

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



جامعة عمران تليجي الأغواط
Université Amar Telidji - Laghouat

كلية العلوم

Faculté des sciences

قسم علوم المادة

Département sciences de la matière

Mémoire de Master

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Option : Physique des matériaux

Présenté par:

Djilani Fatima Zahraa

THEME

**Etude ab-initio des propriétés physiques des composés ternaires
en phase $Zintl ACuPn$ (A : Ca, Sr ; Pn:P,As,Sb)**

Soutenu publiquement le 29/06/2024 devant le jury composé de :

M. BOUCHENAF A Mohamed	MCA	UATL	Président
M. ARAR Rabie	MCB	UATL	Examineur
M. MAABED Said	MCB	UATL	Encadreur

Année Universitaire 2023-2024

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A mes parents

A mes sœurs : Nour Imane et Nada

A mes frères : Tayeb Yacine et Abdallah

A ma famille et toutes les personnes qui me sont chères

A tous mes amis : Chaima, Nassiba, Khadidja et

Hanane

Merci à tous.



Djilani Fatima

Remerciements

Je remercie ALLAH le tout puissant qui m'a offert santé, courage, patience et volonté, me permettant de mener à terme ce présent travail.

Je souhaiterais dans un premier temps exprimer mes remerciements les plus profonds envers mon encadreur de mémoire **Mr. MAABED Said** Maître de conférences-B à l'Université de Laghouat de m'avoir encadré et proposé un sujet aussi passionnant et intéressant. Sa compétence et ses conseils m'ont été d'un grand secours ainsi que pour sa disponibilité et son enthousiasme à faire partager ses connaissances et sa passion pour la recherche.

Je remercie vivement Monsieur **BOUCHENAFI Mohamed** Maître de conférences-A à l'université de Laghouat, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury et pour le temps et l'intérêt qu'il a porté à ce travail et Monsieur **ARAR Rabie** Maître de conférences-B à l'université de Laghouat, pour avoir bien voulu considérer et examiner ce travail.

Je tiens à exprimer ma plus sincère gratitude à tous les membres du Laboratoire des **Matériaux pour Application et Valorisation aux Energies Renouvelables (LMAVER)** de l'université de Laghouat, et plus spécialement à Monsieur **HALIT Mohamed**.

Un grand merci aux Mrs. **BENTRIA Bachir** et **ALLAOUI Salah-Eddine** pour leurs conseils, leurs encouragements permanent...

Mes plus sincères remerciements vont également à Messieurs **LEFKAIER Ibn-Khaldoun**, **HELIFA Bachir**, **CHERIET Abderrahmane**, **BENGHIA Ali** ainsi que tous mes enseignants du Département des sciences de la matière qui ont assuré ma formation tout au long de mon cursus universitaire.

Je remercie mon amie **HAMDANI Chaima** pour ses conseils précieux et son soutien moral et qui m'a encouragé à poursuivre dans cette voie..

Enfin, je tiens à remercier infiniment toutes les personnes qui m'ont encouragé de près ou de loin durant la réalisation de ce modeste travail.

