ij} calculées par la méthode contrainte-déformation sont présentés dans le tableau III.3. Le manque des données expérimentales ou théoriques sur les C_{ij} du composé $K_2BaCdSb_2$ dans la littérature, rend impossible toute comparaison directe avec les résultats d'autres études.

L'analyse des valeurs des C_{ij} présentées dans le tableau III.3 nous permet de tirer les conclusions suivantes :

- C_{11} , C_{22} et C_{33} quantifient les résistances cristallines aux déformations uniaxiales le long des directions cristallographiques [100], [010] et [001], respectivement. Les résultats indiquent que la valeur C_{11} est supérieure à celle de C_{22} et C_{33} , ce qui montre que le composé $K_2BaCdSb_2$ a une résistance plus élevée à la déformation uniaxiale le long de la direction [100] (a-axe) par rapport aux directions [010] / [001] (b- et c-axes). La disparité importante des valeurs C_{ij} met en évidence l'anisotropie élastique prononcée présente dans le matériau.
- Les constantes élastiques C_{44} , C_{55} et C_{66} désignent respectivement la résistance à la déformation par cisaillement dans les plans (100), (010) et (001) sont inférieures à la rigidité uniaxiales C_{11} , C_{12} et C_{13} . En conséquence, on peut conclure que le composé $K_2BaCdSb_2$ a une résistance aux déformations par cisaillement inférieure à celle de la compression/attraction linéaire.
- Le composé $K_2BaCdSb_2$ est mécaniquement stable car toutes les valeurs C_{ij} (tableau III.3) répondent au critère de stabilité mécanique pour un cristal orthorhombique [21] :

$$\begin{aligned}
C_{11} > 0, \quad C_{22} > 0, \quad C_{33} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{55} > 0, \quad C_{66} > 0, \\
[C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})] > 0, \\
(C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0, \\
(C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0, \\
(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0.
\end{aligned}
\tag{III.16}$$

Tableau III.3 : Constantes élastiques calculées (C_{ij} , en GPa) pour le composé $K_2BaCdSb_2$.

C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{22}	C_{23}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}
49.34	15.72	14.73	43.48	13.79	42.13	13.33	21.96	17.06

III.4.4 Propriétés élastiques polycristallins

La connaissance des constantes élastiques est essentielle à la détermination d'autres paramètres mécaniques. Les approximations de Voigt-Reuss-Hill [7-9] sont largement employées afin d'estimer les propriétés élastiques effectives des matériaux. En utilisant ces approximations, nous avons déterminé les constantes élastiques de notre matériau, ce qui nous a permis d'évaluer les propriétés élastiques macroscopiques de l'agrégat polycristallin $K_2BaCdSb_2$.

Les valeurs calculées de B , G , E , σ et H_V sont résumées dans le tableau III.4. A partir de ces constats, on peut souligner les observations suivantes :

- 1) Les valeurs calculées des modules B , G et E sont assez faibles, ce qui suggère que le composé $K_2BaCdSb_2$ présente une résistance modérée aux changements de volume, à la déformation par cisaillement et à la compression linéaire. La faible dureté du matériau est confirmée par la dureté Vickers [22] calculée de 4,11 GPa.
- 2) La valeur calculée du module de compressibilité B est supérieure à la valeur prédite du module de cisaillement G pour le composé $K_2BaCdSb_2$, révélant qu'elle s'oppose davantage aux changements de volume qu'aux changements de forme.
- 3) La valeur du module de compressibilité B dérivée des constantes élastiques C_{ij} à l'aide des approximations de Voigt-Reuss-Hill (VRH) s'aligne sur la valeur calculée à partir de l'équation d'état de Birch-Murnaghan (EOS) et est résumée dans le tableau III.1, indiquant la fiabilité du module de compressibilité B estimés pour le composé $K_2BaCdSb_2$ monocristallin et polycristallin.

- 4) Le coefficient de Poisson σ détermine le changement des dimensions d'un solide perpendiculairement à la direction de chargement en raison de l'expansion ou de la contraction. Le coefficient de Poisson isotrope (σ) varie de 0,5 à 1,0. La valeur est généralement d'environ 0,2 pour les matériaux covalents et entre 0,3 et 0,4 pour les matériaux ioniques [23]. La valeur σ calculée est d'environ 0,23, révélant que les liaisons prédominantes dans le matériau étudié sont principalement covalentes.
- 5) Le critère empirique de Pugh [24], souvent connu sous le nom de rapport B/G , est utilisé pour estimer la ductilité ou la fragilité d'un matériau. En effet, un matériau est classé comme fragile si le rapport B/G est inférieur à 1,75 sur la base de ce critère. Le composé $K_2BaCdSb_2$ a un rapport B/G calculé de 1,52, indiquant sa fragilité.

Tableau III.4 : Le module de compressibilité B (GPa), le module de cisaillement G (GPa), le module d'Young E (GPa), le facteur Pugh G/B , le coefficient de Poisson (σ) et le paramètre de dureté Vickers H_V (GPa) pour le cristal $K_2BaCdSb_2$ en utilisant les approximations de Voigt, Reuss et Hill.

B_V	B_R	B_H	G_V	G_R	G_H	B/G	E	σ	H_V
24.83	24.67	24.75	16.52	16.02	16.27	1.52	40.03	0.23	4.11

III.4.5 Température de Debye et vitesses des ondes acoustiques

La température de Debye (θ_D) est un facteur crucial qui influence de nombreuses propriétés thermo-physiques d'un matériau. Elle est évaluée à partir de la vitesse moyenne du son V_m laquelle est calculée à partir des vitesses du son longitudinales V_l et transversales V_t à l'aide des relations suivantes [25] :

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_a \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} V_m \quad (III. 17)$$

$$V_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad V_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (III. 18)$$

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{\left(-\frac{1}{3}\right)} \quad (III. 19)$$

Ici, h représente la constante de Plank, K_B représente la constante de Boltzmann, n désigne le nombre d'atomes dans la molécule, N_A est le nombre d'Avogadro, ρ signifie la densité de masse et M représente la masse moléculaire. Les résultats de nos calculs pour les vitesses longitudinale V_l , vitesse transversale V_t , vitesse moyenne V_m , et la température de Debye θ_D sont répertoriés dans le tableau III.5. Notre matériau présente une petite température de Debye, comme prévu en raison de son module de compression légèrement inférieur. Une température de Debye basse implique une conductivité thermique réduite [26]. La température de Debye (θ_D) du composé $K_2BaCdSb_2$ est de 190 K, indiquant sa faible conductivité thermique. Il n'existe actuellement aucune donnée sur ces paramètres dans la littérature scientifique permettant une comparaison avec nos résultats actuels.

Tableau III.5 : Calcul de la densité ρ (en g/cm^3), vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne (V_l , V_t et V_m , respectivement en m/s), la température de Debye θ_D (en K) et l'indice d'anisotropie élastique universel A^U pour le cristal $K_2BaCdSb_2$.

ρ	V_l	V_t	V_m	θ_D	A^U
4.52	3192.58	1889.61	2087.33	190.39	0.16

III.4.6 Anisotropie élastique

L'anisotropie élastique constitue une propriété intrinsèque des matériaux cristallins, traduisant la dépendance de leur réponse mécanique aux différentes directions cristallographiques au sein du réseau. Les matériaux présentant une anisotropie élastique prononcée peuvent ainsi manifester des variations significatives de rigidité et de résistance mécanique selon l'orientation considérée, contrairement aux matériaux isotropes qui se caractérisent par un comportement élastique uniforme dans toutes les directions. De ce fait, l'évaluation du degré d'anisotropie élastique dans les solides revêt une importance particulière pour les applications technologiques, en raison de son influence directe sur la fiabilité mécanique des matériaux. En effet, une anisotropie élevée peut engendrer une concentration locale des contraintes, favorisant l'initiation de microfissures et augmentant le risque de défaillance mécanique [28]. Dans cette perspective, plusieurs paramètres quantitatifs ont été proposés afin de décrire et de mesurer l'étendue de l'anisotropie élastique. Dans le présent travail, deux approches distinctes sont adoptées pour analyser l'anisotropie élastique du composé $K_2BaCdSb_2$.

- La première méthode consiste à calculer l'indice d'anisotropie élastique universel A^U , comme proposé par Ranganathan et Ostoja-Starzewski [29], quantifie l'anisotropie élastique des monocristaux en considérant à la fois les implications de volume et de cisaillement, qui est définie par l'expression suivante :

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (III. 20)$$

Les valeurs A^U obtenues sont également répertoriées dans le tableau IV.5. Dans un cristal isotrope, A^U est égal à 0, tout écart par rapport à zéro indiquant le degré d'anisotropie élastique. On peut observer que l'indice d'anisotropie élastique universel A^U pour le composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$ est de 0,161, démontrant que le composé examiné est élastiquement anisotrope.

- Un outil plus utilisé pour visualiser l'étendue de l'anisotropie élastique des cristaux consiste à tracer des représentations tridimensionnelles (3D) de la dépendance directionnelle de leurs modules élastiques. Donc La deuxième approche consiste à étudier les représentations 3D de la dépendance directionnelle du module d'Young (E) et de la compressibilité (β). Pour un cristal orthorhombique, la dépendance de la direction cristallographique du module d'Young E et de la compressibilité β est exprimée par les relations suivantes [6] :

$$\frac{1}{E} = l_1^4 S_{11} + l_2^4 S_{22} + l_3^4 S_{33} + (2S_{12} + S_{66}) l_1^2 l_2^2 + (2S_{13} + S_{55}) l_1^2 l_3^2 + (2S_{23} + S_{44}) l_2^2 l_3^2 \quad (III. 21)$$

$$\beta = (S_{11} + S_{12} + S_{13}) l_1^2 + (S_{12} + S_{22} + S_{23}) l_2^2 + (S_{13} + S_{23} + S_{33}) l_3^2 \quad (III. 22)$$

Ici : l_1 , l_2 et l_3 représentent les cosinus directeurs par rapport aux axes x, y et z, et S_{ij} désigne les constantes de déformabilité élastique.

Dans un système isotrope, la démonstration 3D de la dépendance de E et β à la direction cristalline est exactement sphérique, alors que la représentation 2D est parfaitement circulaire. L'anisotropie du module élastique peut être calculée en mesurant le changement de forme de la représentation 3D (représentation 2D) par rapport à une forme sphérique (circulaire), respectivement.

La figure III.3 affiche les tracés 3D illustrant la relation entre E et β du composé $K_2BaCdSb_2$ dans les panneaux (a) et (b). Les représentations 3D des deux variables indiquent clairement un écart significatif par rapport à une forme sphérique, révélant que le composé $K_2BaCdSb_2$ présente une anisotropie élastique significative.

Pour une visualisation plus claire des variations du module d'Young (E) de la compressibilité linéaire (β) dans différentes directions, une projection plane bidimensionnelle (2D) dans les plans (001), (010) et (010) est tracée sur la figure III.3. Ces coupes transversales nous permettent de visualiser les éléments suivants :

- ✓ Le module d'Young (E) est moins anisotrope dans le plan (100) que dans le plan (010) et (001), alors que la compressibilité linéaire (β) présente une plus grande anisotropie dans les plans (100) par rapport aux plans (010) et (001).
- ✓ La valeur maximale du module d'Young est atteinte sur le plan (010).
- ✓ La valeur minimale du module d'Young se produit sur le plan (100).
- ✓ La valeur de compressibilité la plus élevée (β_{max}) se produit dans le plan (100).
- ✓ La valeur minimale de compressibilité (β_{min}) se situe sur le plan (010).

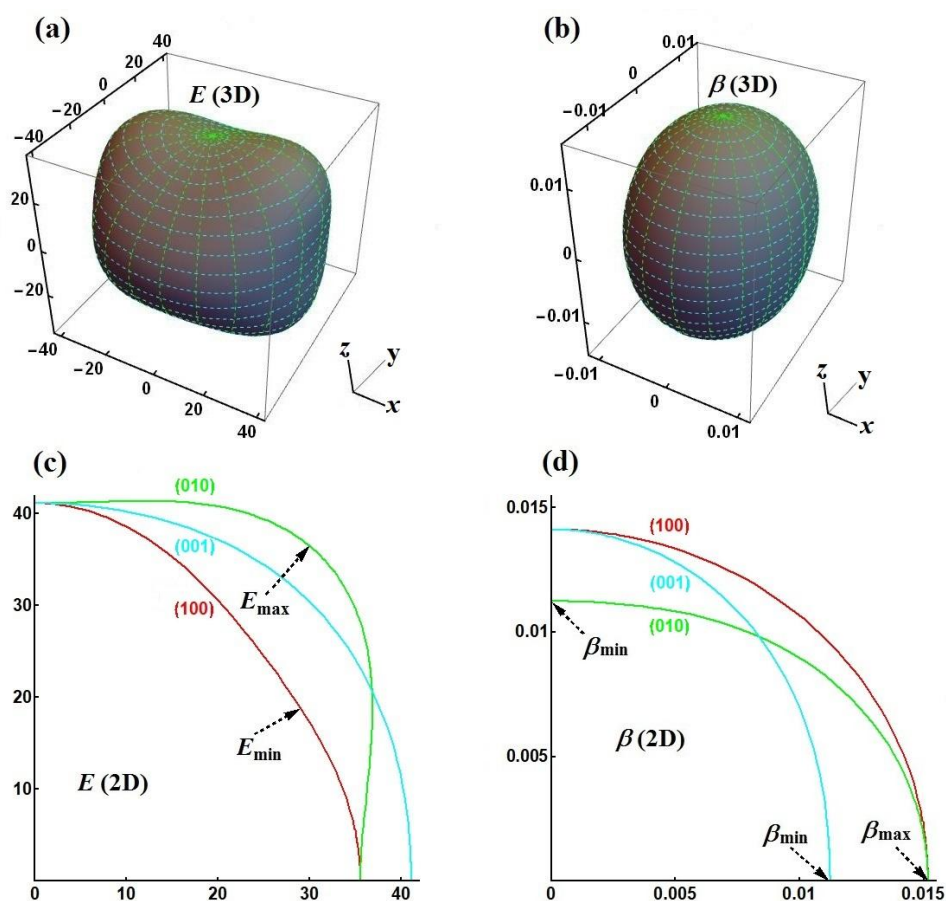


Figure III.3 : Représentations 3D de la dépendance directionnelle cristalline du module de Young (E , en GPa) (a) et de la compressibilité linéaire (β , en 1/GPa) (b), ainsi que leurs coupes dans les plans (100), (010) et (001) pour le composé $K_2BaCdSb_2$.

Les valeurs prédites de E et β dans les plans cristallins (100), (010) et (001) sont affichées dans le tableau III.6. X_{min} et X_{max} représentent les valeurs minimale et maximale du module élastique X , qui peut être soit E , soit β . Le rapport X_{min}/X_{max} montre une anisotropie élastique dans le produit chimique étudié, car il n'est pas égal à un.

Tableau III.6 : Valeurs calculées du module d'Young (E , en GPa) et de la compressibilité linéaire (β , en 1/GPa) selon les directions cristallographiques [100], [010] et [001] pour le composé $K_2BaCdSb_2$.

X	[100]	[010]	[001]	X_{min}	X_{max}	X_{min}/X_{max}
E (GPa)	41.14	36.28	35.58	34.58	47.24	0.73
β (1/GPa)	0.0112	0.0141	0.0152	0.0112	0.0152	0.74

III.5 Propriétés thermodynamiques du composé $K_2BaCdSb_2$

L'analyse des propriétés thermodynamiques des matériaux est essentielle pour comprendre leur stabilité et leurs performances dans des conditions extrêmes de pression et de température, ce qui permet d'évaluer leur importance pour diverses applications technologiques.

Dans cette étude, les propriétés thermodynamiques sont déterminées en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye-Slater, tel qu'implémenté dans le code Gibbs2 [10,11]. Ce modèle permet d'estimer la réponse énergétique du matériau en fonction du volume, de la pression et de la température. Dans ce cadre, l'énergie libre de Gibbs hors équilibre, $G^*(V; P; T)$, est exprimée selon la relation suivante :

$$G^*(x, V; P; T) = E_{sta}(x, V) + PV + F_{vib}[x, V; T] \quad (III. 23)$$

Ici :

E_{sta} : est l'énergie statique calculée à partir des calculs de premier principes à 0 K.

x : est les positions atomiques et les coordonnées internes.

V : est le volume de la structure cristalline.

F_{vib} : est l'énergie libre de Helmholtz vibrationnelle hors équilibre, définie comme [36] :

$$F_{vib} = E_{sta} + 9/8nk_B\theta_D + 3nk_B T \ln(1 - e^{-\theta_D/T}) - nk_B T D(\theta_D/T) \quad (III. 24)$$

Où : n est les nombres d'atomes par unité de formule et $D(\theta_D/T)$ est l'intégrale de Debye qui est donnée par :

$$D(\theta_D/T) = 3T^3/\theta_D^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{y^3 e^{-y}}{1 - e^{-y}} dy \quad (III. 25)$$

En utilisant ce modèle, nous avons analysé la dépendance en température des différentes

propriétés physiques de le composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$, telles que le volume unitaire de cellule (V), le module de compressibilité (B_s), la température de Debye (θ_D), la capacité thermique à volume constant (C_v), le paramètre Grüneisen (γ) et le coefficient de dilatation thermique (α). Les figures (III.4, III.5 et III.6) montrant les résultats obtenus pour une plage de température de 0 à 500 K et pression nulle.

Le volume de la maille unitaire (V) est une propriété clé qui influence largement les propriétés thermodynamiques des matériaux. En comprenant comment le volume unitaire change en réponse aux variations de température et de pression, on peut prédire et améliorer les performances des matériaux dans diverses applications technologiques. La variation du volume de la maille unitaire (V) en fonction de la température est présentée dans la figure III.4 (a) pour le composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$. Les valeurs du volume unitaire augmentent avec l'augmentation de la température. Les valeurs (V) sont respectivement d'environ 430,28 à 300K et 354 à 500K, en accord avec les valeurs dérivées de l'optimisation structurelle.

L'étude de la résistance des matériaux face aux changements de température et de pression est un sujet crucial et essentiel dans le domaine de la science des matériaux. Dans ce contexte, le module de de la maille unitaire isotherme (B_s) apparaît comme un paramètre essentiel pour caractériser de telles variations. La relation entre le module de compressibilité et la température est illustrée sur la figure III.4 (b) pour le composé $K_2BaCdSb_2$. Le module de compressibilité (B_s) diminue avec l'augmentation de la température. Plus précisément, à 0 K, la valeur B_s du composé $K_2BaCdSb_2$ est d'environ 24,41 GPa, ce qui montre un excellent accord avec la valeur obtenue par l'équation d'état (EOS) E-V.

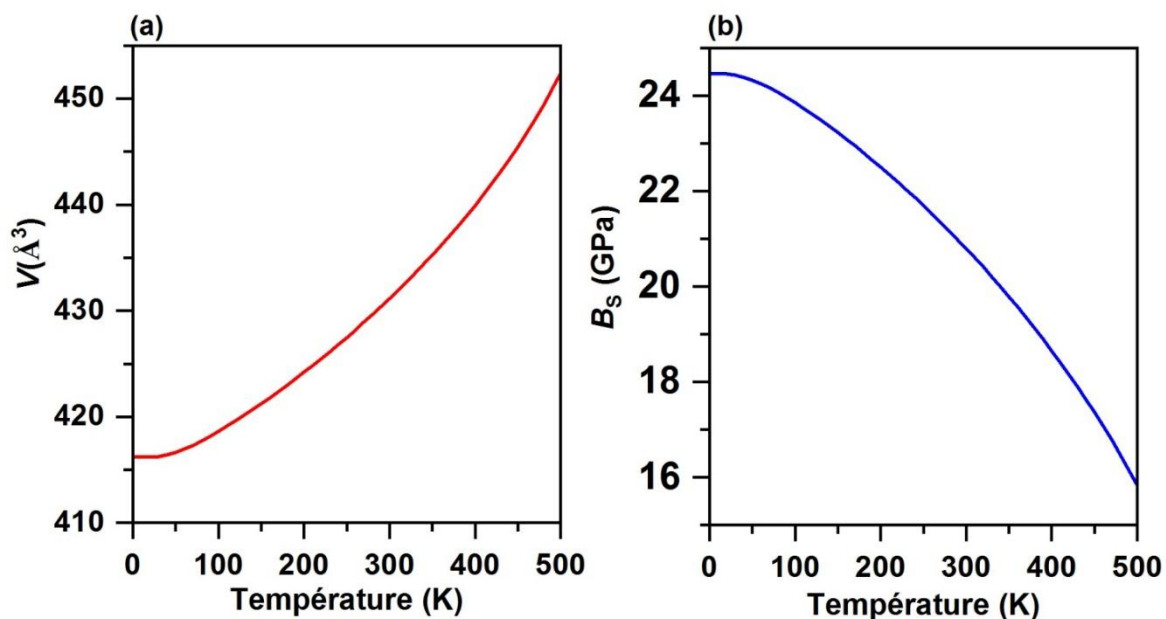


Figure III.4 : Changement du volume unitaire V (panneau a) et du module de compression B (panneau b), pour le composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$ en fonction de la température.

La température de Debye est une température caractéristique du comportement de la capacité calorifique et de la dureté des solides. Il s'agit de la température la plus élevée pouvant être atteinte en raison d'une seule vibration normale. La figure III.5 (a) montre l'impact de la température sur la température de Debye (θ_D), laquelle diminue progressivement avec l'augmentation de la température. À 0 K, la température de Debye calculée (θ_D) est de 190 K. Cette valeur correspond approximativement à celle obtenue à partir des constantes élastiques (190,4 K). En effet, l'approximation quasi-harmonique est un substitut pratique au calcul des effets thermiques sans nécessiter de méthodes de calcul intensives.

La capacité thermique d'un solide quantifie la relation entre la température du matériau et l'énergie thermique qui lui est fournie. Lorsqu'une grande quantité de chaleur ajoutée à un matériau n'entraîne qu'une faible élévation de sa température, on dit que ce matériau possède une capacité thermique élevée. Les propriétés vibratoires du réseau cristallin peuvent être étudiées en calculant la capacité calorifique à volume constant (C_V), qui constitue un paramètre clé pour comprendre les interactions entre les phonons dans le solide.