À Tous, un Grand Merci,



Djilani Fatima

ملخص

في هذه الدراسة، قمنا بتحليل الخصائص البنيوية والمرونية والإلكترونية والكهروحرارية لمركبات الزنتل ACuPn حيث يمثل A أحد الفلزين القلويين الكالسيوم أو السترونتيوم، و Pn يمثل أحد عناصر المجموعة الخامسة عشرة ويشمل ذلك الفوسفور والزرنيخ والأنتيمون. أجرينا حساباتنا في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) باستخدام طريقتين: الأمواج المستوية المتزايدة خطيًا (FP-LAPW) والأمواج المستوية و أشباه الكمونات (PP-OP)، حيث تم تنفيذ هذه الطرق على التوالي باستخدام برامج WIEN2K وCASTEP. لتقدير الخصائص البنيوية والمرونية، استخدمنا تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE)، في حين تم تحديد الخصائص الإلكترونية والكهروحرارية باستخدام الكمون المعدل (TB-mBJ)، الذي يوفر فجوات نطاق محسنة مقارنةً بـ GGA-PBE. المعطيات البنيوية المتحصل عليها كانت على توافق جيد مع البيانات التجريبية المتاحة. كما تبين كذلك من خلال دراستنا هذه ان المركبات المدروسة هشة، سهلة الإنزغاط وذات سلوك غير متمائل المناحي. وكغيرها من مركبات الزنتل فهي أشباه موصلات ذات فجوات طاقة غير مباشرة. مكننا التحليل الطوبولوجي لكثافة الشحنة الإلكترونية من خلال نظرية الكم للذرات في الجزيئات QTAIM من معرفة طبيعة الروابط الكيميائية لهذه المواد ولقد كانت النتائج على توافق مطلق مع ما هو متعارف عليه في مركبات الزنتل والتي تتميز بمزيج من الروابط الايونية و الروابط التكافؤية القطبية . وباستخدام نظرية بولتزمان شبه الكلاسيكية المدمجة في برنامج BoltzTraP2 ، تم حساب معاملات النقل الإلكتروني والحراري. هذا وقد تبين جليا ان مركبات الزنتل المدروسة تتمتع بخواص كهروحرارية مثيرة للاهتمام من شأنها أن تجعل منها مواد واعدة لتطبيقات الكهرياء الحرارية مستقبلا.

الكلمات المفتاحية: البنية البلورية، أطوار الزنتل، نظرية دالية الكثافة، نظرية الكم للذرات في الجزيئات، خصائص

المرونة، الخصائص الإلكترونية، الخصائص الكهروحرارية

Résumé

Dans cette étude, nous avons examiné les propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermoélectriques des phases ternaires de Zintl ACuPn (A = Ca, Sr ; Pn = P, As, Sb). Nos calculs ont été effectués dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant deux méthodes : les ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW) et les ondes planes pseudo-potentielles (PP-PW) implémentées respectivement dans les logiciels WIEN2k et CASTEP. Pour les propriétés structurales et élastiques, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE), tandis que les propriétés électroniques et thermoélectriques ont été déterminées en utilisant le potentiel TB-mBJ, qui offre des bandes interdites améliorées par rapport à GGA-PBE. Les paramètres structuraux calculés à l'état fondamental montrent une bonne concordance avec les données expérimentales disponibles. L'examen des constantes élastiques révèle que tous les matériaux étudiés possèdent une faible rigidité, ce qui suggère qu'ils sont fragiles et facilement compressibles. Ils devraient également présenter un degré modéré d'anisotropie élastique. Conformément aux propriétés de la plupart des phases de Zintl, les matériaux étudiés ici sont classés comme des semi-conducteurs à bandes interdites indirectes. L'analyse topologique de la densité de charge, en utilisant la théorie quantique des atomes dans les molécules (QTAIM), nous a permis d'examiner la liaison chimique dans ces matériaux. Les résultats sont en accord avec les tendances typiques observées dans les composés de Zintl, caractérisés par une nature de liaison iono-covalente. En utilisant la théorie semi-classique du transport de Boltzmann, implémentée dans le logiciel BoltzTraP2, nous avons calculé et discuté les coefficients de transport. Les résultats suggèrent que les phases Zintl ACuPn sont des candidates prometteuses pour les applications thermoélectriques modernes.

Mots-clés : *structure cristalline, phases de Zintl, théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, propriétés élastiques, propriétés électroniques, propriétés thermoélectriques, la théorie quantique des atomes dans les molécules QTAIM*

Abstract

In our research, we explored the structural, elastic, electronic, and thermoelectric properties of the ternary Zintl phases $ACuPn$ ($A = Ca, Sr$; $Pn = P, As, Sb$). Our investigations were conducted within the framework of density functional theory (DFT), employing two distinct methods: the Full Potential Linearized Augmented Plane Waves (FP-LAPW) and the Pseudo-Potential Plane Wave (PP-PW) approaches, as implemented, respectively, in the WIEN2k and CASTEP software packages. For the evaluation of structural and elastic properties, we employed the generalized gradient approximation (GGA-PBE), while the electronic and thermoelectric properties were assessed using the TB-mBJ potential, which yields improved bandgap predictions compared to GGA-PBE. Our calculated structural parameters at the ground state exhibit good agreement with available experimental data. Analysis of the elastic constants indicates that all studied materials possess low rigidity, implying softness and high compressibility, along with a moderate degree of elastic anisotropy. Consistent with typical properties of Zintl phase compounds, the investigated materials are classified as semiconductors with indirect band gaps. By employing topological analysis of the charge density via the quantum theory of atoms in molecules (QTAIM), we examined the chemical bonding in these materials. Our results align with established trends in Zintl compounds, characterized by ionic-covalent bonding. Furthermore, using semi-classical Boltzmann theory, implemented through the BoltzTraP2 package, we calculated and discussed transport coefficients. Our findings suggest that $ACuPn$ Zintl phases hold promise as candidates for modern thermoelectric applications.

Keywords: *crystal structure, Zintl phases, thermoelectricity, elastic properties, electronic band structure, electronic transport properties, Quantum Theory of Atoms In Molecules QTAIM, ab-initio calculations, density functional theory DFT.*

Table des Matières

Dédicace	I
Remerciements	II
ملخص	III
Résumé	IV
Abstract	V
Table des Matières	VI
Liste des figures	X
Liste des Tableaux	XII
Introduction Générale	1

Chapter I. Préambules théoriques

I.1 Introduction	6
I.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	6
I.2.1 Équation de Schrödinger	6
I.2.2 L'approximation de Born-Oppenheimer (1927)	8
I.2.3 Approximation de Hartree (1928)	9
I.2.4 Approximation de Hartree-Fock (1930)	10
I.2.5 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	12
I.2.5.1 La densité électronique	12
I.2.5.2 Approximation de Thomas-Fermi	13
I.2.5.3 Théorèmes d'Hohenberg-Kohn (1964)	13
I.2.5.3.a Premier théorème (théorème de l'existence)	13
I.2.5.3.b Deuxième théorème (le principe variationnel)	14
I.2.6 Les équations de Kohn et Sham	14
I.2.7 Résolution des équations de Kohn-Sham (Cycle autocohérent électronique)	18
I.2.8 Le potentiel d'échange-corrélation	19
I.2.8.1 Approximation de la densité locale (LDA)	20
I.2.8.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)	20
I.2.8.3 Les fonctionnelles hybrides	21
I.2.8.4 Le potentiel de Becke Johnson modifié (mBJ)	22
I.2.9 Les principales implémentations de la DFT	23

I.2.10 Les méthodes employées dans le présent mémoire	24
I.2.10.1 La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)	24
I.2.10.1.a La méthode APW (Slater 1964)	24
I.2.10.1.b La méthode LAPW	26
I.2.10.1.c La méthode LAPW+LO	27
I.2.10.1.d La méthode APW+lo.....	28
I.2.10.1.e Le concept de la méthode FP-LAPW:.....	29
I.2.10.2 Le code Wien2k	29
I.2.10.2.a L'initialisation	30
I.2.10.2.b Détermination des propriétés	32
I.2.10.3 La méthode de Pseudopotentiels et Ondes Planes	32
I.2.10.3.a Théorème de Bloch et bases d'ondes planes	32
I.2.10.3.b Echantillonnage de la zone de Brillouin (Nkpt).....	34
I.2.10.3.c Approximation des pseudo-potentiels	35
I.2.10.3.d Pseudo-potentiels à norme conservée	37
I.2.10.3.e Pseudo-potentiel ultra-doux ou ultra-soft.....	37
I.2.10.3.f Le code CASTEP.....	38
I.3 Analyse topologique de la densité électronique.....	39
I.3.1 Généralités sur la QTAIM.....	39
I.3.2 Propriétés locales aux points critiques.....	41
I.3.2.1 Densité des électrons au BCP	41
I.3.2.2 Le la placien de la densité d'électrons au BCP.....	41
I.3.2.3 Densité d'énergies potentielle et cinétique aux CP.....	41
I.3.3 Les propriétés atomiques	42
I.3.3.1 Volume atomique	42
I.3.3.2 La population électronique $N(\Omega)$	42
I.3.3.3 La charge de l'atome topologique.....	43
I.3.3.4 Indices de délocalisation	43
Bibliographie.....	44