La capacité calorifique à volume constant (C_V) est déterminée en fonction de la température,

comme le montre la figure III.5 (b). Le graphique montre que le C_V augmente rapidement avec l'augmentation de la température. À des températures élevées, la capacité calorifique à volume constant (C_V) se rapproche d'une valeur constante, indiquant la limite Dulong – Petit [30], une caractéristique commune à tous les solides. La limite calculée pour le composé $K_2BaCdSb_2$ est $3naR = 299 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, où na et R représentent respectivement le nombre d'atomes par cellule et la constante des gaz parfaits. Cette limite indique qu'à des températures élevées, l'énergie thermique a stimulé tous les modes des phonons.

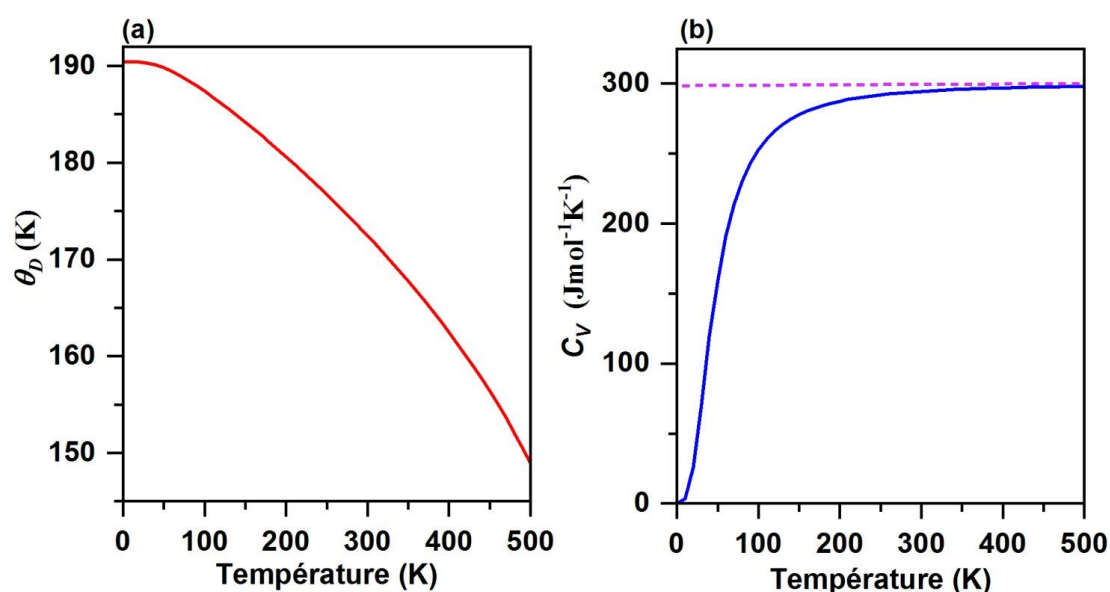


Figure III.5 : Variation de la température de Debye θ_D (panneau a) et de la capacité calorifique à volume constante C_V (panneau b), en fonction de la température pour le composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$.

Le paramètre Grüneisen est une grandeur thermodynamique importante car il donne des informations vitales sur l'anharmonicité des cristaux et décrit la dépendance pression/température des fréquences de phonons (vibratoires). La variation du paramètre Grüneisen (γ) sous température est représentée sur la figure III.6 (a) pour le composé $K_2BaCdSb_2$. On peut observer que le paramètre Grüneisen augmente avec l'augmentation de la température.

Le coefficient d'expansion thermique mesure l'augmentation relative du volume d'un système lors de la modification d'un seul paramètre, généralement la pression ou la température. La figure III.6(b) montre la variation du coefficient d'expansion thermique (α) pour le composé $K_2BaCdSb_2$ en fonction de la température. À partir de la courbe de $\alpha(T)$, nous pouvons

observer que α augmente rapidement avec la température dans une plage de températures basses, puis augmente progressivement lorsque la température augmente.

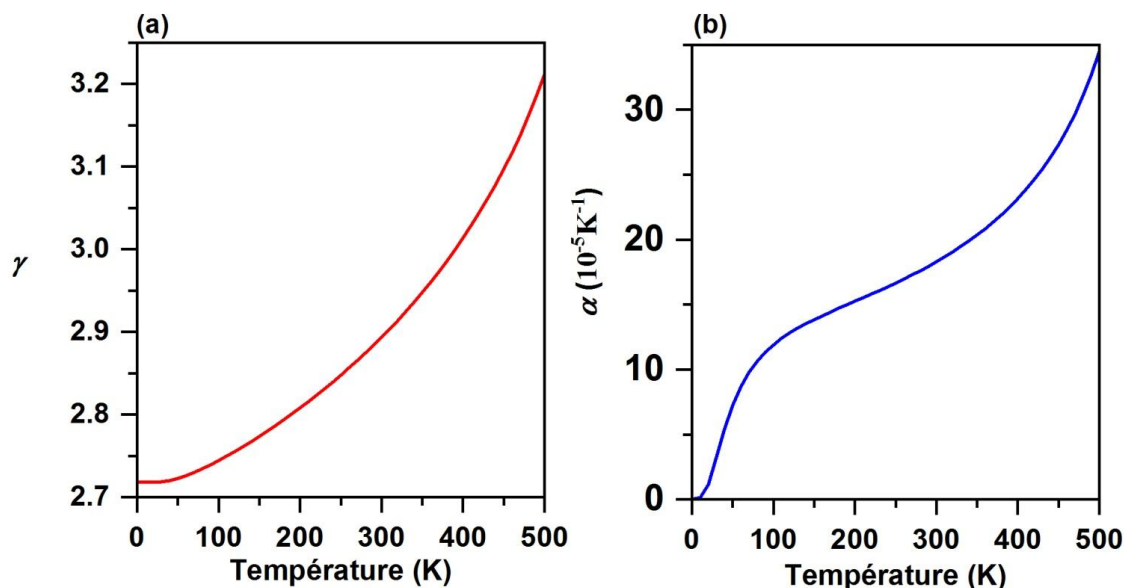


Figure III.6 : La variation du paramètre Grüneisen γ (panneau a) et le coefficient d'expansion thermique α (panneau b), en fonction de la température pour le composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$.

La conductivité thermique caractérise la capacité d'un matériau à transférer de l'énergie thermique en réponse à un gradient de température appliqué. Il comprend deux composantes distinctes : la conductivité thermique électronique (κ_{el}) et la conductivité thermique du réseau (κ_{lat}). Le premier provient du mouvement des électrons dans le matériau, tandis que le second résulte de la réponse vibratoire de la structure du réseau, impliquant principalement des phonons.

Les valeurs optimales du facteur de mérite (ZT) des matériaux sont généralement observées à des températures modérées à élevées. Dans ces plages de température, les conductivités thermiques de réseau (κ_{lat}) des matériaux se rapprochent de leurs conductivités de réseau minimales théoriques (κ_{min}). Ce phénomène reflète les caractéristiques efficaces de transfert de chaleur du matériau tout en maintenant une conductivité thermique minimisée, ce qui est essentiel pour des applications telles que les dispositifs thermoélectriques.

La conductivité thermique du réseau peut être déterminée à des températures supérieures à θ_D en utilisant la formule de Slack [31] :

$$\kappa_{lat} = \frac{(A\bar{M}V^{1/3}\theta_D^3)}{(n_a^{2/3}\gamma^2T)} \quad (III. 26)$$

Où :

- γ est le paramètre de Grüneisen sans dimension.
- $A = 2.43 \times \frac{10^4}{\left(1 - 0.514 \frac{1}{\gamma} + 0.228 \frac{1}{\gamma^2}\right)}$ (en $W \cdot mol \cdot g^{-1} \cdot m^{-2} \cdot K^{-3}$).
- \bar{M} est la moyenne masse atomique en $g \cdot mol^{-1}$.
- V est le volume atomique moyen en m^3 .
- θ_D est la température de Debye en K.
- n_a est le nombre d'atomes par cellule unitaire.

La figure III.7 montre la conductivité thermique du réseau (κ_{lat}) déterminée pour des températures variantes entre 190 et 500 K. κ_{lat} diminue avec l'augmentation de la température. κ_{lat} est égal à $3,59 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ à 190 K et $0,58 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ à 500K.

La conductivité thermique minimale du réseau la plus faible κ_{min} est calculée à l'aide du modèle de Cahill [32], qui donne une bonne estimation de la conductivité thermique minimale du réseau pour une large classe de matériaux [33,34].

$$\kappa_{min} = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{6} \right) n_a^{-2/3} (2v_t + v_l) \quad (III. 27)$$

Ici : V_a le volume atomique moyen à $T=0K$, v_T et v_L est les vitesses transversale et longitudinale du son respectivement. La valeur de κ_{min} , est de $0,37 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ (Figure III.7), ce qui est inférieur à un. La faible valeur κ_{min} de $K_2BaCdSb_2$ est attribuée à la complexité de sa structure cristalline ainsi qu'à l'existence d'atomes lourds de cadmium et d'antimonide. Cela suggère également que ces composés pourraient être de bons candidats pour des applications en thermoélectricité.

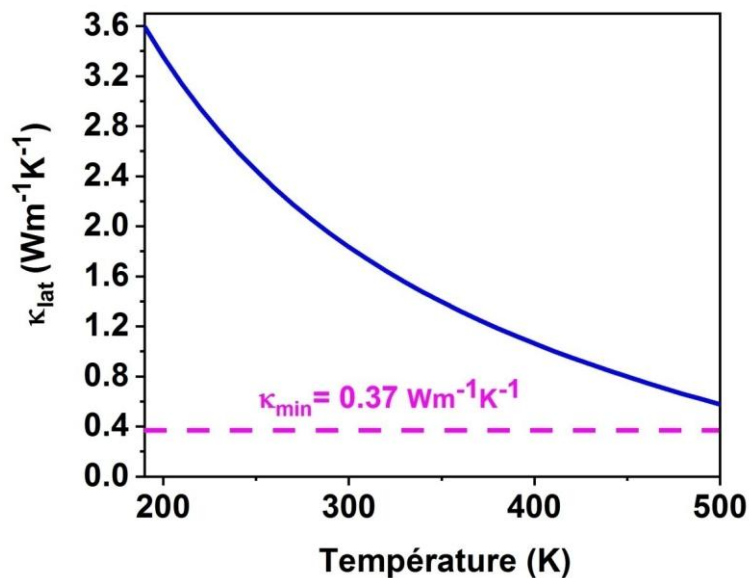


Figure III.7 : La variation de la conductivité thermique du réseau κ_{lat} pour le composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$ en fonction de la température. Les points rouges représentent la conductivité thermique minimale du réseau κ_{min} .

Références

- [1] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys Rev.*, 140(4A), A1133 (1965).
- [2] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, K. Burk, Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces, *Phys. Rev. Lett.*, 100(13), 136406 (2008).
- [3] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B*, 41(11), 7892 (1990).
- [4] H. J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B*, 13(12), 5188 (1976).
- [5] T.H. Fischer, J. Almlof, General methods for geometry and wave function optimization, *J. Phys. Chem.*, 96(24), 9768-9774 (1992).
- [6] J.F. Nye, *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*, Oxford university press (1985).
- [7] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik* (Leipzig: Teubner), *Adv. in Earth Sci.*,1, 1-978 (1928).
- [8] A. Reuss, Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle, *Z Angew, Math, Mech*, 9(1), 49 (1929).
- [9] R. Hill, The elastic behaviour of a crystalline aggregate, *Proc. Phys. Soc. A.*, 65(5), 349-354 (1952).
- [10] A. Otero-de-la-Roza, V. Luaña, Gibbs2 : A new version of the quasi-harmonic model code. I. Robust treatment of the static data, *Comput. Phys. Commun.*, 182(8), 1708-1720 (2011).
- [11] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, V. Luaña, Gibbs2 : A new version of the quasi-harmonic model code. II, *Comput, Phys. Commun.*, 182(10), 2232-2248 (2011).
- [12] B. Saparov, M. Saito, S. Bobev, Syntheses, and crystal and electronic structures of the new Zintl phases Na_2ACdSb_2 and K_2ACdSb_2 (A= Ca, Sr, Ba, Eu, Yb): Structural relationship with Yb_2CdSb_2 and the solid solutions $Sr_{2-x}A_xCdSb_2$, $Ba_{2-x}A_xCdSb_2$ and $Eu_{2-x}Yb_xCdSb_2$, *J. Solid State Chem.*, 184(2), 432-440 (2011).
- [13] F. Birch, Finite elastic strain of cubic crystals, *Phys.Rev.*, 71(11), 809 (1947).
- [14] S. Azam, A.H. Reshak, Theoretical study of the new Zintl phases compounds K_2ACdSb_2 (A= (Sr, Ba)), *Phy. Cond. Matter. B*, 464, 9-16 (2015).
- [15] Yu. A. Amenzade, *Theory of Elasticity*, Mir publishers Moscow, (1979).
- [16] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals*. Oxford University Press, Oxford (1993).

- [17] A.R. Oganov, J.P. Brodholt, G.D. Price, in *Ab initio theory of thermo-elasticity and phase transitions in minerals*, in *Energy Modelling in Minerals*, EMU Notes in Mineralogy, edited by C.M. Gramaccioli, 4(5), 83–170 (2002).
- [18] L. Zuo, M. Humbert and C. Esling, Elastic properties of polycrystals in the Voigt-Reuss-Hill Approximation, *J. Appl. Crystallogr.*, 25(6), 751-755 (1992).
- [19] C-S. Man, M. Huang, A Simple Explicit Formula for the Voigt-Reuss-Hill Average of Elastic Polycrystals with Arbitrary Crystal and Texture Symmetries, *J. Elasticity.*, 105(1–2), 29-48 (2011).
- [20] S. Singh, L. Lang, V. Dovale-Farelo, U. Herath, P. Tavadze, F.X. Coudert, A.H. Romero, Mech Elastic: A Python library for analysis of mechanical and elastic properties of bulk and 2D materials, *Comput. Phys. Commun.*, 267, 108068 (2021).
- [21] F. Mouhat, F.X. Coudert, Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems, *Phys. Rev. B*, 90(22), 224104 (2014).
- [22] Y. Tian, B. Xu, Z. Zhao, Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 33, 93-106 (2012).
- [23] S. K. Saha, G. Dutta, Elastic and thermal properties of the layered thermoelectrics BiOCuSe and LaOCuSe, *Phys. Rev. B*, 94(12), 125209 (2016).
- [24] S. F. Pugh, XCII, Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, *London Edinburgh Philos. Mag. & J. Sci.*, 45(367), 823-843 (1954).
- [25] O. L. Anderson, A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants, *J. Phys. Chem. Solids*, 24(7), 909-917 (1963).
- [26] E. Langenberg, E. Ferreiro-Vila, V. Leborán, A.O. Fumega, V. Pardo, F. Rivadulla, Analysis of the temperature dependence of the thermal conductivity of insulating single crystal oxides, *APL Materials*, 4(10) (2016).
- [27] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 7e edition. Dunod., Paris, 1998.
- [28] V. Tvergaard, J.W. Hutchinson, Microcracking in ceramics induced by thermal expansion or elastic anisotropy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71(3), 157-166 (1988).
- [29] S. I. Ranganathan, M. Ostoja-Starzewski, Universal elastic anisotropy index, *Phys Rev Lett.*, 101(5), 055504 (2008).
- [30] S. L. Chaplot, R. Mittal, N. Choudhury, *Thermodynamic properties of solids: Experiment and modeling*, Wiley-VCH, Weinheim, 1-5 (2010).
- [31] G. A. Slack, The thermal conductivity of nonmetallic crystals, *Solid state phys.*, 34, 1-71 (1979).

- [32] D. G. Cahill, S.K. Watson, R.O. Pohl, Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals, *Phys. Rev. B*, 46(10), 6131 (1992).
- [33] A. Zevalkink, S. P. Gregory, S. Johnson, J. Swallow, Z. M. Gibbs and G. J. Snyder, Influence of the Trierl Elements (M= Al, Ga, In) on the Transport Properties of $Ca_5M_2Sb_6$ Zintl Compounds, *Chem. Mater.*, 24(11), 2091-2098 (2012).
- [34] J. Wang, Z. Chen, C. Ii, F. Li, C. Ni, Electronic structures, elastic properties, and minimum thermal conductivities of cermet M_3AlN , *J. Solid. State. Chem.*, 216, 1-8 (2014).

CHAPITRE IV

*Propriétés électroniques et
thermoélectriques du composé*

$K_2BaCdSb_2$

IV.1 Méthodologie de calcul

Dans ce chapitre, les propriétés électroniques et thermoélectriques du composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$ sont étudiées à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1]. Les calculs ont été réalisés avec la méthode d'onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel et orbitales locales (FP-L/APW+lo), telle qu'implémentée dans le logiciel WIEN2k [2], permettant une description précise de la structure électronique et de la densité de charge, essentielle à l'évaluation des propriétés thermoélectriques. Les effets d'échange et de corrélation ont été pris en compte via le potentiel TB-mBJ [3], reconnu pour son efficacité dans l'optimisation des bandes interdites des semi-conducteurs et isolants [4], tandis que le couplage spin-orbite (SOC) a été inclus en raison de la présence d'éléments lourds tels que Cd et Sb. Le rayon de la sphère du muffin-tin a été fixé à 2,50 Bohr pour tous les atomes du système. Dans la région interstitielle, les fonctions d'onde électroniques ont été développées à l'aide d'une base d'ondes planes avec un paramètre de coupure défini par $R_{MT}K_{max} = 9$, où R_{MT} est le plus petit rayon de sphère. Les propriétés thermoélectriques ont été calculées à l'aide de la théorie du transport de Boltzmann avec des approximations de temps de relaxation constant (CRTA) et de bande rigide (RBA), telles qu'implémentées dans le logiciel BoltzTraP2 [5]. Les propriétés de transport ont été calculées à l'aide d'un maillage dense de $48 \times 24 \times 28$ k points.

IV.2 Propriétés électroniques du composé $K_2BaCdSb_2$

IV.2.1 Préambule

La compréhension des propriétés électroniques est essentielle pour l'avancement des technologies modernes et de la science des matériaux. Ces propriétés déterminent le comportement des matériaux en ce qui concerne le mouvement et l'interaction des électrons. Parmi les propriétés clés, on retrouve la conductivité, la résistivité, la structure de bande et la mobilité électronique, toutes influençant la manière dont les matériaux réagissent aux champs électromagnétiques et déterminants leur utilisation dans divers dispositifs électroniques. Ces propriétés sont principalement déterminées par la configuration atomique des matériaux. Dans le cas d'un atome isolé, chaque électron occupe une orbitale atomique particulière, associée à un niveau d'énergie spécifique. Quand des atomes s'associent pour constituer des molécules, leurs orbitales atomiques s'entremêlent, tout en respectant le principe d'exclusion de Pauli, selon lequel deux électrons ne peuvent occuper simultanément le même état quantique. Ce chevauchement provoque la division des orbitales atomiques en plusieurs orbitales moléculaires avec des énergies distinctes. Dans les solides, où de nombreux atomes se

combinent, ces chevauchements donnent lieu à de nombreux niveaux d'énergie rapprochés, formant ainsi des bandes d'énergie continues [6]. Ces bandes concernent essentiellement les électrons de valence, lesquels sont essentiels pour la formation des liaisons chimiques et la conduction électrique, alors que les électrons situés plus profondément créent des bandes plus étroites à cause d'un chevauchement restreint [7].

L'étude des bandes d'énergie permet de comprendre de nombreuses propriétés physiques des cristaux, notamment électriques, optiques et magnétiques. Dans les solides, la structure des bandes d'énergie est analysée en résolvant l'équation de Schrödinger en utilisant des approximations mono-électroniques. Les matériaux cristallins impliquent diverses interactions entre les électrons et les atomes, et plusieurs méthodes de calcul peuvent être employées pour les étudier, notamment les calculs *ab initio*, la DFT ou la théorie de Hartree-Fock. La structure de bande, concept fondamental en physique du solide, décrit les niveaux électroniques dans les cristaux à travers deux nombres quantiques : le vecteur de Bloch (k) et l'indice de bande (n). Ce vecteur, défini dans l'espace réciproque avec des unités de l'inverse de longueur, donne naissance à une série continue d'énergies appelée bande d'énergie. La bande de valence, complètement remplie d'électrons, correspond au niveau d'énergie le plus élevé qui soit occupé, juste avant la bande de conduction. La conductivité électrique dépend de la répartition des électrons dans ces bandes : les métaux ont une bande de conduction partiellement occupée, permettant ainsi aux électrons de se déplacer sous l'influence d'un champ électrique externe. En revanche, les isolants ont une bande de valence entièrement occupée et une large bande interdite, empêchant ainsi le mouvement des électrons et limitant fortement la conductivité. Les semi-conducteurs, avec une bande interdite plus étroite (inférieure à 6 eV), permettent aux électrons de passer de la bande de valence à la bande de conduction sous l'effet de la lumière visible ou infrarouge, ce qui confère à ces matériaux des propriétés spécifiques. Les transitions électroniques entre ces bandes commencent au bord d'absorption, correspondant à la différence d'énergie minimale entre le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence. Si ces extrémités se trouvent au même point dans l'espace K , on parle de transitions directes. Dans le cas contraire, les transitions nécessitent l'intervention de phonons sont appelées transitions indirectes [8].