Chapiter II. Les Phases De Zintl : Généralités Et Applications

II.1 Introduction	48
II.2 Les phases de Zintl	48

II.2.1	Caractéristiques des phases de Zintl	49
II.2.2	Les applications des phases zintl	49
II.2.3	Les phases de Zintl pour les applications thermoélectriques	49
II.3	Description de la structure cristallographique	50
II.3.1	Propriétés expérimentales de transport thermoélectrique des phases de Zintl ACuPn	51
II.4	Principes fondamentaux de la thermoélectricité.....	52
II.4.1	Performances et interdépendance des grandeurs thermoelectrique	52
II.4.1.1	Le facteur de mérite ZT	52
II.4.1.2	Le coefficient Seebeck S :	52
II.4.1.3	La conductivité électrique σ	53
II.4.1.4	La conductivité thermique k	54
II.4.1.5	Comment optimiser le facteur de mérite ZT ?.....	55
II.4.1.5.a	Réduction de la conductivité thermique	55
II.4.1.5.b	Augmentation du facteur de puissance	55
II.4.1.6	Critères de sélection des matériaux thermoélectriques.....	56
II.4.2	Fondement de la théorie semi-classique de transport.....	57
II.4.2.1	Introduction	57
II.4.2.2	L'équation de transport de Boltzmann	57
II.4.2.2.a	Approximation du Temps de Relaxation (RTA)	58
II.4.2.2.b	Solution de l'équation de Boltzmann sans champ magnétique	58
II.4.3	Le code Boltztrap.....	59
	Bibliographie.....	60

Chapiter III. Résultats et discussions

III.1	Méthode et détails de calcul	62
III.2	Etude de convergence.....	63
III.2.1	Calculs Pseudopotentiels PP-OP	63
III.2.1.1	Energie de coupure des ondes planes	63
III.2.1.2	Echantillonnage de la zone de Brillouin	64
III.2.2	Calculs FP-LAPW	65
III.2.3	Bilan	67
III.3	Propriétés structurales	68
III.4	Propriétés topologiques de la densité électronique	71

III.5 Propriétés mécaniques.....	76
III.5.1 Les Constants élastiques.....	76
III.5.2 Stabilité mécanique	78
III.5.3 Les modules d'élasticités pour les agrégats polycristallins	78
III.5.4 l'anisotropie élastique	81
III.5.5 Propriétés dérivées	86
III.5.5.1 Température de Debye.....	86
III.5.5.2 Conductivité thermique minimale K_{\min} et paramètre de Grüneisen γ	87
III.6 Propriétés électroniques	89
III.6.1 Structure de bandes électroniques :	89
III.6.2 Densité d'états électroniques.....	92
III.7 Propriétés de transport thermoélectrique.....	95
III.7.1 Coefficient de Seebeck S	96
III.7.2 Conductivité électrique σ/τ	97
III.7.3 Pouvoir thermoélectrique PF	98
III.7.4 Conductivité thermique k	98
III.7.4.1 La conductivité thermique du réseau	98
III.7.5 La conductivité thermique électronique (k_e/τ)	100
III.7.6 Facteur de mérite zT	100
Bibliographie.....	102
Conclusion générale	105