Enfin, la densité d'états électroniques (DOS) est un paramètre important pour l'analyse approfondie de la structure électronique des matériaux [9]. Elle fournit des informations clés sur la répartition des états électroniques en fonction de l'énergie. L'analyse des densités électroniques peut être subdivisée en DOS totale (TDOS) et en DOS partielle (PDOS), offrant une vision détaillée des contributions des différentes orbitales. La TDOS quantifie le nombre

total d'états électroniques disponibles à chaque niveau d'énergie, fournissant une vue d'ensemble globale de la structure électronique, tandis que la PDOS, obtenue à partir de la projection des orbitales électroniques sur les orbitales atomiques via l'analyse de Mulliken [10], permet d'identifier les contributions individuelles des différentes orbitales atomiques (s, p, d, f) au sein des bandes électroniques. Cette approche fournit une vue plus précise de la nature des états électroniques et de leur origine atomique dans le réseau cristallin. Le calcul de la DOS dans une bande d'énergie située entre deux niveaux, E et $E + dE$, se fait en intégrant les contributions de tous les états présents dans cet intervalle, permettant d'établir une cartographie complète des niveaux d'énergie accessibles aux électrons.

$$N(E) = \frac{\Delta X}{\Delta E} \quad (IV. 1)$$

Ici : X est le nombre d'états entre la surface d'énergie égale E et $E + dE$. Donc, X peut être exprimée comme la densité dans l'espace k multipliée par le volume entre les deux surfaces énergétiques [11] :

$$\Delta X = \frac{V}{(2\pi)^3} \int dS dk \quad (IV. 2)$$

Où : V est le volume de matière, le principe d'exclusion de Pauli permet à deux électrons tournant dans des directions opposées (spins opposés) d'exister pour chaque point k , dS est la composante surfacique intégrée de l'énergie de surface, et dk est la distance perpendiculaire entre les deux surfaces [11] :

$$dk = |\nabla_k E_k| = \Delta E_k \quad (IV. 3)$$

Donc pour une bande n , la densité d'états est [11] :

$$N_n(E) = \int \frac{dk}{4\pi} \delta(E - E_n(k)) \quad (IV. 4)$$

La densité d'énergie totale des états $N(E)$ est obtenue en additionnant toutes les bandes, C'est-à-dire [11] :

$$N(E) = \sum N_n(E) = \sum \int \frac{dk}{4\pi} \delta(E - E_n(k)) \quad (IV. 5)$$

IV.2.2 Couplage spin-orbite

IV.2.2.1 Introduction

Le couplage spin-orbite (SOC) est un effet relativiste fondamental qui joue un rôle clé dans la physique des matériaux, en particulier dans les systèmes contenant des éléments lourds. Cette interaction résulte de l'interaction entre le moment cinétique orbital d'un électron et son spin lorsqu'il évolue dans un champ électrostatique nucléaire.

D'un point de vue théorique, le SOC découle de la théorie relativiste de Dirac, où la transformation relativiste du champ électrique nucléaire induit un champ magnétique effectif dans le référentiel de l'électron en mouvement. Cette interaction modifie l'hamiltonien du système par l'ajout d'un terme supplémentaire. Ainsi, l'équation de Schrödinger s'écrit [12] :

$$H\Psi = E\Psi + H_{SOC}\Psi \quad (IV.6)$$

Où :

$$H_{SOC} = \frac{(Z - \sigma_n)e^2\hbar^2}{4m_0^2c^2r^3} (\sigma L) \quad (IV.7)$$

Avec :

σ_n : est la constante de blindage (screening constant).

L : est le moment angulaire mécanique orbital M en unité de \hbar ($M = \hbar L$).

IV.2.2.2 Effet du couplage spin-orbite sur la structure électronique

L'introduction du SOC dans les calculs de structure électronique engendre plusieurs modifications importantes, notamment :

- Dédoublement des bandes électroniques : L'un des effets les plus notables du SOC est le splitting spin-orbite, qui induit un écartement des niveaux d'énergie. Cet effet est particulièrement prononcé dans les matériaux semi-conducteurs et les isolants topologiques.
- Modification de la densité d'états électroniques : La présence du SOC altère la distribution des états électroniques disponibles, influençant ainsi les propriétés optiques, électriques et magnétiques des matériaux.
- Réduction ou inversion de la bande interdite : Dans certains semi-conducteurs, comme le GaSb et le Bi_2Se_3 , le SOC peut soit réduire la largeur de la bande interdite, soit provoquer une inversion de bande, phénomène clé dans les isolants topologiques.

IV.2.2.3 Effet du couplage spin-orbite dans les matériaux et dispositifs

- Semi-Conducteurs et Spintronique : Dans les semi-conducteurs comme le GaAs, le SOC joue un rôle clé dans le domaine de la spintronique, qui exploite le spin des électrons pour développer des dispositifs électroniques avancés. Un effet important induit par le SOC est l'effet Rashba, qui conduit à une séparation des états électroniques en fonction de leur spin sous l'effet d'un champ électrique externe.
- Matériaux Topologiques et Isolants Topologiques : Les isolants topologiques sont une classe de matériaux où le SOC entraîne une inversion des bandes électroniques, créant des états de surface robustes protégés par la symétrie de renversement du temps. Des matériaux comme

Bi_2Se_3 et Sb_2Te_3 présentent de telles propriétés et sont prometteurs pour la réalisation de circuits électroniques à faible dissipation d'énergie.

- Supraconductivité Non Conventionnelle : Dans certains matériaux supraconducteurs, le SOC influence l'apparition de phases exotiques comme la supraconductivité topologique, où des excitations de type Majorana peuvent émerger aux interfaces ou aux défauts du matériau.
- Influence sur propriétés Thermoélectriques : Le SOC modifie la structure de bande et la mobilité des porteurs de charge, influençant ainsi les propriétés thermoélectriques d'un matériau. Dans les composés lourds tels que ceux contenant du bismuth ou du plomb, cet effet peut améliorer le facteur de mérite thermoélectrique (ZT) en optimisant la conductivité électronique et en réduisant la conductivité thermique.

IV.2.3 Structure des bandes électroniques du composé $K_2BaCdSb_2$

Les dispersions des bandes d'énergie du composé $K_2BaCdSb_2$ ont été calculées le long des lignes de haute symétrie de la première zone de Brillouin (voir Figure IV.1), en utilisant les approches de fonctionnelle de corrélation d'échange TB-mBJ et GGA-PBEsol, bien connues pour leur précision dans la prédiction des propriétés électroniques. Les propriétés électroniques du composé $K_2BaCdSb_2$ ont été calculées avec et sans prise en compte du couplage spin-orbite (SOC), désignées respectivement comme des calculs entièrement relativistes (FR : full relativistic calculations) et des calculs scalairement relativistes (SR : scalar relativistic calculations). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.2 et la figure IV.3.

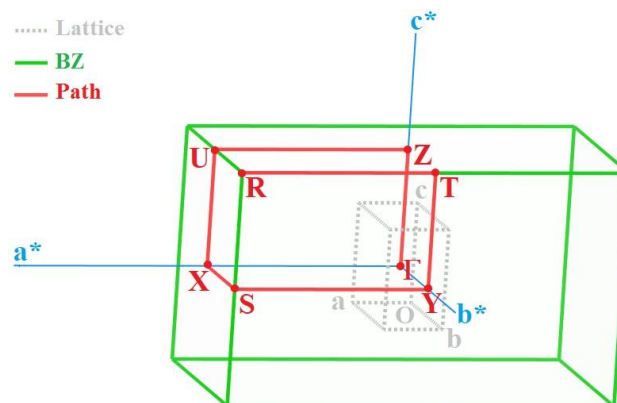


Figure IV.1 : La ligne de haute symétrie (lignes rouges) utilisée pour établir la dispersion de bande d'énergie au sein de la première zone du Brillouin, représentée par les lignes vertes, pour le composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$. a^* , b^* et c^* représentent les vecteurs unitaires réciproques

du réseau. Les lignes pointillées représentent la cellule unitaire. Γ (0, 0, 0), Z (0, 0, 0,5), U (0,5, 0, 0,5), X (0,5, 0, 0), S (0,5, -0,5, 0,5), Y (0, 0,5, 0), T (0, 0,5, 0,5) et R (0,5, 0,5, 0,5).

Après avoir analysé les graphiques de structure de bande prédits, les observations suivantes peuvent être déduites :

- ✓ Les figures IV.2 et IV.3 montrent un changement significatif dans le type de bande interdite lorsque le couplage spin-orbite est inclus. Le matériau considéré est déterminé comme étant un semi-conducteur avec une bande interdite indirecte de type Y- Γ lors de l'utilisation des calculs SR. Le matériau étudié est identifié comme un semi-conducteur ayant une bande interdite directe de Γ - Γ lors de l'utilisation des calculs FR.
- ✓ La présence d'un couplage spin-orbite diminue la bande interdite fondamentale. La bande interdite diminue de 44 % lors de l'utilisation de la fonctionnelle GGA-PBEsol et de 4 % lors de l'utilisation de la fonctionnelle TB-mBJ.
- ✓ L'utilisation du TB-mBJ-FR augmente la valeur de la bande interdite d'environ 85 % par rapport à celle obtenue en utilisant le GGA-PBEsol-FR.
- ✓ Aucune mesure expérimentale n'est actuellement disponible concernant la bande interdite (gap) du matériau étudié, ce qui empêche toute comparaison directe avec nos résultats. Il est bien établi dans la littérature que la méthode GGA-DFT tend à sous-estimer les valeurs de bande interdite des semi-conducteurs, généralement de l'ordre de 30 à 50 % par rapport aux données expérimentales [13,14]. Dans ce contexte, il est donc raisonnable de s'attendre à ce que les valeurs de bande interdite calculées à l'aide du potentiel TB-mBJ soient plus proches de la valeur réelle [14-16], offrant ainsi une meilleure précision dans la description des propriétés électroniques du composé.
- ✓ La bande interdite obtenue avec le potentiel TB-mBJ-FR, estimée à 0,85 eV, est en bon accord avec la prédiction de Sikander et al. [17], qui ont rapporté une valeur de 0,70 eV pour le même matériau en utilisant l'approche d'Engel et Vosko.

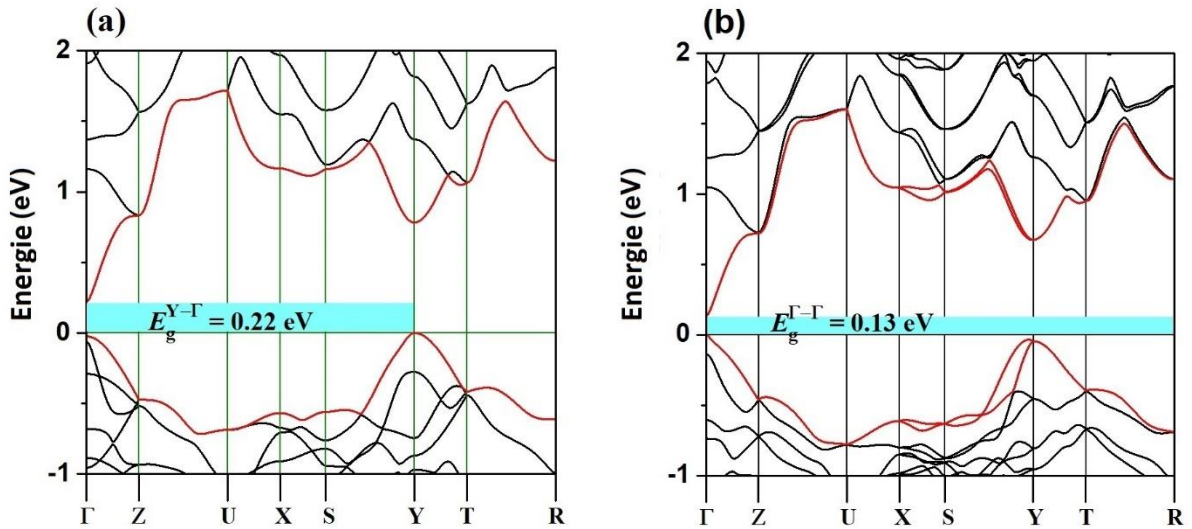


Figure IV.2 : Dispersion de bande d'énergie électronique le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (Figure IV.1) pour le composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$ calculée à l'aide du GGA-PBEsol (calculs SR (panneau (a)) et calculs FR (panneau (b))).

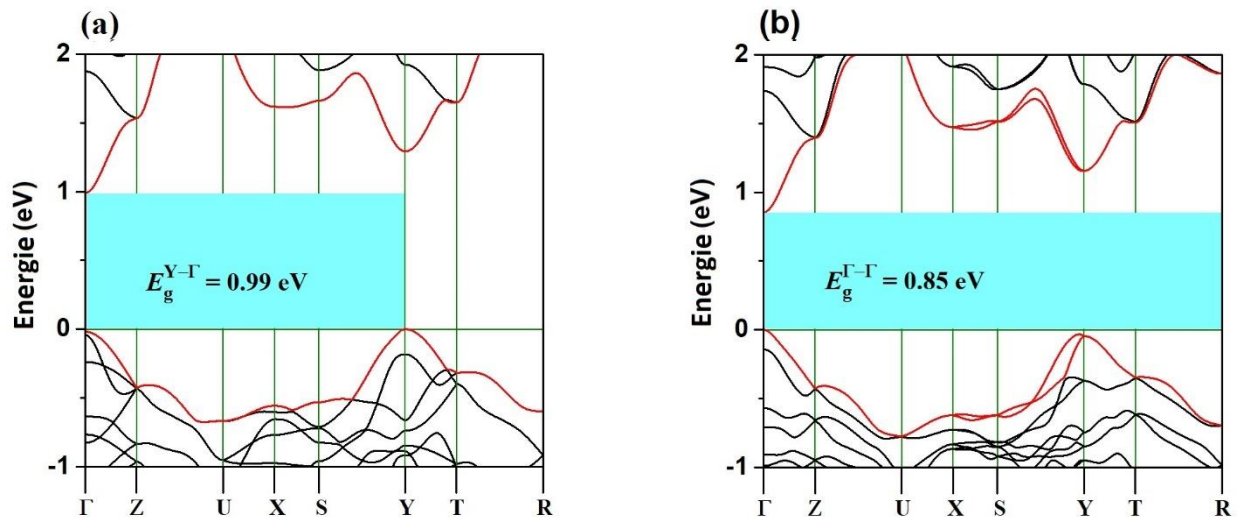


Figure IV.3 : Dispersion de bande d'énergie électronique le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin (Figure IV.1) pour le composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$ calculée à l'aide du TB-mBJ (calculs SR (panneau (a)) et calculs FR (panneau (b))).

IV.2.4 Diagramme de la densité d'états totales et partielles

Pour mieux comprendre la nature des états électroniques au niveau des bandes de valence et de conduction, il est possible de calculer les densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS). La figure IV.4 présente les TDOS et PDOS obtenus par la méthode TB-mBJ pour le composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$.

À partir des diagrammes DOS calculés, les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- Le graphique TDOS montre que la bande d'énergie de valence du composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$ exploré est séparée en cinq sous-bandes distinctes en dessous du niveau de Fermi, à savoir V1, V2, V3, V4 et V5 dans la figure IV.4.
- Le groupe de bandes de valence inférieur est composé des sous-groupes V2, V3, V4 et V5. Comme le montre la figure IV.4(a), le groupe de bandes V5, situé entre -27.92 eV et -27.40 eV, est principalement associé aux états Ba-s. La sous-bande V4, qui s'étend d'environ -15,89 eV à -14.15 eV, est principalement constituée des états (K1, K2)-p et Ba-p. En revanche, le groupe de bandes de valence V3, avec des niveaux d'énergie allant de -12,81 eV à -12,24 eV, provient principalement des états Ba-p. Enfin, la sous-bande V2, s'étendant d'environ -9.44 eV à -7.23 eV, est principalement composée des états Cd-d et (Sb1, Sb2)-s.
- La partie supérieure V1 (voir figure IV.4(b)), qui s'étend de -4.24 eV jusqu'au niveau de Fermi (0 eV), est principalement composée d'états Cd-s et d'états (Sb1, Sb2)-p occupés, avec une contribution significative des états Cd-p.
- La partie inférieure du groupe des bandes de conduction C1 (voir figure IV.4(b)) résulte de la combinaison des états (K1, K2) -d et Ba-d, avec une contribution mineure des états Cd-s.

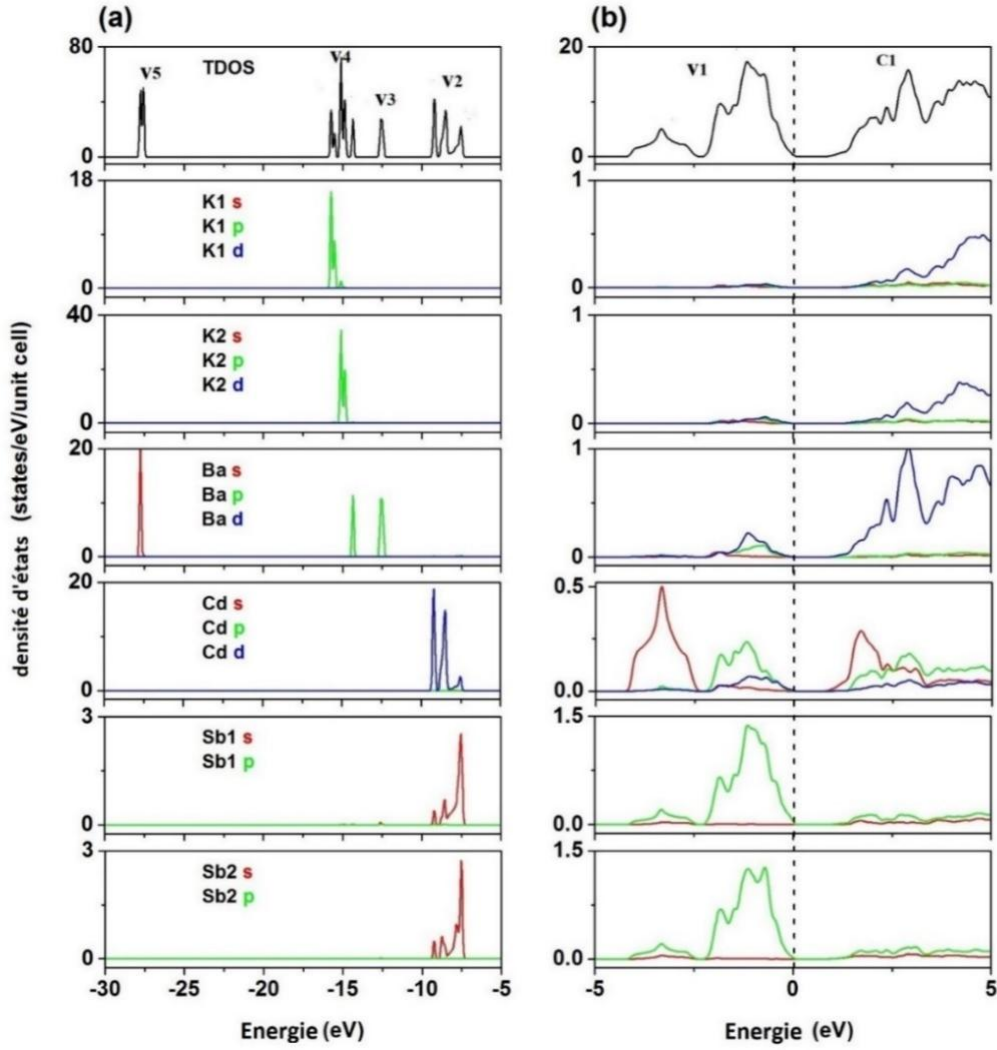


Figure IV.4 : Les diagrammes prédits de la densité totale d'états (TDOS) et de la densité partielle d'états (PDOS) pour le composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$ utilisant le potentiel TB-mBJ.

IV.2.5 Masse effective

En fait, la masse effective des porteurs de charge (m^*) est un facteur clé dans l'analyse des caractéristiques de transport des matériaux, qui comprend la mobilité des porteurs de charge, la conductivité électronique et le coefficient Seebeck. Pour calculer les propriétés de transport du composé $K_2BaCdSb_2$, on peut estimer la masse effective des électrons (m_e^*) et des trous (m_h^*) en faisant correspondre la courbe de la bande d'énergie ($E(k)$) à une équation de parabole ($E(k) = Ak^2$) proche du minimum de la bande de conduction (CBM) et du maximum de la bande de valence (VBM). La masse effective peut être calculée à l'aide de l'équation :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \quad (IV.8)$$

Les valeurs numériques des masses effectives des électrons et des trous proches du minimum de la bande de conduction et du maximum de la bande de valence le long des directions de symétrie élevée Γ -X, Γ -Y et Γ -Z dans la zone Brillouin (BZ), qui sont situées le long des directions cristallographiques [100], [010] et [001], sont présentées dans la figure IV.5.

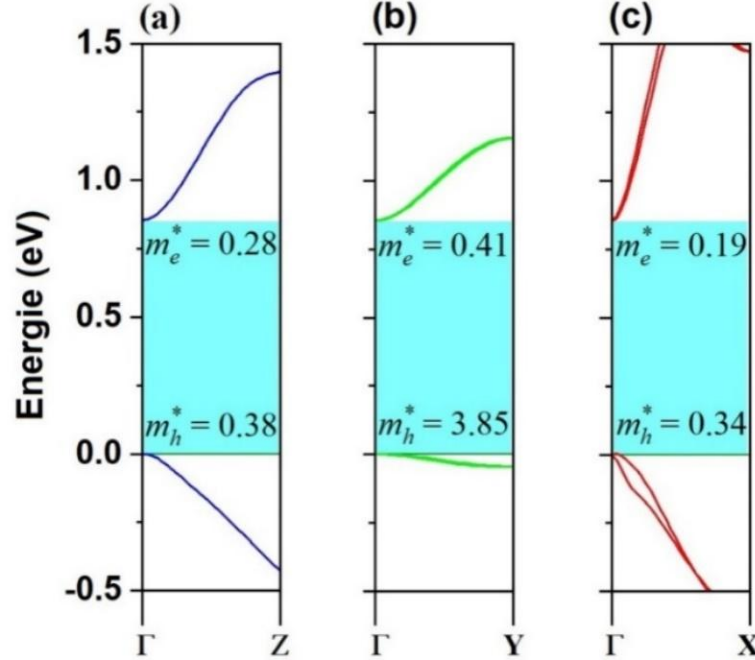


Figure IV.5 : Les masses effectives calculées des électrons et des trous (m_e^* et m_h^* , en unité de masse des électrons libres m_0) au VBM et au CBM le long des directions de haute symétrie dans BZ : Γ -X, Γ -Y et Γ -Z pour le composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$. Il est à noter que les directions Γ -X, Γ -Y et Γ -Z dans BZ correspondent aux directions cristallines [100], [010] et [001].

D'après cette figure, on observe que la masse effective des trous est supérieure à celle des électrons. Les électrons de la bande de conduction devraient présenter une plus grande mobilité que les trous des bandes de valence. On peut également noter que la conductivité électrique diminue à mesure que la masse effective du porteur de charge augmente, ce qui entraîne une augmentation du coefficient Seebeck. Nos résultats indiquent que le composé $K_2BaCdSb_2$ de type p présente le coefficient Seebeck le plus élevé, tandis que le composé $K_2BaCdSb_2$ de type n présente la conductivité électrique la plus élevée. De plus, il est crucial de noter que les masses effectives des électrons et des trous présentent une anisotropie significative.

Pour un système orthorhombique, nous pouvons prédire les masses effectives des électrons et des trous dans n'importe quelle direction qui est finement proche du point Γ par les équations suivantes [18] :

$$m^* = \frac{1}{\cos^2(\alpha)/m_{[100]}^* + \cos^2(\beta)/m_{[010]}^* + \cos^2(\gamma)/m_{[001]}^*} \quad (IV. 9)$$

Dans ce contexte, α , β et γ représentent les angles formés entre une direction donnée dans le cristal et les directions cristallographiques [100], [010] et [001], respectivement. La figure IV.6 illustre la représentation tridimensionnelle de la variation des masses effectives des trous et des électrons au point Γ en fonction de la direction cristallographique, ainsi que leurs coupes bidimensionnelles dans les plans (100), (010) et (001).

Les représentations des masses effectives de l'électron (m_e) au minimum de la bande de conduction (CBM) et du trou (m_h) au maximum de la bande de valence (VBM) montrent clairement que les masses effectives des porteurs de charge dans le composé étudié sont fortement anisotropes. Par conséquent, des caractéristiques de transport fortement anisotropes, telles que la mobilité et le coefficient de Seebeck, sont à prévoir. En raison de la masse de trou inhabituellement élevée du composé dans la direction cristallographique [010], on observe que la masse effective des trous dans le composé étudié présente la plus forte anisotropie.

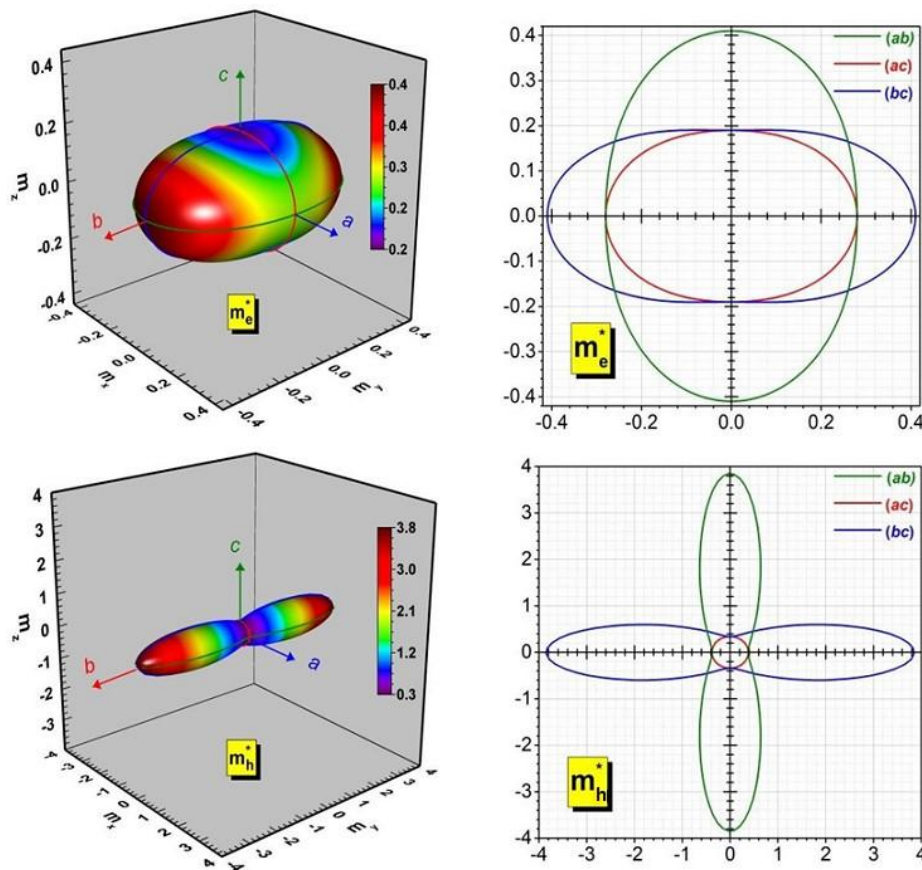


Figure IV.6 : Représentations tridimensionnelles des masses effectives d'électrons et de trous dépendantes de la direction cristalline au point Γ et de leurs sections efficaces dans les plans cristallins (001) ; (ab), (010) ; (ac) et (100) ; (bc) pour le composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$.

IV.2.6 Analyse topologique des densités de charge dans la liaison

La théorie quantique de l'atome dans les molécules (QTAIM) [5] est largement considérée comme la méthodologie la plus fiable et la plus précise pour étudier les propriétés de la liaison chimique [19,20]. Ce cadre théorique permet un examen complet des liaisons individuelles, ce qui se traduit par des déterminations précises de la densité de charge (ρ_b). Les résultats numériques présentés dans les tableaux 1 et 2, les cartes de distribution de la densité de charge illustrées dans la figure IV.7, ont été obtenus en utilisant les codes CRITIC [21] et BADER [19], qui sont des implémentations de l'approche QTAIM.

L'analyse du tableau IV.1 donne le transfert de charges entre les atomes constitutifs du composé $K_2BaCdSb_2$. On peut en déduire que la charge moyenne par atome de K est de +0,6925 électrons, par atome de Ba de +1,179 électrons, par atome de Cd de +0,038 et que la charge moyenne par atome de Sb est de -1,3015 électrons. Ces résultats contribuent à la détermination des charges de valence effectives dans le composé, qui est $K_2^{0.69}Ba^{1.18}Cd^{+0.44}Sb_2^{-1.30}$.

Tableau IV.1 : Charge effective des atomes constitutifs du composé $K_2BaCdSb_2$.

Atomes	Coordonnées atomiques			Charge effective
	<i>x</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>	
K	0.500	0.420	0.019	+0.718
K	0.500	0.580	0.519	+0.718
K	0.000	0.337	0.346	+0.667
K	0.000	0.663	0.846	+0.667
Ba	0.000	0.049	0.998	+1.179
Ba	0.000	0.951	0.498	+1.179
Cd	0.500	0.175	0.655	+0.038
Cd	0.500	0.825	0.155	+0.038
Sb	0.500	0.112	0.288	-1.327
Sb	0.500	0.888	0.788	-1.327
Sb	0.000	0.681	0.239	-1.276
Sb	0.000	0.319	0.739	-1.276

Les descripteurs QTAIM fournis dans le tableau IV.2 indiquent le nombre et le caractère des liaisons produites dans la cellule unitaire du composé $K_2BaCdSb_2$ aux points critiques de liaison (BCP). Le tableau IV.2 indique la présence de 13 liaisons, dont 3 Cd-Sb, 4 Sb-Ba et 6 Sb-K.

Les caractéristiques de ces liaisons dépendent de l'état de la cellule unitaire du composé $K_2BaCdSb_2$. Les caractéristiques de ces liaisons dépendent des données présentées dans le tableau IV.2. On observe que la liaison Cd-Sb présente une densité d'énergie électronique potentielle nettement supérieure à la densité d'énergie électronique cinétique. En outre, la densité d'énergie électronique totale est négative. De plus, il existe une accumulation de charges locales le long du chemin de bande critique, avec une valeur de densité de charge d'environ $0,035e/\text{Å}^3$. Ces résultats révèlent que la liaison Cd-Sb est de nature covalente. Une observation similaire a été faite pour la liaison Ba-Sb. Les descripteurs recueillis au point critique de la bande présentent des paramètres qui correspondent aux exigences d'une liaison covalente. Les valeurs de la densité d'énergie électronique potentielle dans la liaison Sb-K, en revanche, ont montré des valeurs sensiblement plus faibles que la densité d'énergie électronique totale et la densité d'énergie électronique cinétique. En outre, il a été observé que la densité de charge près du point critique de la bande présentait une valeur faible, indiquant une déplétion de charge. Par conséquent, on peut en déduire que la liaison Sb-K est ionique. Toutes les liaisons du composé étaient à proximité de l'angle π , qui représente l'angle formé par les extrémités de la liaison au point critique de la bande. Les concentrations de charge locales observées parmi les atomes constituant les liaisons présentaient un degré élevé de concordance avec les résultats dérivés du programme Bader et représentés visuellement dans la figure IV.7. Les liaisons Sb-Cd, également appelées liaisons Sb-Ba, présentaient les densités de charge les plus élevées, allant de $0,02e/\text{Å}^3$ à $0,035e/\text{Å}^3$. Inversement, les densités de charge entre les atomes Sb et K ne dépassaient pas $0,01e/\text{Å}^3$.

Tableau IV.2 : Descripteurs topologiques et QTAIM aux points critiques de liaison (BCP) des liaisons dans le composé $K_2BaCdSb_2$ calculés en utilisant le couplage spin-orbite (relativiste complet). ρ_b : densité électronique (en unité $e/\text{\AA}^3$), $\nabla^2\rho_b$: Laplacien de la densité électronique (en unité $e/\text{\AA}^3$), V_b : la densité d'énergie électronique potentielle (en unité a.u.), G_b : la densité d'énergie électronique cinétique (en unité a.u.), H_b : densité de l'énergie électronique totale (en unité a.u.).

Coordonnées du BCP				Descripteurs QTAIM						
Liaison	x/a	y/b	z/c		ρ_b	$\nabla^2\rho_b$	G_b	V_b	$ V_b /G_b$	H_b
Sb-Cd	0.7348	0.2397	0.6925		0.0377	0.0264	0.0166	-0.0266	1.6023	-0.0100
Cd-Sb	0.5000	0.0427	0.7172		0.0344	0.0288	0.0152	-0.0233	1.5277	-0.0080
Cd-Sb	0.5000	0.8579	0.9880		0.0290	0.0269	0.0123	-0.0179	1.4538	-0.0056
Ba-Sb	0.7654	0.0310	0.3963		0.0226	0.0352	0.0110	-0.0133	1.2026	-0.0022
Sb-Ba	0.086	0.379	0.085		0.0212	0.0343	0.0104	-0.0122	1.1727	-0.0018
Sb-Ba	0.2275	0.9176	0.6403		0.0179	0.0307	0.0086	-0.0096	1.1130	-0.0010
Sb-K	0.0000	0.3333	0.5190		0.0150	0.0391	0.0091	-0.0085	0.9285	0.0007
Sb-K	0.2118	0.7632	0.8145		0.0141	0.0373	0.0086	-0.0078	0.9124	0.0008
Sb-K	1.0000	0.5151	0.7978		0.0121	0.0317	0.0071	-0.0063	0.8842	0.0008
K-Sb	0.2757	0.6249	0.4062		0.0096	0.0261	0.0056	-0.0047	0.8314	0.0009
Sb-K	0.5000	0.7073	0.6331		0.0083	0.0211	0.0045	-0.0037	0.8245	0.0008
Sb-Ba	1.0000	0.8822	0.1101		0.0082	0.0154	0.0035	-0.0032	0.9071	0.0003
Sb-K	0.7139	0.4737	0.6062		0.0052	0.0135	0.0027	-0.0020	0.7454	0.0007

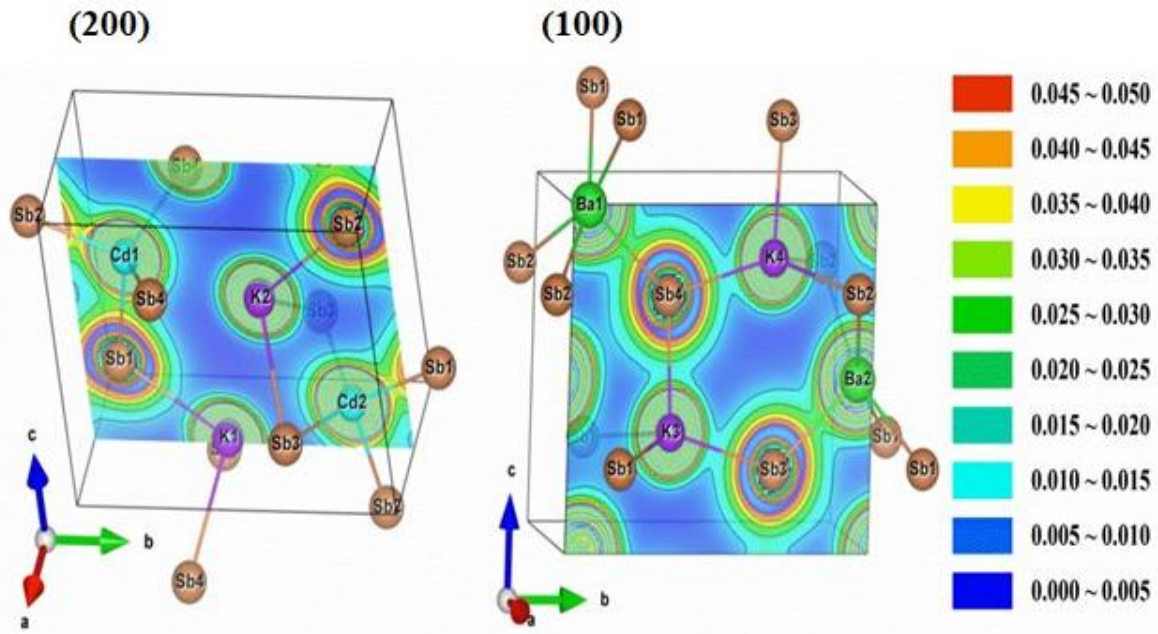


Figure IV.7 : Représentations de la distribution de la densité de charge électronique (en unité $e/\text{\AA}^3$) dans les plans (100) et (200) pour le composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$.

IV.3 Propriétés thermoélectriques du composé $K_2BaCdSb_2$

IV.3.1 Introduction

Les mécanismes de transport couvrent une gamme de processus physiques impliquant le mouvement des porteurs de charge sous diverses conditions, incluant les conductivités électrique et thermique ainsi que les effets thermomagnétiques et thermoélectriques [22]. Les mécanismes thermoélectriques se concentrent particulièrement sur la conversion directe de la chaleur en électricité. Historiquement, bien que la chaleur ait été utilisée pour diverses applications pratiques, l'électricité est restée principalement théorique jusqu'au début du XVIIIe siècle, lorsque William Gilbert a mis en lumière son importance à travers ses études sur l'électricité et le magnétisme. Ces deux formes d'énergie, la chaleur et l'électricité, peuvent être stockées ou transférées entre matériaux. Cependant, une quantité significative d'énergie est perdue lors de la production, du transport et de l'utilisation de l'électricité. Face à la crise énergétique mondiale et aux préoccupations environnementales, il est devenu essentiel de se concentrer sur la conservation de l'énergie et la récupération des pertes, en intégrant des sources d'énergie renouvelable pour une production durable. Dans ce contexte, la thermoélectricité se distingue comme une technologie prometteuse, capable de convertir la chaleur en énergie électrique tout en servant de pompe à chaleur pour le refroidissement ou le chauffage.

L'histoire de la thermoélectricité est marquée par des découvertes majeures. En 1821, Thomas Johann Seebeck a découvert le premier effet thermoélectrique en observant que lorsqu'un circuit fermé, constitué de deux matériaux différents, était exposé à une différence de température à ses jonctions, l'aiguille d'une boussole se déviait. Ce phénomène, nommé "effet Seebeck", a ouvert la voie à des avancées dans ce domaine. En 1834, Jean Charles Athanase Peltier a identifié un autre effet thermoélectrique, aujourd'hui connu sous le nom de réfrigération thermoélectrique, illustrant la capacité à produire du froid à partir d'un courant électrique. William Thomson a ensuite publié en 1851 une explication complète des effets Seebeck et Peltier, établissant une corrélation fondamentale entre ces deux phénomènes.

L'idée de facteur de mérite appliquée aux matériaux thermoélectriques remonte à 1910, lorsque Edmund Altenkirch a montré que des performances optimales exigent un coefficient Seebeck élevé, une bonne conductivité électrique et une faible conductivité thermique. Plus tard, en 1949, Abram Ioffe a identifié les semi-conducteurs dopés comme les matériaux les plus adaptés à ce type d'applications, ce qui a orienté durablement les recherches dans ce domaine. Une avancée significative s'est produite en 1954 lorsque Julien Goldsmid a identifié le tellure de bismuth comme un matériau particulièrement prometteur pour la réfrigération thermoélectrique, prouvant que des refroidisseurs utilisant ce matériau pouvaient atteindre zéro degré Celsius. Enfin, en 1995, Glenn Slack a introduit de nouveaux critères de sélection pour les matériaux thermoélectriques en développant le concept de « Phonon Glass Electron Crystal », un matériau qui combine les propriétés électriques d'un cristal avec les propriétés thermiques d'un verre, posant ainsi les bases pour de futures innovations dans la conversion d'énergie thermoélectrique.

IV.3.2 Description des effets thermoélectriques

IV.3.1 Effet Seebeck

En 1821, Thomas Johann Seebeck a observé qu'une aiguille magnétique située près d'un circuit fermé composé de deux matériaux différents subissait une déviation lorsque les jonctions de ce circuit étaient soumises à des températures différentes [23]. Cette déviation est causée par un courant électrique induit par le gradient thermique, conformément à la loi d'Ampère (voir Figure IV.8). Ce phénomène, appelé effet Seebeck, se caractérise par la génération d'une tension dans le circuit fermé en réponse à la différence de température.

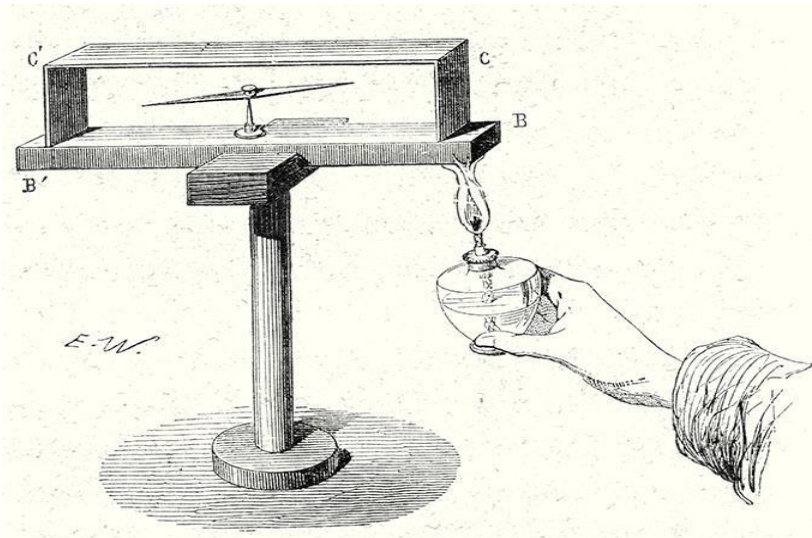


Figure IV.8 : Illustration schématique de l'effet Seebeck (expérience originale avec le bismuth et le cuivre).

L'observation de l'effet Seebeck repose sur un montage expérimental similaire à celui présenté à la Figure IV.9. Dans ce dispositif, deux matériaux distincts (A et B) sont connectés en série, formant deux jonctions soumises à des températures différentes : l'une est chauffée (T_2), l'autre refroidie (T_1). La tension mesurée entre les extrémités libres du matériau B, maintenu à température stable, reflète le déséquilibre thermique. Cette tension, notée ΔV ($\Delta V = V_2 - V_1$), est proportionnelle au gradient thermique ΔT ($\Delta T = T_2 - T_1$), et est déterminée par le coefficient Seebeck S , également appelé puissance thermoélectrique [24]. La relation entre la différence de température et la tension générée s'exprime par l'équation suivante :

$$\Delta V = S_{AB} \Delta T \tag{IV.10}$$

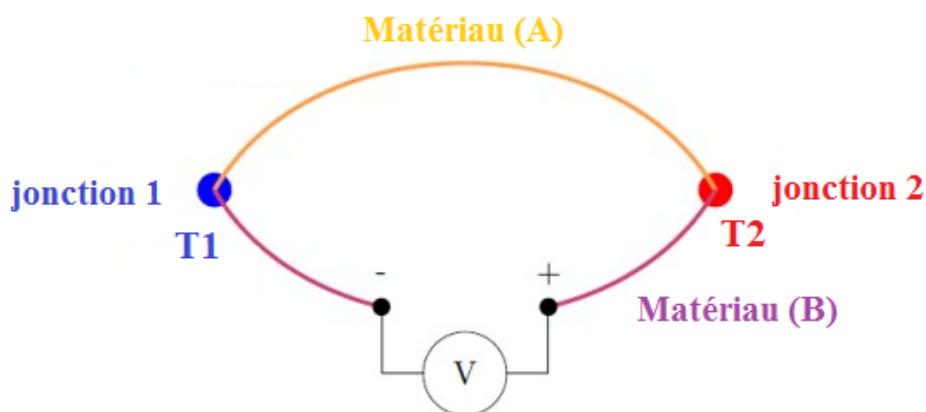


Figure IV.9 : Schéma de principe de l'effet Seebeck.