Liste des figures

Figure I.1: Passage d'un problème à $(N \text{ noyaux} + M \text{ électrons})$ à un problème à $N \text{ électrons}$	8
Figure I.2: Les répulsions électrons- électrons	9
Figure I.3: Modélisation d'un système d'électrons corrélés par un système d'électrons indépendants (Approche de KS).....	15
Figure I.4: Passage d'un problème à $N \text{ électrons en interaction}$ à un problème à $N \text{ électrons indépendants}$	17
Figure I.5: Schéma itératif de la procédure auto-cohérente destinée à résoudre les équations de Kohn-Sham.	19
Figure I.6: Visualisation schématique des principaux choix d'implémentation dans la DFT	24
Figure I.7: Répartition du réseau en sphères atomiques et en région interstitielle	25
Figure I.8: Organisation des programmes dans Wien2k.....	31
Figure I.9: Troncature du développement de l'onde plane dans l'espace réciproque	34
Figure I.10: Approche d'échantillonnage utilisée pour le traitement des solides	35
Figure I.11: Représentation schématique de la construction de la pseudofonction d'onde et le Pseudopotentiel	36
Figure I.12: La densité électronique (à gauche) et le champ de vecteurs de gradient (à droite) de la densité dans le plan moléculaire de BF_3 . Les flèches magenta délimitant le bassin atomique traçant les intersections des surfaces de flux nul avec le plan. Les petits cercles dessinés sur les trois chemins de liaison sont les points critiques (BCP) de la liaison B-F. L'intersection d'une surface arbitraire dans le plan de la figure, la ligne droite sur la partie inférieure droite de (a), est montrée comme étant traversée par des vecteurs de gradient et il est contrasté avec une surface de flux nul. (b) Quatre bassins en trois dimensions de la densité d'atomes et groupements d'atomes de BF_3	40
Figure I.13: Classification QTAIM des liaisons selon Matta , $\delta (A ,B)$ est l'indice de localisation	43
Figure II-1: Progrès récents des matériaux thermoélectriques à base de phases de Zintl.....	50
Figure II-2: Représentation de la structure cristalline des phases de Zintl ACuPn	51

Figure III.1: Evolution de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} qui détermine la taille de la base des ondes planes dans les calculs PP-OP.	64
Figure III.2: Evolution de l'énergie totale en fonction du nombre de points K dans les calculs PP-OP.	65
Figure III.3: Evolution de l'énergie totale en fonction du produit $R_{min}MT * K_{max}$ qui détermine le nombre des fonctions de base dans les calculs FP-LAPW.	66
Figure III.4: Evolution de l'énergie totale en fonction en fonction du nombre de points K dans les calculs FP-LAPW.	67
Figure III.5: Représentation de la structure cristalline des phases de Zintl ACuPn	68
Figure III.6: Distribution de charges électroniques des composés ACuPn dans : (a) le plan (001) qui met en évidence la liaison covalente entre les atomes Cu et Pn, (b) le plan (2-10) qui met en évidence la nature ionique des liaisons A-Pn	75
Figure III.7: Surface 3D exprimant la dépendance directionnelle du module de compressibilité Mécanique β (en GPa) pour les composés de Zintl ACuPn. Les courbes en 2D représentent les variations de β dans les plans principaux.	84
Figure III.8: Surface 3D exprimant la dépendance directionnelle du module de Young E (en GPa) pour les composés de Zintl ACuPn. Les courbes en 2D représentent les variations de E dans les plans principaux.	85
Figure III.9: Première zone de Brillouin pour le réseau hexagonal et les points-k de haute symétrie. (g_1 , g_2 et g_3 sont les vecteurs du réseau réciproque).	89
Figure III.10: Structures de bandes pour les composés de Zintl ACuPn calculées avec la méthode FP-LAPW (TB-mBJ)	92
Figure III.11: Densité d'états totale (TDOS) et partielle des phases de Zintl ACuPn. Le niveau De Fermi pris comme origine des énergies est indiquée par le trait rouge discontinue.	94
Figure III.12: Evolution des coefficients thermoélectriques en fonction du potentiel chimique et de la température.	97
Figure III.13: Conductivité thermique du réseau en fonction de la température pour les composés ACuPn.	99
Figure III.14: Vriation du facteur de mérite en fonction du potentiel chimique et de la température.	101