IV.3.3.2 Effet Peltier

L'effet Peltier, découvert en 1834 par le physicien Jean Charles Athanase Peltier [25], est le deuxième phénomène thermoélectrique identifié. Il se produit lorsqu'un courant électrique traverse deux matériaux conducteurs distincts (A et B), entraînant un transfert de chaleur à leur interface. En fonction du sens du courant, l'une des jonctions absorbe de la chaleur (effet de refroidissement), tandis que l'autre en libère (effet de chauffage). Bien que l'effet Peltier soit silencieux et sans pièces mobiles, il reste moins efficace que les méthodes traditionnelles de refroidissement par compression de gaz.

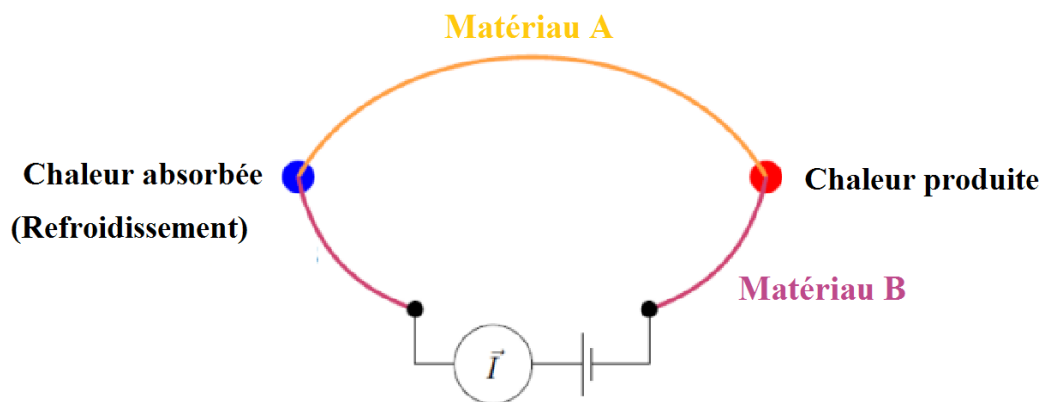


Figure IV.10 : Schéma de principe de l'effet Peltier.

L'effet Peltier se caractérise par une absorption ou une libération de chaleur (Q) proportionnelle au courant électrique (I) circulant dans le système. Ce phénomène est régulé par un coefficient de proportionnalité, noté Π , nommé en hommage à J. Peltier [26] :

$$Q_P = \Pi_{AB} I \quad (IV.11)$$

Où : $\Pi_{AB} = |\Pi_A - \Pi_B|$ est le coefficient de Peltier relatif aux matériaux A et B.

Le coefficient Peltier est lié au coefficient Seebeck ou au pouvoir thermoélectrique par la première relation de Thomson (Kelvin)

$$\Pi = ST \quad (IV.12)$$

IV.3.3.3 Effet Thomson

L'effet Thomson, mis en évidence en 1854 par William Thomson (plus tard connu sous le nom de Lord Kelvin) [27], est un phénomène thermoélectrique décrivant l'interaction entre le flux thermique et le courant électrique dans un conducteur traversé par un gradient de température. Contrairement aux effets Seebeck et Peltier, qui impliquent des jonctions entre matériaux différents, l'effet Thomson se manifeste au sein d'un seul matériau. Lorsqu'un

courant circule dans un conducteur dont la température varie le long de sa longueur, une quantité additionnelle de chaleur peut être dégagée ou absorbée. Ce transfert dépend du sens du courant par rapport au gradient thermique, et il est proportionnel à un coefficient spécifique appelé coefficient de Thomson, noté α :

$$Q_{Th} = \alpha I \Delta T \quad (IV.13)$$

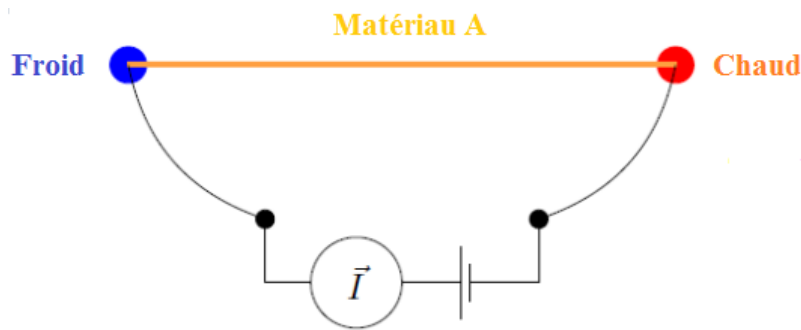


Figure IV.11 : Schéma de principe de l'effet Thomson.

IV.3.4 Interaction des effets thermoélectriques

Le couplage des effets thermoélectriques, souvent décrit par les relations de Kelvin, repose sur l'interaction entre trois phénomènes thermoélectriques principaux : l'effet Seebeck, l'effet Peltier et l'effet Thomson. Ces phénomènes sont intrinsèquement liés, et les relations de Kelvin, formulées par le physicien écossais William Thomson (plus tard connu sous le nom de Lord Kelvin), permettent d'établir un lien mathématique entre ces trois effets.

Les relations de Kelvin permettent de lier ces trois phénomènes de manière cohérente. Les deux principales relations établies par Kelvin sont :

1. La relation entre l'effet Seebeck et l'effet Peltier : La constante de proportionnalité entre la force électromotrice générée par l'effet Seebeck et la chaleur échangée par unité de courant via l'effet Peltier est la température absolue.

$$\Pi_A = S_A T \quad (IV.14)$$

Où : Π_A , S_A sont respectivement le coefficient Peltier ($W.A^{-1}$), coefficient de Seebeck ($V.K$) de matériau A donné. T est la température (K).

2. La relation entre l'effet Seebeck et l'effet Thomson : Le coefficient de Thomson est dérivé de la variation de la force électromotrice Seebeck en fonction de la température.

$$\alpha_A = T \frac{dS_A}{dT} \quad (IV.15)$$

Où : α_A est le coefficient de Thomson ($V.K^{-1}$) de matériau A donné.

La conversion de l'énergie thermoélectrique s'appuie sur deux phénomènes physiques majeurs : l'effet Seebeck, qui permet de produire un courant électrique à partir d'un gradient thermique, et l'effet Peltier, qui engendre une variation de température sous l'action d'un courant électrique. Ces mécanismes sont à la base du fonctionnement des dispositifs thermoélectriques, constitués de thermocouples combinant un semi-conducteur de type n (dopé négativement) et un semi-conducteur de type p (dopé positivement), comme le montre la figure IV.12. Dans une architecture standard, les thermocouples sont agencés de manière à être connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle, afin d'optimiser le rendement de transfert énergétique. Lorsqu'un gradient de température est imposé, les porteurs de charge — électrons dans les matériaux de type n et trous dans ceux de type p — se déplacent de la zone chaude vers la zone froide. Ce mouvement crée une accumulation de charges aux extrémités du module, générant une différence de potentiel électrostatique qui se compense avec le potentiel chimique induit par la diffusion des porteurs. Ce mécanisme permet ainsi la conversion efficace de la chaleur en électricité.

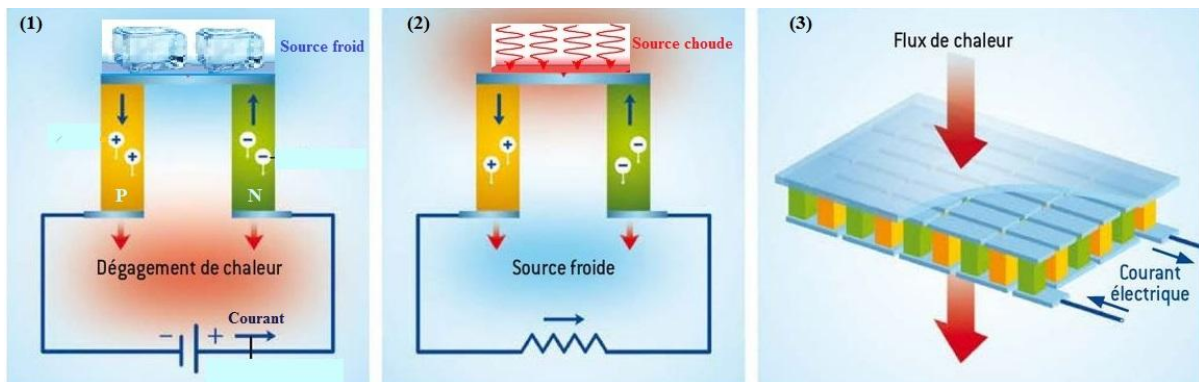


Figure IV.12 : Thermocouples exploitant (1) l'effet Seebeck pour la production d'électricité, (2) l'effet Peltier pour la réfrigération, et (3) le schéma d'un module thermoélectrique typique.

IV.3.5 Rendement et facteur de mérite des matériaux thermoélectrique

L'évaluation des matériaux thermoélectriques repose principalement sur leur capacité à convertir efficacement l'énergie thermique en énergie électrique, ou inversement à générer un gradient thermique sous l'effet d'un courant électrique. Cette aptitude se mesure à travers le rendement de conversion énergétique, qui indique la proportion d'énergie utile obtenue par rapport à l'énergie totale fournie au système. Lorsqu'il s'agit de production d'électricité, le rendement, noté η , est défini comme le rapport entre la puissance électrique produite et la quantité de chaleur captée depuis la source chaude. En revanche, dans le cas des systèmes de refroidissement thermoélectriques (TEC), la performance est caractérisée par le coefficient de

performance (C.O.P.), correspondant au rapport entre la chaleur évacuée du côté froid et l'énergie électrique consommée pour assurer ce transfert thermique. Un générateur thermoélectrique standard, constitué de deux éléments thermoélectriques (voir figure IV.12- (1)), comprend une résistance électrique R connectée à la charge entre les extrémités froides des semi-conducteurs de type n et p. Il est important de noter qu'un conducteur additionnel peut être inséré dans le circuit sans affecter les propriétés thermoélectriques du système, à condition que les points de contact soient maintenus à température constante. Cette caractéristique permet d'optimiser les performances du dispositif tout en assurant une stabilité thermique et électrique. Pour un thermocouple donné, l'analyse du rendement de conversion [28] montre que l'efficacité maximale est déterminée selon la relation suivante :

$$\eta_{max} = \frac{(T_C - T_F)}{T_C} \frac{(1 + ZT)^{1/2} - 1}{(T_F/T_C) + (1 + ZT)^{1/2}} \quad (IV.16)$$

Où :

- $T = \frac{(T_C - T_F)}{2}$: est la température moyenne de fonctionnement ;
- $\frac{(T_C - T_F)}{T_C}$: est le rendement idéal ;
- Z : est le facteur de mérite du thermocouple, est donnée par [29] :

$$Z = \frac{(S_P - S_N)^2}{((k_P \rho_P)^{1/2} + (k_N \rho_N)^{1/2})^2} \quad (IV.17)$$

- ρ : représente la résistivité électrique du matériau (P ou N).
- k : est la conductivité thermique.

Les performances des systèmes thermoélectriques sont intrinsèquement limitées par les principes de la thermodynamique, et leur efficacité ne peut excéder celle d'une machine idéale, telle que la machine de Carnot. Le rendement de conversion maximal (η_{max}) ainsi que le coefficient de performance maximal (C.O.P._{max}) dépendent principalement de l'écart de température entre les deux extrémités du dispositif et du facteur de mérite thermoélectrique global, noté Z_{PN} . Une augmentation de ce facteur se traduit par une amélioration significative de l'efficacité du système, qu'il soit utilisé pour la production d'énergie ou pour le refroidissement. Pour évaluer précisément les performances d'un matériau thermoélectrique, il est essentiel de considérer son facteur de mérite intrinsèque. Ce dernier, indépendant de la configuration du module, permet d'apprécier la capacité d'un matériau à assurer une conversion énergétique optimale [30]:

$$Z = \frac{S^2\sigma}{k} = \frac{PF}{k} \quad (IV.18)$$

Le paramètre $PF = S^2\sigma$, désigné sous le nom de facteur de puissance, quantifie la puissance utile qu'un matériau peut fournir lors de la génération d'un courant électrique. Pour évaluer l'efficacité thermoélectrique globale, on utilise également le facteur de mérite Z , qui dépend de la température. Il est communément exprimé sous la forme adimensionnelle ZT , définie selon la relation suivante :

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

Ici :

- σ : est la résistivité électrique ($\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$).
- κ : est la conductivité thermique ($W \cdot m^{-1} \cdot K$).
- S : est le coefficient de Seebeck ($V \cdot K^{-1}$).
- T : est la température absolue (K).

IV.3.6 Performances des matériaux thermoélectriques

L'efficacité des matériaux thermoélectriques repose sur plusieurs paramètres fondamentaux, notamment le coefficient de Seebeck (S), la conductivité électrique (σ) et la conductivité thermique (κ). Cette dernière se compose de deux contributions distinctes : la conductivité thermique du réseau cristallin (κ_{lat}) et la conductivité thermique électronique (κ_{el}). Ces paramètres sont interconnectés par le facteur de mérite ZT [31, 32], qui constitue un indicateur clé pour évaluer la performance d'un matériau thermoélectrique.

◆ Conductivité électrique et mobilité des porteurs

La conductivité électrique (σ) caractérise l'aptitude d'un matériau à conduire le courant électrique lorsqu'il est soumis à un champ électrique. Elle est fonction de la densité des porteurs de charge (n) ainsi que de leur mobilité (μ), selon la relation suivante [30] :

$$\sigma = ne\mu \quad (IV.20)$$

◆ Coefficient de Seebeck et conversion thermoélectrique

Le coefficient de Seebeck (S) quantifie la force électromotrice générée par une différence de température appliquée à un matériau. Autrement dit, il caractérise la capacité d'un matériau à convertir un gradient thermique en tension électrique.

Pour les métaux ainsi que pour les semi-conducteurs en régime dégénéré, le coefficient Seebeck (S) peut être exprimé à l'aide de la relation suivante :

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m_{DOS}^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (IV. 21)$$

Ici :

h est la constante de Planck, k_B est la constante de Boltzmann, n est la concentration des porteurs et m_{DOS}^* est la masse effective de la densité d'états.

Un matériau possédant un coefficient de Seebeck élevé doit contenir un seul type de porteurs de charge (soit de type n, soit de type p). Un grand S est favorisé par une densité d'états élevée, ce qui implique une masse effective importante des porteurs et des bandes d'énergie relativement étroites. En revanche, une conductivité électrique élevée (σ) nécessite des masses effectives légères, correspondant à des bandes d'énergie dispersives.

◆ Conductivité thermique et optimisation des performances

La conductivité thermique (κ) traduit la capacité d'un matériau à transmettre la chaleur sans déplacement macroscopique de matière [30]. Elle résulte de deux mécanismes principaux :

- 1- La conduction thermique électronique (κ_{el}), assurée par les électrons et les trous.
- 2- La conduction thermique du réseau (κ_{lat}), due aux phonons.

D'après la loi de Wiedemann-Franz, il existe une relation entre la conductivité thermique électronique et la conductivité électrique, exprimée par [30] :

$$\kappa_{el} = L\sigma T = Lne\mu T = Lne \frac{\tau}{m^*} T \quad (IV. 22)$$

Où :

- L est le facteur de Lorenz, $2.4 \times 10^{-8} \text{ J}^2 \text{ K}^{-2} \text{ C}^{-2}$ pour les électrons libres.
- n est la concentration de porteurs de charge.
- e est la charge de l'électron.
- τ est le temps de relaxation des porteurs de charge.
- m^* est la masse effective du porteur de charge.
- μ est la mobilité électrique des porteurs de charge.
- T est la température absolue.

La conductivité thermique du réseau cristallin (κ_{lat}) peut être obtenue expérimentalement en soustrayant κ_{el} de la conductivité thermique totale κ .

Pour améliorer l'efficacité des matériaux thermoélectriques, il est crucial de maximiser simultanément le coefficient de Seebeck (S) et la conductivité électrique (σ), tout en minimisant la conductivité thermique (κ). La figure IV.13 illustre l'équilibre à atteindre entre un pouvoir thermoélectrique élevé et une grande conductivité électrique pour optimiser le facteur de mérite ZT des matériaux thermoélectriques potentiels.

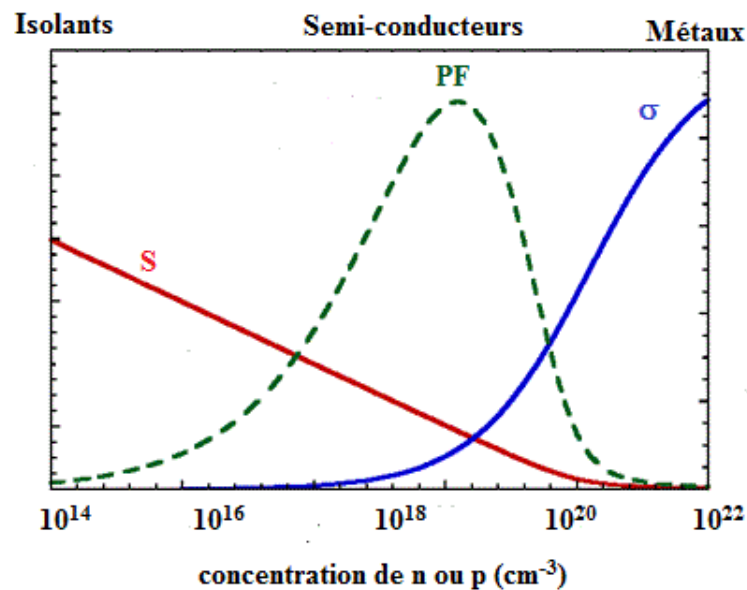


Figure IV.13 : Evolution de la valeur du facteur de mérite ZT et des différentes propriétés électriques et thermiques en fonction de la concentration en porteurs de charge.

Toutefois, l'optimisation simultanée des propriétés thermoélectriques demeure un défi en raison de leur forte interdépendance. Par exemple, d'après la loi de Wiedemann-Franz, une amélioration de la conductivité électrique s'accompagne généralement d'une augmentation de la conductivité thermique électronique, ce qui peut compromettre les performances globales du matériau. Cette corrélation intrinsèque représente un obstacle majeur à la mise au point de matériaux thermoélectriques à haut rendement.

Les matériaux présentant un facteur de mérite élevé (ZT) sont particulièrement recherchés pour leur capacité à convertir efficacement l'énergie thermique en électricité. Ils trouvent des applications prometteuses dans la récupération de chaleur résiduelle, notamment dans les moteurs thermiques, ainsi que dans les systèmes de refroidissement exploitant des matériaux solides, offrant ainsi des alternatives durables et énergétiquement efficaces aux technologies conventionnelles.

IV.3.7 Matériaux thermoélectriques (du traditionnel au nouveau)

Historiquement, les matériaux thermoélectriques ont été largement dominés par des composés conventionnels tels que le tellure de bismuth (Bi_2Te_3), le sélénure de plomb ($PbSe$) et les alliages silicium-germanium ($SiGe$). Ces matériaux ont démontré une efficacité notable dans la conversion de la chaleur résiduelle en énergie électrique, en particulier dans les systèmes de récupération énergétique des moteurs thermiques et les dispositifs de réfrigération à semi-conducteurs. Cependant, leur facteur de mérite (ZT), indicateur clé de leur performance, demeure limité en raison des compromis inhérents entre la conductivité électrique et thermique. En effet, une augmentation de la conductivité électrique s'accompagne généralement d'une hausse de la conductivité thermique électronique, ce qui réduit l'efficacité globale du matériau. Grâce aux progrès en science des matériaux, de nouvelles classes de matériaux thermoélectriques a émergé, offrant des perspectives prometteuses pour améliorer les performances de conversion énergétique. Parmi ces candidats figurent les doubles skutterudites [33], les clathrates [34], les composés Heusler et leurs alliages [35], ainsi que les phases Zintl [36]. Ces structures cristallines présentent des propriétés physiques et électroniques optimisées, permettant un meilleur contrôle des interactions entre transport de charge et transfert thermique. L'exploration de ces matériaux innovants un levier prometteur pour le développement de technologies thermoélectriques avancées, avec des perspectives d'application variées, allant de la valorisation énergétique à la conception de systèmes de refroidissement à haut rendement [37].

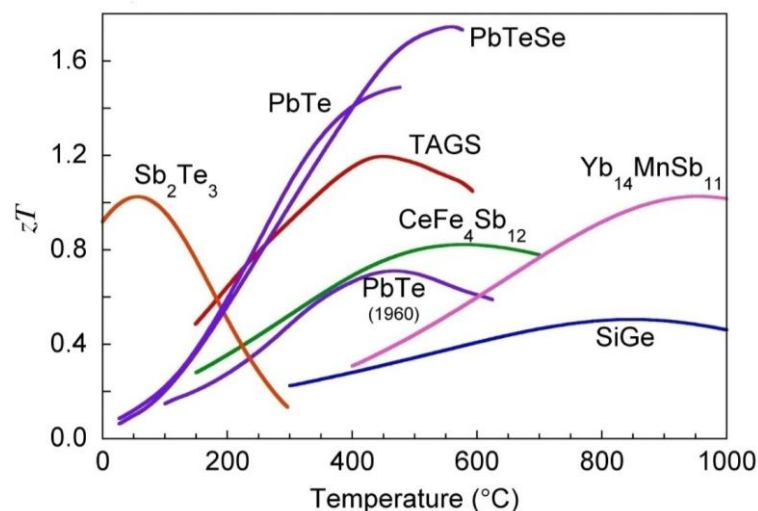


Figure IV.14 : Facteur de mérite en fonction de la température pour un certain nombre de matériaux de type p [38].

IV.3.8 Effet de concentration sur les propriétés de transport du composé $K_2BaCdSb_2$

Afin d'étudier les propriétés de transport du composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$, nous avons effectué des calculs sur plusieurs paramètres de transport fondamentaux. Parmi ces paramètres figurent le coefficient de Seebeck (S , en $\mu V/K$), la conductivité électrique normalisée par le temps de relaxation (σ/τ , en $\Omega^{-1}.m^{-1}.s^{-1}$), la conductivité thermique électronique normalisée par le temps de relaxation (κ_{el}/τ , en $W.m^{-1}.K^{-1}.s^{-1}$), le facteur de puissance (PF, en $W.m^{-1}.K^{-2}.s^{-1}$), et le facteur de mérite (ZT, adimensionnel). Les calculs ont été réalisés à une température fixe de 500 K, avec une concentration de porteurs de type p et de type n variant entre 1.0×10^{18} et $3.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, le long des axes Ox, Oy, et Oz. La variation de ces paramètres est représentée dans les figures IV.15 à IV.18.