Liste des Tableaux

Tableau I.1: Unité atomiques utilisée en DFT et leurs équivalant dans le système international (SI)	7
Tableau I.2: Classement des différents types de points critiques en terme de leur rang et de leur signature.	40
Tableau II.1: Paramètres de maille des composés ACuPn (A=Ca, Sr ; Pn=P, As, Sb).	51
Tableau II.2: Propriétés expérimentales de transport thermoélectrique de ACuPn à la température T.....	52
Tableau III.1: Configuration électronique de valence de chacun des constituant des systèmes étudiées.....	63
Tableau III.2: Les valeurs de R_{MT} utilisés pour la série ACuPn	66
Tableau III.3: Nombre de points k , E_{cut} et $R_{minMT} * K_{max}$ utilisés dans notre calcul dans les deux approximations PP-OP et FP-LAPW.....	67
Tableau III.4: Valeurs expérimentales (Exp.) et calculées dans les deux approximations PP-OP et FP-LAPW des Paramètres du réseau a ,b et c ,le rapports a/c, volume non Contraint (V) et de la densité ρ pour les quatre matériaux de la phase Zintl.	70
Tableau III.5: Propriétés atomiques ACuPn avec POP le nombre d'électrons dans le bassin , $Q(\Omega)$ charge topologique , χ électronégativité de Pauling , α degré d'iconicité et f_{Ω} affinité de charge.	73
Tableau III.6 : Descripteurs QTAIM des points critiques de liaison dans les composés ACuPn, ρ_b densité, $\Delta\rho_b$ le Laplacien de la DE et les densités de l'énergie potentiel G_b , cinétique V_b et totale H_b	74
Tableau III.7: Constantes élastiques en GPa des phases Zintl ACuPn (A=Ca, Sr ; Pn=P, As, Sb)	77
Tableau III.8: Modules élastiques polycristallins calculées dans les approches de Voigt-Reuss-Hill : E , B et G (GPa), coefficient de Poisson ν , rapport de Pugh B/G, la ténacité à la rupture K_{IC} ($MPa.m^{1/2}$) et la dureté Vickers H_v (GPa) pour ACuPn.....	80
Tableau III.9: Indice d'anisotropie universel AU, indices d'anisotropie en compression A_B et en Cisaillement A_G , facteurs d'anisotropie en cisaillement A_1, A_2 et A_3 calculés pour ACuPn	82

Tableau III.10 : Vitesses du son longitudinale v_l (m/s), transversale v_t (m/s) et moyenne v_m (m/s), température de Debye $\Theta_D(k)$, paramètre de Grüneisen γ_a , conductivité thermique k_{min} ($W.m^{-1}.K^{-1}$) et la densité ρ (g/cm^3).....	88
Tableau III.11 : Point de haute symétrie de la ZBI choisie et leurs coordonnées donnés dans la base des vecteurs (g_1, g_2, g_3).....	90
Tableau III.12 : Valeurs théoriques de l'énergie de gap (en eV) des phases de Zintl ACuPn calculées en utilisant plusieurs Approches, en comparaison avec d'autres valeurs théoriques et expérimentales.....	91
Tableau III.13 : Les valeurs maximales de zT et les températures qui leurs correspondent pour les deux types de dopage.	100

Introduction Générale

"L'imagination est plus importante que le savoir. Car le savoir est limité, tandis que l'imagination embrasse le monde entier, stimulant le progrès, donnant naissance à l'évolution."