D'après la Fig. IV.15 (a et b), on observe que la conductivité électrique (σ) du composé $K_2BaCdSb_2$ augmente avec l'augmentation de la concentration de porteurs de charge à la fois pour les dopés p et n. De manière significative, les valeurs mesurées de σ/τ pour les électrons sont supérieures à celles des trous. De plus, les valeurs de conductivité électrique le long de l'axe Ox dépassent celles le long des axes Oy et Oz.

La conductivité thermique électronique (κ_{el}/τ) est représentée sur la Fig. IV.15(c et d). Elle démontre un modèle parallèle à la conductivité électrique en raison de l'interconnexion entre la conductivité électrique et thermique telle que décrite par l'équation de Wiedemann-Franz : $\kappa_{el}/\tau = L\sigma T$, où $L = 2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2 / \text{K}^2$ représente le nombre de Lorentz.

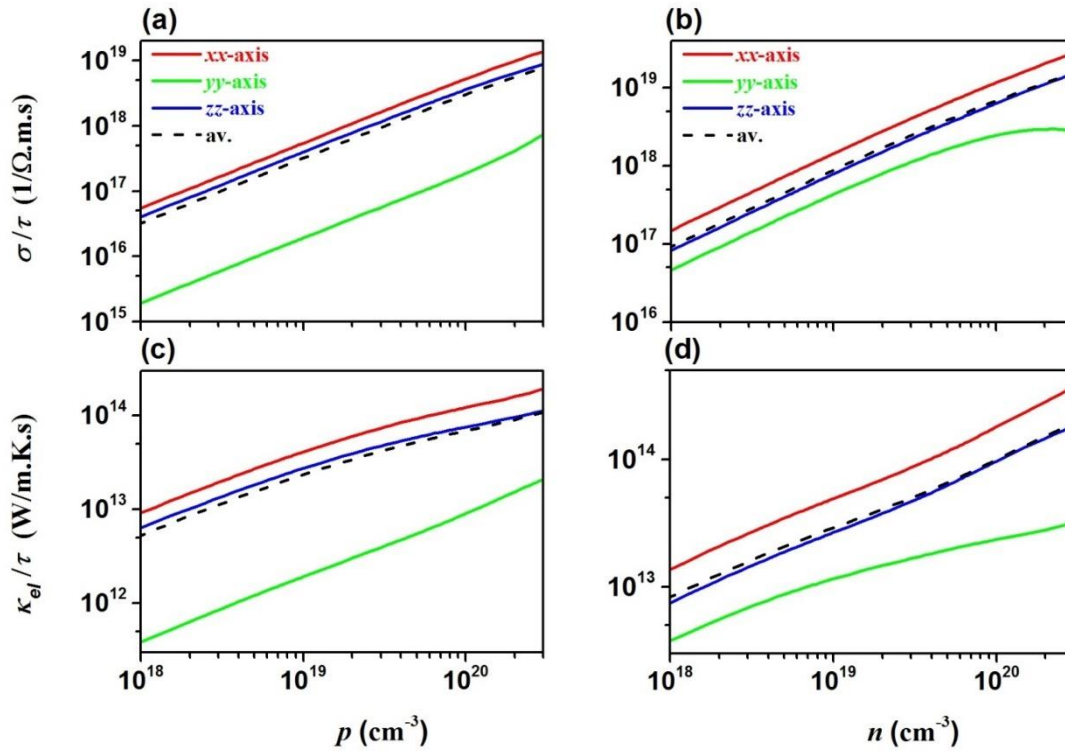


Figure IV.15 : Effet de la concentration sur la conductivité électrique (σ/τ) (panneaux a et b) et de la conductivité thermique électronique (κ_{el}/τ) (panneaux c et d), le long des axes Ox, Oy et Oz pour du composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$ à $T = 500$ K.

La Fig. IV.16 (a, b) montre que le coefficient Seebeck (S) du composé $K_2BaCdSb_2$ dopé n et du composé $K_2BaCdSb_2$ dopé p diminue avec l'augmentation des concentrations de porteurs. Cette observation correspond au comportement typique observé dans les matériaux thermoélectriques. De plus, il convient de noter que dans la Fig. IV.16(b), le S du composé $K_2BaCdSb_2$ dopé n le long de l'axe Oy est plus élevé que celui le long des axes Ox et Oz, ce qui correspond aux masses effectives calculées des électrons au minimum de la bande de conduction. Contrairement au coefficient Seebeck pour le dopage p illustré dans la Fig IV.16 (a), le coefficient Seebeck le long de l'axe Oy est plus élevé que celui le long de l'axe Ox pour le dopage p du composé $K_2BaCdSb_2$. Cela contredit les masses effectives calculées des trous (Figure IV.5). Cette disparité pourrait être associée à la dégénérescence des bandes le long de l'axe Ox au maximum de la bande de valence. De plus, il a été démontré que le coefficient Seebeck du composé $K_2BaCdSb_2$ dopé n est inférieur à celui du composé $K_2BaCdSb_2$ dopé p. Cette observation est cohérente avec les masses effectives des électrons et des trous prédites. Ces résultats indiquent que le composé $K_2BaCdSb_2$ dopé p est plus avantageux en termes d'amélioration de l'efficacité thermoélectrique que le composé $K_2BaCdSb_2$ dopé n.

En règle générale, la plupart des composés de type Zintl présentent un comportement de type p. Le composé $K_2BaCdSb_2$ dopé p a un coefficient Seebeck d'une valeur significative de $580 \mu V/K$, indiquant son potentiel en tant que choix approprié pour les applications thermoélectriques. Cette valeur de coefficient Seebeck est comparable à celle des autres composés de type Zintl. Par exemple, la valeur du coefficient Seebeck est de $180 \mu V/K$ pour $Yb_{14}MnSb_{11}$ [39], $470 \mu V/K$ pour Sr_3AlSb_3 [40] et $560 \mu V/K$ pour Ba_3SnTe_5 [41].

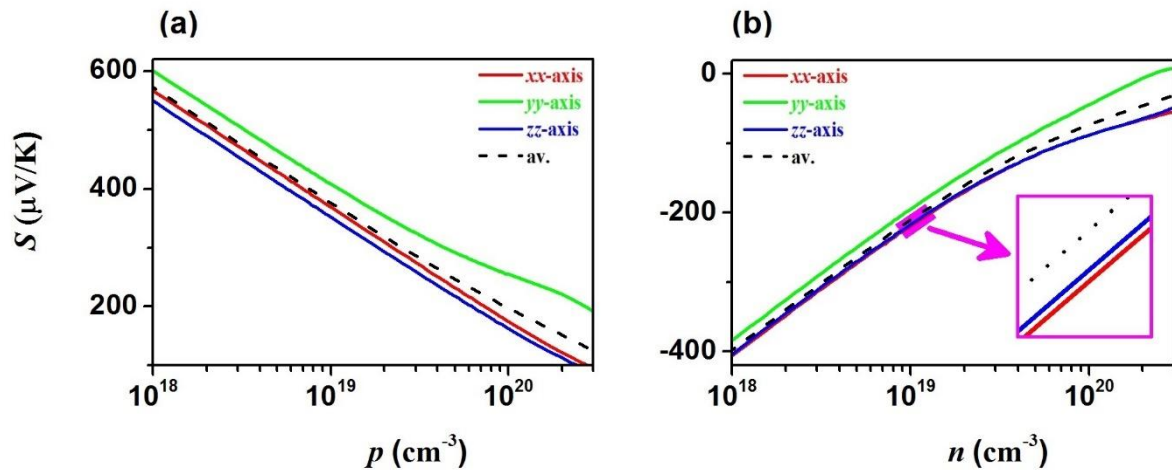


Figure IV.16 : Effet de la concentration de porteurs de charge sur le coefficient de Seebeck (S) (panneaux a et b) le long des axes Ox , Oy et Oz pour le composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$ dopé p et n à $T = 500 K$.

La Fig. IV.17 (a, b) illustre les variations de PF pour les deux types de concentrations de porteurs de charge le long des axes Ox , Oy et Oz pour le composé $K_2BaCdSb_2$. La corrélation entre la valeur de PF et la concentration de porteurs de charge est évidente : lorsque les concentrations de trous et d'électrons dans le composé $K_2BaCdSb_2$ augmentent, la valeur de PF augmente également jusqu'à atteindre son pic, après quoi elle commence à diminuer. De manière significative, les valeurs du facteur de puissance sont plus élevées le long de l'axe Ox que le long des axes Oy et Oz pour les deux types de dopage, ce qui suggère une anisotropie notable de cette caractéristique.

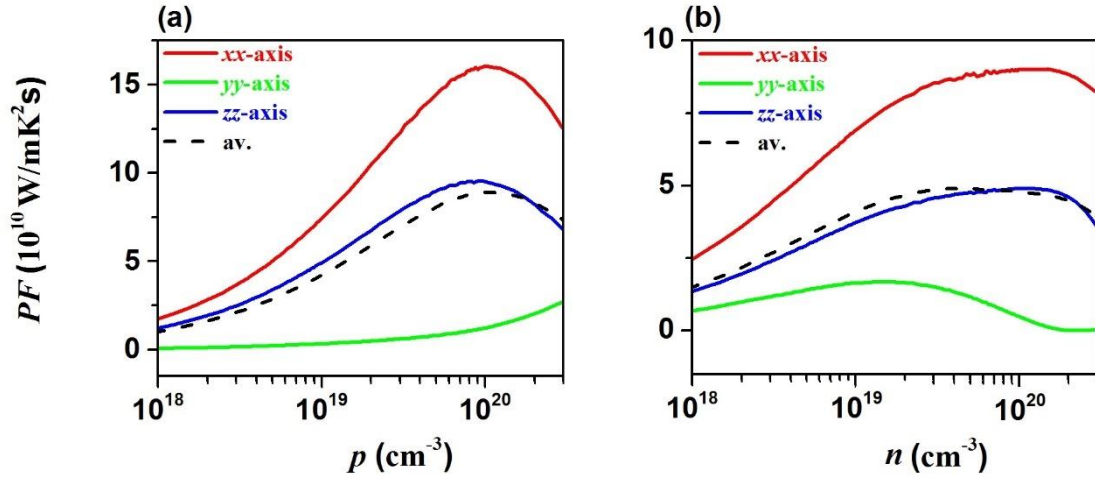


Figure IV.17 : Effet de la concentration sur le facteur de puissance (PF) (panneaux a et b) le long des axes Ox, Oy et Oz pour le composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$ dopé p et n à $T = 500\text{K}$.

La Fig. IV.18 (a, b) affiche les valeurs calculées du facteur de mérite électronique (ZT_{el}) à 500 K pour différentes concentrations de trous et d'électrons le long des axes Ox, Oy et Oz. Il convient de mentionner que la valeur la plus élevée de ZT_{el} est observée dans le système dopé p. À une concentration de $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, la valeur de ZT_{el} est de 0,95 pour le $K_2BaCdSb_2$ dopé p et de 0.90 pour le composé $K_2BaCdSb_2$ dopé n.

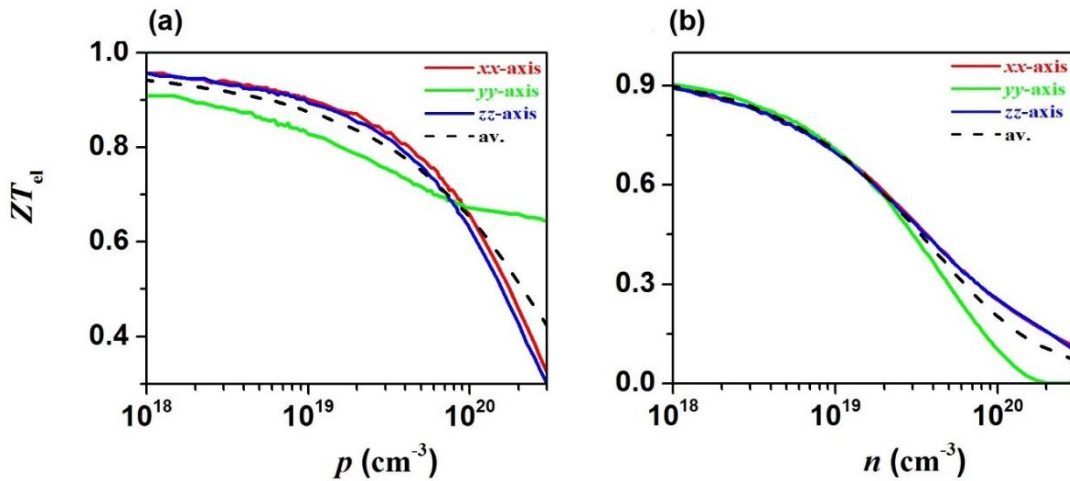


Figure IV.18 : Effet de la concentration sur le facteur de mérite électronique (ZT_{el}) (panneaux a et b) le long des axes Ox, Oy et Oz pour le composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$ dopé p et n à $T = 500\text{K}$.

La valeur moyenne de la conductivité électrique ($(\sigma/\tau)_{av}$, en $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), de la conductivité thermique ($(\kappa_{el}/\tau)_{av}$, en $\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), du coefficient Seebeck (S_{av} , en $\mu\text{V/K}$) et du facteur de puissance (PF_{av} , en $10^{10} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), ainsi que la valeur maximale du facteur de

mérite ZT_{av}^{max} à 500 K pour le composé $K_2BaCdSb_2$ dopé n et dopé p avec une concentration de porteurs de charge de $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ sont rassemblés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3: Les valeurs moyennes de la conductivité électrique ($(\sigma/\tau)_{av}$, en $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), de la conductivité thermique ($(\kappa_{el}/\tau)_{av}$, en $\text{W} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), du coefficient Seebeck (S_{av} , en $\mu\text{V}/\text{K}$) et du facteur de puissance (PF_{av} , en $10^{10} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), ainsi que la valeur maximale du facteur de mérite ZT_{av}^{max} à 500 K pour le composé $K_2BaCdSb_2$ dopé n et dopé p avec une concentration de porteurs de charge de $1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

	$(\sigma/\tau)_{av}$	$(\kappa_{el}/\tau)_{av}$	S_{av}	PF_{av}	ZT_{av}^{max}
p-type	5.0×10^{17}	7.0×10^{13}	580	1.25	0.95
n-type	9.0×10^{17}	9.0×10^{13}	400	1.75	0.90

Références

- [1] W. Kohn, L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.*, 140(4A),1133-1138 (1965).
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G.K. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, wien2k, an augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 60 (1) (2001).
- [3] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, Improving the modified Becke-Johnson exchange potential, *Phys. Rev. B*, 85 (15), 155109 (2012).
- [4] F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.*, 102 (22), 226401(2009).
- [5] G. K. Madsen, D.J. Singh, BoltzTraP A code for calculating band-structure dependent quantities, *Comput. Phys. Commun.*, 175 (1) 67–71 (2006).
- [6] S. L. Altmann, *Band Theory of Solids - An Intro. From the Point of View of Symmetry*, Oxford University Press Inc., New York (USA), (1991).
- [7] J. Singleton, *Band Theory and Electronic Properties of Solids*, Oxford University Press Inc., New York (USA), (2),238 (2001).
- [8] M. Labidi, Etude des propriétés structurales, électroniques des quaternaires, thèses de Doctorat, Université Badji Mokhtar, (2011).
- [9] Y. Yang, X. Fan, C. Liu, R. Ran, First principles study of structural and electronic properties of cubic phase of ZrO_2 and HfO_2 , *Phys B. Condens. Matter.*, 2014.
- [10] R. S. Mulliken, Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions, *I. J. Chem. Phys.*, 23(10), 1833-1840 (1955).
- [11] S. JIFENG, First-Principles Calculations of Novel Materials, PHD thesis, FLORIDA STATE Univ. Coll. Eng. USA, 2015.
- [12] P.S. Kireev, *Semiconductor Physics*, Vysshaya Shkola, Moscow, (1975).
- [13] C.S. Wang, W.E. Pickett, Density-functional theory of excitation spectra of semiconductors: application to Si, *Phys. Rev. Lett.*, 51 (7), 597 (1983).
- [14] S.Z. Karazhanov, P. Ravindran, H. Fjellvåg, B.G. Svensson, Electronic structure and optical properties of $ZnSiO_3$ and Zn_2SiO_4 , *J. Appl. Phys.*, 106 (12) (2009).
- [15] N. Guechi, A. Bouhemadou, S. Bin-Omran, A. Bourzami, L. Louail, Elastic, optoelectronic and thermoelectric properties of the lead-free halide semiconductors Cs_2AgBiX_6 ($X= Cl, Br$): ab initio investigation, *J. Electron. Mater.*, 47, 1533–1545 (2018).
- [16] R. Chami, A. Lekdadri, M. Chafi, L.H. Omari, E.K. Hlil, Sn-alloying of $BaZrS_3$ chalcogenide perovskite as eco-friendly material for photovoltaics: first principal insight, *Solid State Commun.*, 369, 115212 (2023).

- [17] S. Azam, A.H. Reshak, Theoretical study of the new Zintl phases compounds K_2ACdSb_2 ($A = (Sr, Ba)$), *Phys. B Condens. Matter*, 464, 9–16 (2015).
- [18] F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.*, 102(22), 226401 (2009).
- [19] R.F.W. Bader, T.T. Nguyen-Dang, Y. Tal, A topological theory of molecular structure, *Rep. Prog. Phys.*, 44 (8), 893 (1981).
- [20] C.F. Matta, R.J. Boyd, An introduction to the quantum theory of atoms in molecules. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules: from Solid State to DNA and Drug Design*, 2007.
- [21] A. Otero-de-la-Roza, E.R. Johnson, V. Luaña, Critic2: a program for real-space analysis of quantum chemical interactions in solids, *Comput. Phys. Commun.*, 185 (3), 1007–1018 (2014).
- [22] P.S. Kireev, *Physics of semiconductor*, Vysshaya Shkola, Moscow, 548, (1975).
- [23] T. J. Seebeck, Magnetische polarisation der metalle und erze durch temperatur-differenz, *Ann. Phys.* 82, 133 (1826).
- [24] V. Stupel'man, G. Filaretov, *semiconductor devices*, Mir publishers Moscow, (1976).
- [25] J.C. A. Peltier, *Annales de Chimie et de Physique*. 56, 371 (1834).
- [26] D. M. Rowe, Ed., *CRC Handbook of Thermoelectrics*, Boca Raton, Florida: CRC Press, (1995).
- [27] W. Thomson, 4. on a mechanical theory of thermo-electric currents, *Proc. R. Soc. Edinb.* 3, 91-98 (1851).
- [28] A. F. Ioffe, *Semiconductor Thermo elements and Thermoelectric Cooling*, London: Info search, (1957).
- [29] Terry M. Tritt (Ed.), *Semiconductors and Semimetals: Recent Trends in Thermoelectric Materials Research I*, Academic Press, San Diego, 69 (2001).
- [30] G. J. Snyder, E. S. Toberer, Complex thermoelectric materials, *Nat. Mater.*, 7(2), 105-114 (2008).
- [31] Y. Pei, A. D. LaLonde, N. A. Heinz, X. Shi, S. Iwanaga, H. Wang, L. Chen, G. J. Snyder, Stabilizing the optimal carrier concentration for high thermoelectric efficiency, *Adv. Mater.*, 23, 5674-5678 (2011).
- [32] K. Biswas, J. He, I. D. Blum, C. I. Wu, T.P. Hogan, D.N. Seidman, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis, High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures, *Nat.*, 489, 414-418 (2012).

- [33] G. S. Nolas, D. T. Morelli, T. M. Tritt, Skutterudites: A Phonon-Glass-Electron Crystal Approach to Advanced Thermoelectric Energy Conversion Applications, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 29, 89–116 (1999).
- [34] T. Takabatake, K. Suekuni, T. Nakayama, E. Kaneshita, Phonon-glass electroncrystal thermoelectric clathrates: Experiments and theory, *Rev. Mod. Phys.*, 86(2), 669(48), (2014).
- [35] M. K. Yadav, B. Sanyal, First principles study of thermoelectric properties of Libased half-Heusler alloys, *J. Alloys Compd.*, 622, 388–393 (2015).
- [36] X. Zhang, C. Wang, Y. X. Wang, Influence of the elements (Pn = As, Sb, Bi) on the transport properties of p-type Zintl compounds Ba_2ZnPn_2 , *Comput. Mater. Sci.*, 127, 8–14 (2017).
- [37] C. Gayner, K.K. Kar, Recent advances in thermoelectric materials, *Prog. Mater. Sci.*, 83, 330–382 (2016).
- [38] S. M. Kauzlarich, S. R. Brown and G. J. Snyder, Zintl phases for thermoelectric devices, *Dalton Trans.*, 2099–2107 (2007).
- [39] S.R. Brown, S.M. Kauzlarich, F. Gascoin, G.J. Snyder, $Yb_{14}MnSb_{11}$: new high efficiency thermoelectric material for power generation, *Chem. Mater.* 18 (7), 1873–1877 (2006).
- [40] S.M. Kauzlarich, S.R. Brown, G.J. Snyder, Zintl phases for thermoelectric devices, *Dalton Trans.*, (21), 2099–2107 (2007).
- [41] A. Assoud, S. Derakhshan, N. Soheilnia, H. Kleinke, Electronic structure and physical properties of the semiconducting polytelluride Ba_2SnTe_5 with a unique Te54-unit, *Chem. Mater.*, 16 (21), 4193–4198 (2004).

Conclusion générale

Conclusion Générale

Dans cette thèse, nous menons une étude approfondie des propriétés structurales, élastiques, thermodynamiques, électroniques et thermoélectriques du composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$ en utilisant des calculs ab initio. Deux méthodes principales ont été employées : la méthode des ondes planes pseudo-potentielles (PP-PW), implémentée dans CASTEP, et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW), implémentée dans WIEN2k. Ces calculs ont été effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- i. Structurellement, $K_2BaCdSb_2$ cristallise dans une structure orthorhombique du groupe spatial Pmc21, avec des propriétés d'état fondamental qui sont en excellent accord avec les données de la littérature. Le module de compressibilité (B) obtenu à partir de l'optimisation structurelle est en accord avec les résultats des constantes élastiques et des calculs thermodynamiques, ce qui renforce la fiabilité des méthodes utilisées. De plus, la vérification de l'énergie de cohésion E_{coh} et de l'enthalpie de formation ΔH_f a confirmé la stabilité thermodynamique du composé.
- ii. Concernant les propriétés élastiques, les constantes élastiques monocristallines (C_{ij}), calculées via la méthode contrainte-déformation, confirment la stabilité mécanique du composé étudié. L'anisotropie élastique est marquée, comme l'indique la valeur élevée de C_{11} par rapport à C_{22} et C_{33} , et le module de compressibilité (B) est supérieur au module de cisaillement (G), ce qui suggère une plus grande résistance aux variations de volume qu'aux déformations de forme. Le coefficient de Poisson, estimé à 0,23, indique des liaisons majoritairement covalentes, et le rapport B/G de 1,52 révèle une certaine fragilité du matériau. La faible dureté de $K_2BaCdSb_2$ est confirmée par une dureté Vickers calculée de 4,11 GPa, et sa faible conductivité thermique est reflétée par sa température de Debye de 190 K. L'anisotropie élastique est quantifiée par un indice universel d'anisotropie de 0,16 et des représentations 3D du module de Young et de la compressibilité, révèlent un comportement élastique anisotrope remarquable du matériau étudié.
- iii. En appliquant le modèle quasi-harmonique de Slater-Debye via le code Gibbs2, nous avons exploré les caractéristiques thermodynamiques du composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$ entre 0 et 500 K sous pression nulle. Les résultats indiquent que le module de compressibilité (B) et la température de Debye (θ_D) diminuent avec l'augmentation de la température. À basse température, la capacité thermique à volume constant (C_V) augmente rapidement avec l'élévation de la température, et atteint progressivement la limite de Dulong-Petit ($C_V \approx 3nR$) à haute température.

Conclusion Générale

- iv. Pour calculer la structure de bande du composé de type Zintl $K_2BaCdSb_2$, le potentiel d'échange-corrélation a été modélisé à l'aide des fonctionnelles GGA-PBEsol et TB-mBJ. Les propriétés électroniques ont été évaluées à la fois par des calculs relativistes scalaires (sans SOC) et par des calculs entièrement relativistes (avec SOC). Les résultats obtenus révèlent les points suivants :
- ✓ Le matériau étudié est identifié comme un semi-conducteur avec une bande interdite indirecte de type Y- Γ dans les calculs sans SOC. En revanche, il présente une bande interdite directe de type Γ - Γ dans les calculs avec SOC.
 - ✓ Les profils de structure de bande obtenus avec les fonctionnelles GGA-PBEsol et TB-mBJ sont qualitativement similaires, bien qu'il existe une différence quantitative marquée dans les valeurs de la bande interdite. La méthode TB-mBJ produit une bande interdite environ 85 % plus large que celle prédite par GGA-PBEsol.
 - ✓ L'inclusion du SOC diminue la bande interdite : Une réduction de 44 % est observée avec la fonctionnelle GGA-PBEsol, tandis qu'une diminution de 4 % est notée avec la fonctionnelle TB-mBJ. Ces résultats soulignent l'importance de l'utilisation de fonctionnelles d'échange-corrélation plus précises, telles que TB-mBJ, pour des prédictions plus fiables des bandes interdites, notamment dans les matériaux où les interactions spin-orbite jouent un rôle significatif.
 - ✓ L'analyse complète de la densité totale et partielle des états révèle une bande de conduction principalement composée d'états (K1, K2)- d , d'états Ba- d et d'une contribution mineure des états Cd- s . Inversement, la bande de valence supérieure est principalement formée d'états Cd- s et (Sb1, Sb2)- p , avec une contribution notable des états Cd- p .
 - ✓ La cartographie de la densité de charge permet de clarifier davantage la nature de la liaison au sein du matériau, indiquant des liaisons covalentes entre les atomes Cd et Sb au sein du polyanion $[CdSb_2]^{4-}$ et des liaisons ioniques entre les atomes K/Ba et le polyanion $[CdSb_2]^{4-}$.
- v. Les masses effectives prédites des porteurs de charge démontrent une dépendance significative de l'orientation cristallographique, suggérant une forte anisotropie.
- vi. À l'aide du code BoltzTraP2 qui basé sur la théorie du transport de Boltzmann, nous avons étudié l'évolution des paramètres thermoélectriques (i.e. coefficient de Seebeck, conductivité électrique et thermique) en fonction de la concentration en trous et en électrons à une température constante de 500 K pour les trois axes principales (ox, oy et oz). Les conclusions importantes sont les suivantes :

Conclusion Générale

- ✓ La conductivités électrique et thermique augmentent fortement avec l'augmentation de la concentration de porteurs de charge.
- ✓ Le coefficient Seebeck (S) diminue avec l'augmentation de la concentration de porteurs de charge, le composé $K_2BaCdSb_2$ dopés p présentant des valeurs S plus élevées que ceux dopés n.
- ✓ Le facteur de mérite électronique maximal (ZT_{el}) est de 0,95 pour le composé $K_2BaCdSb_2$ dopé p et de 0,90 pour le composé $K_2BaCdSb_2$ dopé n pour une concentration de porteurs de charge de $1,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Ce qui indique que le composé $K_2BaCdSb_2$ de type p démontre des performances thermoélectriques supérieures par rapport à son homologue dopé n.
- ✓ Les paramètres thermoélectriques examinés représentent une anisotropie notable selon les trois axes cristallographiques.
- ✓ L'évaluation de la conductivité thermique minimale du réseau (k_{min}) à l'aide du modèle de Cahill a été donné une valeur de $0,37 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Cette valeur est inférieure à celle obtenue avec le modèle de Slack ($k_{lat} = 0,58 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 500 K). Une conductivité thermique de réseau aussi faible suggère que les processus de diffusion de phonons sont fortement limités dans ce matériau, ce qui en fait un candidat prometteur pour les applications thermoélectriques où une faible conductivité thermique est recherchée.

Cette étude ouvre de nouvelles perspectives pour l'exploration des matériaux thermoélectriques innovants basés sur les phases Zintl, offrant des opportunités prometteuses pour développer des dispositifs de conversion d'énergie plus efficaces et contribuant ainsi à relever les défis énergétiques actuels.

ANNEXES

ANNEXE A

Outils et méthodes de calcul

A.1 Introduction

Fin d'évaluer les propriétés physiques du matériau étudié, nous avons mené une série de calculs en exploitant quatre codes de simulation distincts :

- ✓ CASTEP, employé pour prédire les propriétés structurales et élastiques :
- ✓ WIEN2k, utilisé pour l'évaluation des propriétés électroniques.
- ✓ Gibbs, implémente le modèle quasi-harmonique de Slater-Debye afin de déterminer les propriétés thermodynamiques.
- ✓ Boltztrap, dédié à la prédiction des propriétés thermoélectriques.

L'utilisation combinée de ces outils permet une caractérisation approfondie des comportements structurels, électroniques, thermodynamiques et thermoélectriques du matériau, garantissant ainsi une analyse complète et précise.

A.2 Code CASTEP

Le programme CASTEP Développé en 1988 par Payne et al. [1-3], est un logiciel de calcul ab initio largement utilisé, basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [4]. Il permet la modélisation précise d'une large gamme de matériaux, incluant les solides, les interfaces, les surfaces, ainsi que les molécules, liquides et substances amorphes. Intégré à la suite logicielle Materials Studio (MS), commercialisée par Accelrys©, CASTEP exploite la DFT pour résoudre l'équation de Schrödinger.

Ce logiciel repose sur la méthode des ondes planes pseudo-potentielles, où les potentiels ioniques sont remplacés par des potentiels effectifs, n'agissant que sur les électrons de valence. Il utilise une base d'ondes planes et divers types de pseudo-potentiels, notamment les versions normées [5] et ultra-douces [6], afin d'assurer une évaluation précise de l'énergie totale des systèmes étudiés. De plus, il propose plusieurs approximations pour l'énergie d'échange et de corrélation, telles que l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

CASTEP est capable de prédire une large gamme de propriétés des matériaux en fonction de la composition atomique du système étudié. Parmi celles-ci figurent les constantes de réseau, la géométrie moléculaire, les constantes élastiques, la structure de bandes électroniques, la densité d'états, les densités de charge, la dispersion des phonons ainsi que les propriétés optiques. Une illustration d'un calcul CASTEP est présentée dans la figure A.1.

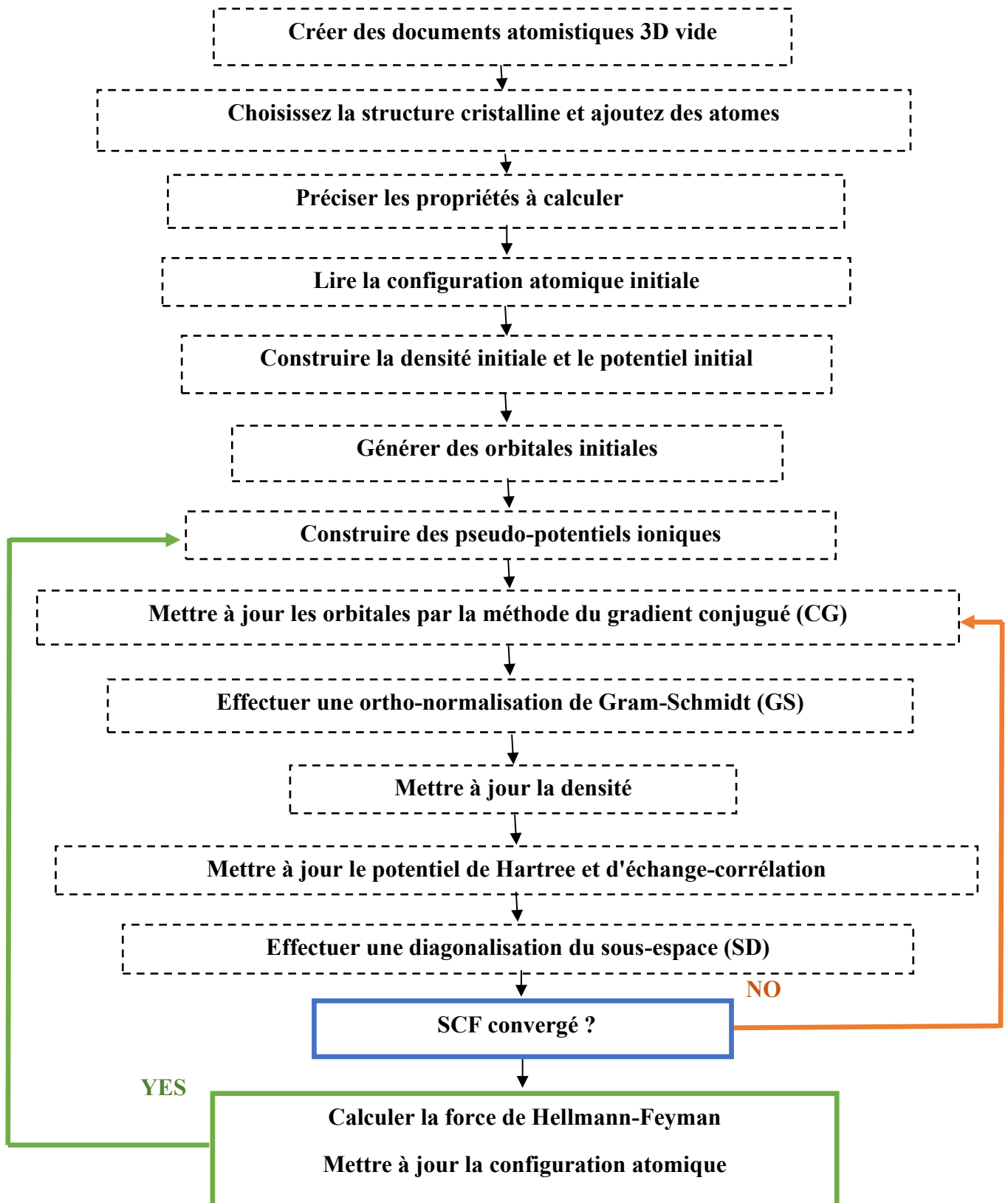


Figure A.1 : Organigramme d'un calcul CASTEP.

A.3 Code WIEN2K

Le programme WIEN2k, développé par P. Blaha et K. Schwarz [7,8] à l'Institut de Chimie des Matériaux de l'université Technique de Vienne en Autriche, est un outil avancé de calcul

ab initio permettant d'évaluer avec précision les propriétés structurales, mécaniques, électroniques, optiques et magnétiques des matériaux cristallins. Il repose sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans sa formulation de Kohn-Sham et utilise la méthode des ondes planes augmentées à potentiel complet linéarisé ((L)APW) avec orbitales locales (lo). Développé en Fortran 90 et fonctionnant sous l'environnement Linux, WIEN2k est structuré en plusieurs modules interconnectés via des scripts C-shell, facilitant ainsi son exécution et son automatisation (voir figure A.2).

A.3.1 Étapes du calcul avec WIEN2k

Le processus de calcul dans WIEN2k se déroule essentiellement en deux étapes principales :

A.3.1.1 L'initialisation

Cette étape génère les fichiers de configuration nécessaires au calcul. Le fichier principal, *case.struct*, contient des informations essentielles sur la structure atomique, notamment les paramètres de réseau, les espèces atomiques, leurs positions et les rayons *muffin-tin*. L'initialisation est réalisée via le script *init_lapw*, qui exécute plusieurs sous-programmes, dont :

- ◆ **NN** : Détermine et compare les distances entre atomes voisins afin d'estimer le rayon des sphères muffin-tin.
- ◆ **SGROUP** : Identifie le groupe d'espace correspondant à la structure cristalline définie dans *case.struct*.
- ◆ **SYMMETRY** : Génère les opérations de symétrie des groupes d'espace et identifie le groupe ponctuel des sites atomiques individuels. Ce programme construit également les harmoniques sphériques du réseau et établit les matrices de rotation locales.
- ◆ **LSTART** : Génère les densités atomiques libres et détermine le traitement des orbitales dans les calculs de structure de bande (distinction entre états de cœur et états de bande, prise en compte éventuelle d'orbitales locales).
 - ◆ **KGEN** : Génère un maillage de points k dans la zone de Brillouin irréductible.
 - ◆ **DSTART** : Produit une densité de charge initiale à partir de la superposition des densités atomiques obtenues avec LSTART.

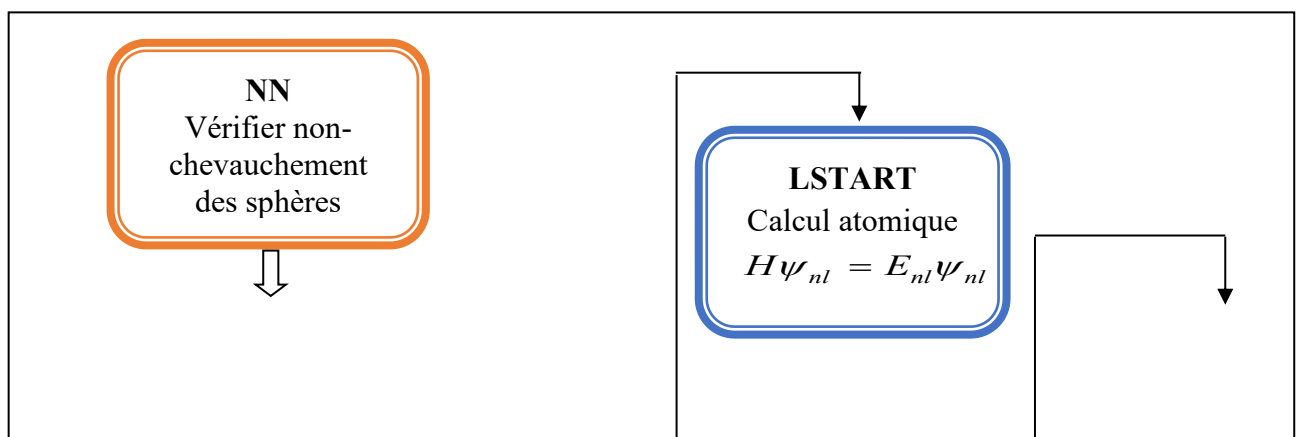
A.3.1.2 Calcul auto-cohérent (SCF) :

Pendant la deuxième étape, l'énergie et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées au cours d'un cycle auto-cohérent (ou self-consistent). Ce processus est lancé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit satisfait. Ce cycle peut être invoqué avec un script *run_lapw* et consiste en étapes suivantes :

- ◆ **LAPW0** : Calcule le potentiel électronique à partir de la densité de charge.
- ◆ **LAPW1** : Détermine les valeurs propres et les vecteurs propres des bandes de valence.
- ◆ **LAPW2** : Évalue la densité électronique de valence à partir des vecteurs propres obtenus.
- ◆ **LCORE** : Calcule les états électroniques de cœur et leur densité.
- ◆ **MIXER** : Combine la densité de charge obtenue avec celle de l'itération précédente pour générer une nouvelle approximation.

Ce processus est répété jusqu'à ce que la convergence soit atteinte selon les critères définis.

L'organigramme détaillant le déroulement d'un calcul WIEN2k est présenté à la figure A.2.



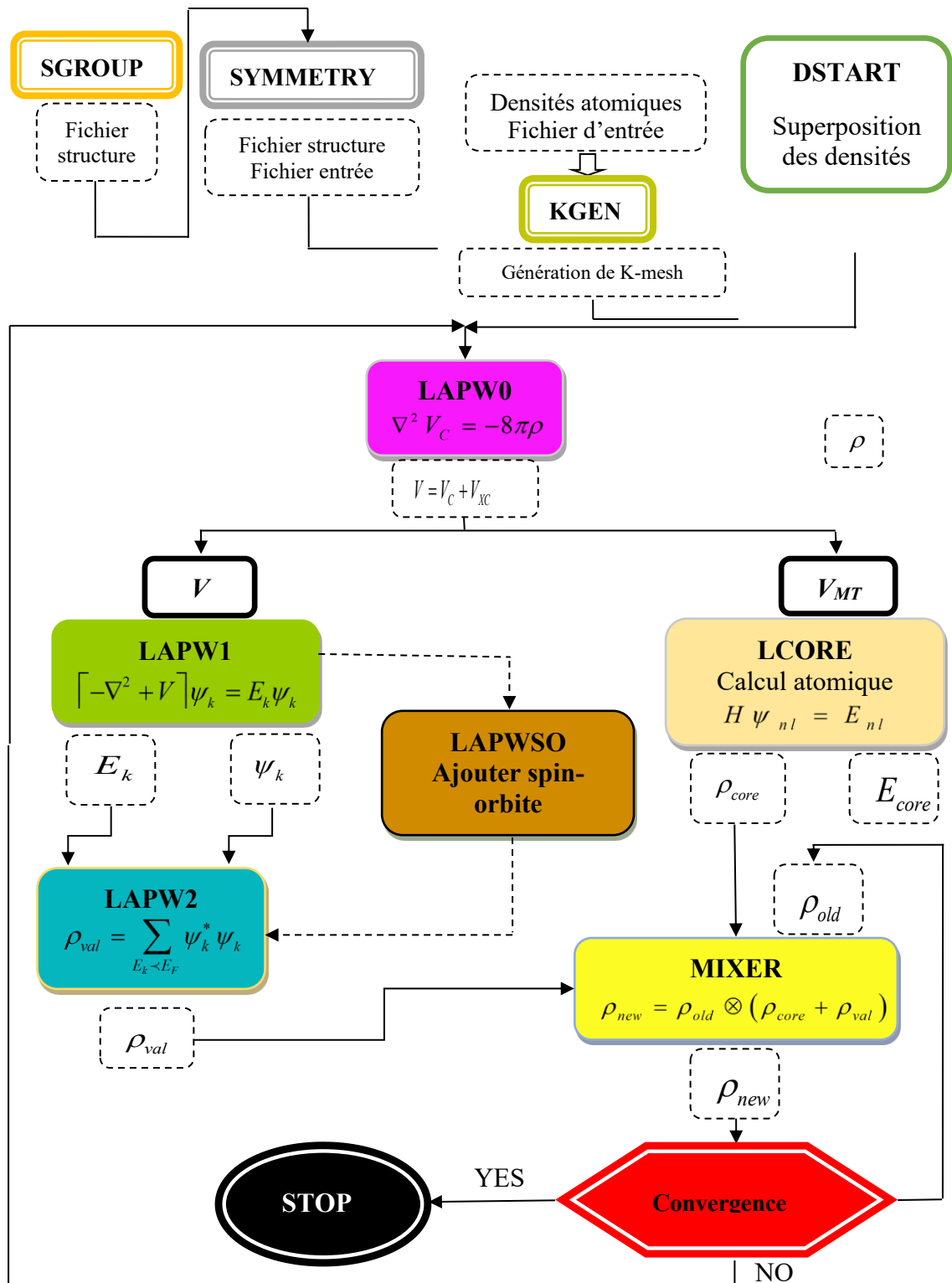


Figure A.2 : Organigramme d'un calcul WIEN2K.

A.4 Code Gibbs2

L'analyse des propriétés thermodynamiques des solides est essentielle pour comprendre leurs comportements et caractéristiques fondamentales sous diverses conditions expérimentales et environnementales. La thermodynamique fournit un cadre conceptuel permettant d'étudier

les interactions entre la chaleur, l'énergie et le travail au sein des systèmes solides. Son application aux matériaux solides permet d'examiner leur stabilité, leurs transitions de phase ainsi que leurs propriétés fonctionnelles en fonction de paramètres externes tels que la température et la pression.

Gibbs2 est un programme dédié à l'évaluation des propriétés thermodynamiques des phases solides en fonction de la température et de la pression, sur la base de calculs ab initio. Il repose sur le modèle quasi-harmonique de Debye, un cadre théorique permettant d'estimer les contributions vibratoires aux grandeurs thermodynamiques des matériaux cristallins. Son fonctionnement peut être synthétisé comme suit :

- ✓ **Paramètres d'entrée** (le case.ing) : L'utilisateur spécifie les caractéristiques du matériau, notamment sa structure cristalline, les positions atomiques, les paramètres de réseau et les conditions thermodynamiques (température, pression).
- ✓ **Approximation quasi-harmonique** : Le programme considère que les vibrations du réseau cristallin peuvent être assimilées à des oscillations harmoniques autour des positions d'équilibre des atomes, simplifiant ainsi les calculs thermodynamiques.
- ✓ **Modèle Debye** : L'approche de Debye est utilisée pour modéliser les vibrations atomiques dans le réseau cristallin. Ce modèle suppose que les niveaux d'énergie vibratoire sont quantifiés et distribués selon la fréquence de Debye, qui dépend des propriétés élastiques et thermiques du matériau.
- ✓ **Calcul des propriétés thermodynamiques** :

À l'aide du modèle quasi-harmonique de Slater-Debye, Gibbs2 évalue plusieurs grandeurs thermodynamiques, notamment :

- Température de Debye (θ_D en K)
- Volume d'équilibre (V en bohr³)
- Module de compressibilité adiabatique (B_s en GPa)
- Énergie statique (E_{static} en Hy)
- Énergie libre de Gibbs (G en kJ/mol)
- Capacité calorifique à volume constant (C_v en J/mol.K)
- Capacité calorifique à pression constante (C_p en J/mol.K)
- Coefficient de dilatation thermique volumétrique (α en K⁻¹)
- Paramètre de Grüneisen (γ , adimensionnel)
- Contribution vibratoire à l'énergie libre de Helmholtz (F_{vib} en kJ/mol)
- Contribution vibratoire à l'énergie interne (U_{vib} en kJ/mol)

- Contribution vibratoire à l'entropie (S_{vib} en J/mol.K)
- ✓ **Génération des résultats** : À l'issue des calculs, Gibbs2 produit des fichiers de sortie contenant les valeurs des propriétés thermodynamiques, permettant ainsi aux chercheurs d'analyser et d'interpréter l'évolution du comportement du matériau en fonction des conditions externes.

A.4.1 Le modèle quasi-harmonique de Debye

Le modèle quasi-harmonique de Debye constitue un cadre théorique fondamental pour l'analyse des propriétés thermodynamiques des solides. Il combine l'approximation harmonique des vibrations atomiques avec le modèle de Debye, permettant ainsi de modéliser le comportement vibrationnel des réseaux cristallins et d'estimer leurs propriétés thermiques sous différentes conditions expérimentales.

Dans cette approche, les atomes sont supposés osciller harmoniquement autour de leurs positions d'équilibre, simplifiant ainsi la description de la dynamique vibrationnelle des solides. Introduit par Peter Debye, ce modèle considère que ces vibrations sont quantifiées sous forme des phonons, les quels sont distribués en fonction des propriétés élastiques et de la température du matériau. Il permet ainsi d'extraire diverses grandeurs thermodynamiques à partir des courbes énergie-volume $E(V)$ obtenues par des calculs ab initio. La fonction de Gibbs hors équilibre $G^*(V; P; T)$ est exprimée comme suit [9,10] :

$$G^*(x, V; P; T) = E_{sta}(x, V) + PV + F_{vib}^*[x, V; T] \quad (A. 1)$$

Où

- E_{sta} : est l'énergie statique calculée à partir des calculs des premiers principes à 0 K.
- x : est les positions atomiques et les coordonnées internes.
- V : est le volume de la structure cristalline.
- F_{vib} : est l'énergie libre de Helmholtz vibrationnelle hors équilibre.

À une pression (P) et une température (T) données, la configuration d'équilibre du système est obtenue par minimisation de G^* par rapport aux variables restantes :

$$G^*(P, T) = \min_{x, V} G^*[x, V; P; T] \quad (A. 2)$$

Une méthode courante consiste à fixer les variables internes à leurs valeurs minimisant l'énergie statique à un volume donné : $x_{opt}(V)$ de $E_{sta}(V) = \min_x E_{sta}(x; V)$

Dans ce cas, la fonction de Gibbs hors équilibre devient :

$$G^*(x_{opt}, V; P; T) = E_{sta}(x_{opt}, V) + PV + F_{vib}^*[x_{opt}, V; T] \quad (A. 3)$$

La condition d'équilibre mécanique est obtenue en minimisant cette fonction par rapport au volume V :

$$\frac{\partial G^*}{\partial V} = 0 = -p_{sta} + p + p_{th} \quad (A.4)$$

Où :

- $P_{sta} = -\frac{dE_{sta}}{dV}$: est la pression statique.
- $P_{th} = -\frac{F_{vib}}{dV}$: est la pression thermique.
- P : est la pression externe appliquée.

La densité d'états de phonons approximée par le modèle de Debye est construite en traitant tous les phonons comme des ondes stationnaires dans un solide non structuré et s'écrit :

$$g_{Debye}(\omega) = \begin{cases} \frac{9n\omega^2}{\omega_D^3} & \omega < \omega_D \\ 0 & \omega \geq \omega_D \end{cases} \quad (A.5)$$

Où ω_D est la fréquence de Debye, directement liée à la température de Debye θ_D :

$$\theta_D = \frac{\omega_D}{k_B} = \frac{1}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 n}{V} \right)^{\frac{1}{3}} v_0 \quad (A.6)$$

Avec v_0 est la vitesse moyenne du son dans le matériau.

Ce modèle de Debye, lorsqu'il est appliqué dans le cadre des approximations quasi-harmoniques, permet d'exprimer l'énergie libre de Helmholtz sous la forme :

$$F_{vib} = E_{sta} + \frac{9}{8} n k_B \theta_D + 3 n k_B T \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}} \right) - n k_B T D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) \quad (A.7)$$

Ici $D \left(\frac{\theta_D}{T} \right)$ est l'intégrale de Debye :

$$D \left(\frac{\theta_D}{T} \right) = \frac{3T^3}{\theta_D^3} \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{y^3 e^{-y}}{1 - e^{-y}} dy \quad (A.8)$$

Le module de compressibilité isotherme B_T , défini par la relation d'équilibre thermodynamique :

$$B_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = V \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T \quad (A.9)$$

Ainsi, la fonction de Gibbs hors équilibre $G^*(V ; P ; T)$ en fonction de $(V ; P ; T)$ peut être minimisée par rapport au volume V comme :

$$\left(\frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0 \quad (\text{A.10})$$

En solutionnant l'équation (A.10), on peut dériver l'équation d'état thermique (EOS) $V(P, T)$. Ensuite, la capacité thermique à volume constant (C_V), le module de compressibilité adiabatique (B_S) et la dilatation thermique (α) peuvent être calculées comme suit :

$$C_V = 12nkD \left(\frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{9nk_B\theta_D}{T} \frac{1}{e^{\frac{\theta_D}{T}} - 1} \quad (\text{A.11})$$

$$B_S = V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S = B_T (1 + \gamma_{th} \alpha T) \quad (\text{A.12})$$

$$\alpha = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\gamma_{th} C_V}{V B_T} \quad (\text{A.13})$$

Où le paramètre Grüneisen est défini comme :

$$\gamma = -\frac{\partial \ln \theta_D}{\partial \ln V} \quad (\text{A.14})$$

A.4.2 Modèles thermiques

L'effet de la pression est directement pris en compte par l'ajout du terme +PV. Cependant, l'impact de la température nécessite l'introduction d'un modèle thermique permettant d'évaluer la contribution des vibrations du réseau cristallin à l'énergie libre. Généralement, ces contributions sont dominées par l'énergie libre vibrationnelle, ce qui en fait l'élément central des calculs thermodynamiques effectués par Gibbs2. Différents modèles thermiques, de complexité croissante, sont implémentés pour prendre en compte ces effets [9,10] :

- ❖ **Statique** : Ce modèle exclut toute dépendance à la température et ne permet donc pas de calculer les propriétés thermiques du matériau.
- ❖ **Debye** : Ce modèle repose sur l'énergie statique du système et calcule ensuite la température de Debye en fonction du module de compressibilité et du coefficient de Poisson.
- ❖ **Debye Einstein** : Il combine le modèle de Debye pour les branches acoustiques du spectre phononique et une approche discrète à $3n-3$ fonction δ de Dirac pour représenter les branches optiques. La température de Debye est calculée comme dans le modèle de Debye, mais normalisée par un facteur de 3.
- ❖ **Debye Grüneisen** : Variante du modèle de Debye, dans laquelle la température de Debye est évaluée au volume d'équilibre, avec une évolution volumique

contrôlée par un facteur de Grüneisen (γ) approximé sous la forme $(a + b) B'$, où B' est la pression dérivée du module de compressibilité statique.

Ces différents modèles permettent d'affiner la description des propriétés thermodynamiques des matériaux en prenant en compte les effets de température et de pression avec un niveau de précision adapté aux besoins des études de stabilité et de comportement thermique des solides.

A.5 Code BoltzTrap2

BoltzTraP2 est un logiciel spécialisé dans le calcul des coefficients de transport semi-classiques des matériaux. Il s'intègre à divers codes de calcul de structure électronique, tels que VASP, ABINIT, SIESTA, Quantum Espresso et WIEN2k, permettant ainsi d'exploiter directement les données issues des calculs *ab initio*. Son algorithme repose sur des techniques avancées d'interpolation de Fourier lissée, spécifiquement adaptées aux fonctions périodiques, afin d'extraire avec précision les propriétés de transport électronique.

Le programme utilise comme entrées les énergies de quasi-particules dépendantes du vecteur d'onde k et de la bande, ainsi que leurs dérivées. Il exploite également des informations sur les éléments de matrice optique intra-bande et les taux de diffusion. Ces paramètres sont essentiels pour la modélisation du transport électronique dans les solides.

A.5.1 Méthodologie et approximations

Historiquement, BoltzTraP repose sur l'approximation du temps de relaxation constant (CRTA), qui considère un temps de relaxation (τ) uniforme pour tous les états électroniques. Cette approche permet d'estimer la conductivité électrique σ et la conductivité thermique électronique κ_{el} , en fonction de τ pris comme paramètre externe. Dans ce cadre, le coefficient de Seebeck S et le coefficient de Hall R_H sont indépendants du taux de diffusion, facilitant leur analyse [12].

Cependant, BoltzTraP2 adopte une approche basée sur l'approximation de bande rigide (RBA), qui suppose que ni les variations de température ni le dopage n'affectent significativement la structure de bande électronique. Cette hypothèse permet de calculer directement la concentration de porteurs en fonction de la température T et du potentiel chimique μ , à partir de la densité d'états électroniques (DOS).

A.5.2 Données d'entrée

L'exécution de BoltzTraP2 nécessite plusieurs types de données d'entrée : Structure de bande électronique : Les énergies électroniques (valeurs propres) calculées pour divers points

k de la zone de Brillouin sont essentielles. Ces données peuvent être représentées sous forme de relation énergie-impulsion ou énergie-vecteur d'onde. Elles sont généralement obtenues via des calculs de structure électronique utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) à l'aide de codes tels que VASP, ABINIT, Quantum Espresso ou WIEN2K.

- Paramètres de la structure cristalline : Ceux-ci incluent les constantes de réseau et les angles définissant la maille cristalline, ainsi que les positions atomiques des éléments constitutifs du matériau. Les symétries du réseau cristallin sont également prises en compte, car elles influencent la structure de bande et les propriétés électroniques du matériau.

A.5.3 Données de sortie et résultats

BoltzTraP2 génère une large gamme d'informations cruciales pour l'analyse du transport électronique des matériaux. Parmi les résultats les plus importants on peut citer :

- Les coefficients de transport électroniques, notamment :
 - La conductivité électrique σ ,
 - Le coefficient de Seebeck S ,
 - Le coefficient de Hall R_H .
- Les propriétés thermoélectriques : BoltzTraP2 permet également d'évaluer la conductivité thermique électronique κ_{el} et le facteur de puissance thermoélectrique, qui sont essentiels pour l'étude des matériaux destinés aux applications thermoélectriques.
- Autres résultats : le logiciel fournit aussi des coefficients d'interpolation et des fonctions de transport qui peuvent être exploitées pour des analyses plus approfondies.
- En combinant ces fonctionnalités, BoltzTraP2 constitue un outil puissant pour la modélisation des propriétés de transport électronique des matériaux, en offrant une approche flexible et précise adaptée aux systèmes cristallins complexes.

A.5.4 Théorie semi-classique de Boltzmann

L'analyse des phénomènes de transport électronique et l'évaluation des coefficients de transport nécessitent un modèle microscopique capable de décrire les mécanismes fondamentaux gouvernant le transport de charge. La théorie semi-classique de Boltzmann constitue un cadre fondamental pour cette modélisation, offrant une compréhension approfondie des propriétés de transport des matériaux réels.

L'équation de transport repose sur l'expression de la densité de courant j , qui dépend du tenseur de conductivité σ , sous l'influence combinée d'un champ électrique E , d'un champ magnétique B et d'un gradient de température ΔT [13] :

$$j_i = \sigma_{ij} E_j + \sigma_{ijk} E_j B_k + v_{ij} \nabla_j T + \dots \quad (A.15)$$

Où, les tenseurs de conductivité peuvent être obtenus en utilisant l'approximation du temps de relaxation, par :

$$\sigma_{\alpha\beta}(i, k) = e^2 \tau_{i,k} v_{\alpha}(i, k) v_{\beta}(i, k) \quad (A.16)$$

A.5.4.1 Approximation du Temps de Relaxation et Expression des Tenseurs

Dans cette approche, le tenseur de conductivité peut être exprimé à l'aide du tenseur de Levi-Civita ε , ce qui permet de formuler les propriétés de transport en fonction de la vitesse de groupe des électrons et du tenseur de masse effective inverse. Bien que τ dépende théoriquement à la fois de l'indice de bande et de la direction du vecteur d'onde k , les études montrent que sa dépendance directionnelle est souvent négligeable. Même dans les matériaux fortement anisotropes, tels que les cuprates supraconducteurs, le temps de relaxation conserve un comportement quasi-isotrope.

En intégrant ces expressions sur l'ensemble des bandes électroniques et des points k dans la zone de Brillouin, on obtient un tenseur de conductivité différentielle, exprimé en fonction de l'énergie :

$$\sigma_{\alpha\beta}(i, k) = e^3 \tau_{i,k}^2 \varepsilon_{\gamma uv} v_{\alpha}(i, k) v_{\nu}(i, k) M_{\beta u}^{-1} \quad (A.17)$$

En termes de vitesse de groupe et de tenseur de masse inverse :

$$v_{\nu} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_{i,k}}{\partial k_{\alpha}} \quad (A.18)$$

$$M_{\beta u}^{-1}(i, k) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 \varepsilon_{i,k}}{\partial k_{\beta} \partial k_{\nu}} \quad (A.19)$$

Après avoir additionné toutes les bandes et points k sur toute la zone Brillouin, nous calculons un tenseur de conductivité différentielle qui varie en fonction de l'énergie :

$$v_{\nu} = \frac{1}{N} \sum_{i,k} \sigma_{\partial\beta}(i, k) \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,k}) \quad (A.20)$$

A.5.4.2 Tenseurs de transport : dépendances thermiques et chimiques

Les tenseurs de transport varient en fonction de la température T et du potentiel chimique μ des électrons. Les principales expressions de ces tenseurs sont :

a) La conductivité liée au champ électrique :

$$\sigma_{\alpha\beta}(T; \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (\text{A. 21})$$

b) La conductivité liée au champ électrique et magnétique :

$$\sigma_{\alpha\beta}(T; \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta\gamma}(\varepsilon) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (\text{A. 22})$$

c) La contribution électronique à la conductivité thermique :

$$k_{\alpha\beta}^0(T; \mu) = \frac{1}{e^2 T \Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon - \mu)^2 \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (\text{A. 23})$$

d) La conductivité liée au gradient thermique :

$$v_{\alpha\beta}(T; \mu) = \frac{1}{e T \Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon - \mu) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (\text{A. 24})$$

Où f_{μ} est la distribution de Fermi, Ω est le volume de la cellule unitaire et e la charge électronique.

A.5.4.3 Coefficients de Seebeck, de Hall et concentration des porteurs

Dans l'hypothèse où τ est isotrope, les coefficients de Seebeck S et de Hall R_H sont indépendants du temps de relaxation et peuvent être déterminés par les relations suivantes :

$$S_{ij} = E_i (\nabla_j T)^{-1} = (\sigma^{-1})_{\alpha i} v_{\alpha j} \quad (\text{A. 25})$$

$$R_{ijk} = \frac{E_j^{ind}}{j_i^{appl} B_k^{appl}} = (\sigma^{-1})_{\alpha j} \sigma_{\alpha\beta k} (\sigma^{-1})_{i\beta} \quad (\text{A. 26})$$

La conductivité thermique électronique sous courant électrique nul, notée κ_{el} , est :

$$\kappa_{ij}^e = \kappa_{ij}^0 - T v_{i\alpha} (\sigma^{-1})_{\beta\alpha} v_{\beta j} \quad (\text{A. 27})$$

Enfin, la concentration des porteurs dopants $n(T; \mu)$, qu'il s'agisse d'électrons ou de trous selon le type de dopage, est calculée à partir de la densité d'états $g(\varepsilon)$, du nombre d'électrons de valence n_v et de la fonction de distribution de Fermi $f_{\mu}(T; \varepsilon)$:

$$n(T; \mu) = n_v - \frac{1}{\Omega} \int g(\varepsilon) f_{\mu}(T; \varepsilon) d\varepsilon \quad (\text{A. 28})$$

Références

- [1] S. J., Clark, M.D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. Probert, K. Refson, M.C. Payne, First principles methods using CASTEP, *Zeitschrift für kristallographie*, 220(5-6), 567-570 (2005).
- [2] M. D. Segall, P. J. Lindan, M. A. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, and M. C. Payne, First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code, *J. phys. cond. matter.*, 14(11), 2717-2744 (2002).
- [3] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, A. J. Joannopoulos, Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients, *Rev. Mod. Phys.*, 64(4), 1045-1097 (1992).
- [4] W. Kohn and L. J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.*, 140(4A), 1133-1138 (1965).
- [5] D. R. Hamann, M. Schlüter, C. Chiang, Norm-conserving pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.*, 43(20), 1494-1497(1979).
- [6] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B.*, 41(11), 7892-7895 (1990).
- [7] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties; User's Guide, WIEN2k 14.2, Vienna University of Technology, Inst. of Physical and Theoretical Chemistry, Austria, (2014).
- [8] K. Schwarz, P. Blaha, G. K. H. Madsen, Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences. *Comput. Phys. Commun.*, 147(1-2), 71-76 (2002).
- [9] A. Otero-de-la-Roza, and V. Luaña, Gibbs2: A new version of the quasi-harmonic model code. I. Robust treatment of the static data, *Comput. Phys. Commun.*, 182(8), 1708-1720 (2011).
- [10] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Perez, V. Luaña, Gibbs2: A new version of the quasiharmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation, *Comput. Phys. Commun.*, 182(10), 2232-2248 (2011).
- [11] G. K. Madsen, J. Carrete, and M. J. Verstraete, BoltzTraP2, a program for interpolating band structures and calculating semi-classical transport coefficients, *Comput. Phys. Commun.*, 231, 140-145 (2018).
- [12] D. J., Singh, and I. I. Mazin, Calculated thermoelectric properties of La-filled skutterudites, *Phys. Rev. B*, 56(4), R1650-R1650 (1997).
- [13] G. K. Madsen, and D. J. Singh, BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities, *Comput. Phys. Commun.*, 175(1), 67-71 (2006).

ANNEXE B

Activités de recherche

B.1 Article publié

Study of the fundamental physical characteristics of the Zintl phase $K_2BaCdSb_2$. Computational Condensed Matter 41 (2024) e00966.

HADJER NASRALLAH, NACIR GUECHI, ABDELMADJID BOUHEMADOU, SABER SAAD ESSAOUD, SAAD BIN-OMRAN

B.2 Communications scientifiques

1)

AKREM BELOUTI, MELIA HEMISSI, HOUDA FAR, HADJER NASRALLAH, study of the structural, morphological and optical properties of $CuSn_2O_3$ based on the study of CuO and SnO_2 films, first national virtual conference on chemical process and environmental engineering (NVCCPEE), 15-16 décembre 2021, université de BISAkra, ALGERIE.

2)

HADJER NASRALLAH, NACIR GUECHI, AKREM BELLOUTI, ABDLKADER BOUKAOUD, Optoelectronic properties of the $MZnSb$ ($M = Rb, Cs$) layered Zintl phases, Algerian Symposium on Renewable Energy and Materials (ASREM2022), 16-17 Mars 2022, Université de MEDEA, ALGERIE.

3)

HADJER NASRALLAH, NACIR GUECHI, Structural, electronic and optical properties of the zintl-phases $NaXSb$ ($X = Sr, Ba$), 2nd International Conference on Electrical Engineering and Automatic Control (ICEEAC), 12-13 Mai 2024, Université de SETIF, ALGERIE.

4)

HADJER NASRALLAH, NACIR GUECHI, AKREM BELLOUTI, LAMIS FOUZIA, A Comprehensive Ab Initio Study of the Recently Synthesized Zintl Phase $NaCdSb$ Structural, Mechanical, electronic and optical Properties, International Seminar on Materials and Engineering Structures (ISMES'2024), 26-27 Octobre 2024, Université de RELIZANE, ALGERIE.

5)

HADJER NASRALLAH, NACIR GUECHI, Ab-initio calculations of the structural, electronic and thermodynamic properties of hexagonal ternary $RbZnSb$ and $CsZnSb$, la 1^{er} conférence sur les applications technologiques des matériaux (ICTAM'2024), 27-28 Novembre 2024, Université de SETIF, ALGERIE.