– Albert Einstein, 1879-1955.

Le concept de Zintl fournit un raisonnement basé sur la structure et la liaison chimique, permettant la conception de nouveaux composés aux applications technologiques prometteuses. La combinaison unique de liaisons ioniques, covalentes et covalentes-polaires, ainsi que l'anisotropie des propriétés de transport observées dans les phases de Zintl, en font des matériaux idéaux pour étudier les corrélations structure-propriété et les exigences pour des performances thermoélectriques optimales. Cette diversité des interactions interatomiques offre un fondement solide pour le développement rationnel de nouveaux composés aux propriétés innovantes, notamment dans le domaine de la thermoélectricité [1].

En physique de la matière condensée, une faible conductivité thermique est essentielle pour obtenir des performances thermoélectriques élevées. Cette condition est généralement atteinte en minimisant la composante phononique, c'est-à-dire la conductivité thermique du réseau (κ_L). La plupart des matériaux présentant une faible κ_L présentent également une structure cristalline complexe ou des positions atomiques désordonnées. Bien que cela favorise une faible conductivité thermique, cela peut réduire significativement la mobilité des porteurs de charge. Par conséquent, la découverte d'une faible κ_L dans un solide ayant une structure cristalline symétrique est hautement souhaitable. Cela permettrait de découpler les transports électrique et thermique, facilitant ainsi la réalisation de conversions thermoélectriques efficaces. Un exemple classique est le PbTe cubique, considéré comme l'un des meilleurs matériaux thermoélectriques pour les températures intermédiaires, grâce à sa haute symétrie et sa faible κ_L . De manière alternative, les composés en nid d'abeille de type **ABX** du groupe d'espace P63/mmc (**A** = Ca, Sr, Ba ; **B** = Cu, Ag, Au ; **X** = P, As, Sb, Bi) ont récemment montré des performances thermoélectriques prometteuses, avec potentiellement une toxicité et un coût beaucoup plus faibles. [2, 3]

La structure cristalline unique et le comportement du transport étonnant des composés **ABX** sus-cité en font un domaine de recherche prometteur pour l'identification de nouveaux matériaux thermoélectriques haute performance à base d'éléments légers, abondants et écologiques. C'est dans cette perspective que nos travaux de recherche ont été menés. Nous avons du fait réalisé une étude ab initio des propriétés structurales, élastiques, électroniques, ainsi que des propriétés de transport des phases de Zintl **ACuPn** (**A** = Ca, Sr ; **Pn** = P, As, Sb). Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code WIEN2k, et la méthode des pseudopotentiels et des ondes planes (PP-OP), implémentée dans le code CASTEP. Nos analyses sont basées sur la DFT et les approximations GGA-PBE et mBJ. L'objectif est d'enrichir les connaissances actuelles et de fournir des explications supplémentaires en s'appuyant sur les lois fondamentales de la mécanique quantique pour élucider la structure électronique de ces composés, qui est à l'origine

de leurs propriétés spécifiques. La présentation de nos travaux va s'articuler autour de plusieurs chapitres comme suit:

Le premier chapitre est constitué de deux parties : la première partie donne un aperçu sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La deuxième partie présente les fondements de la théorie quantique des atomes dans les molécules (QTAIM) qui est principalement employées pour élucider les mécanismes de transfert des charges au sein des systèmes considérés et leurs schémas de liaisons.

Le second chapitre introduit brièvement quelques généralités sur les phases de Zintl, le concept de Zintl-Klemm, leurs caractéristiques, leurs applications potentiels. Une attention particulière est accordée à la description de structure cristalline des matériaux étudiés et les effets thermoélectriques.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats de notre étude. Nous y détaillons les caractéristiques structurelles, notamment les paramètres de maille et les configurations atomiques. Ensuite, nous analysons les schémas de liaison qui assurent la cohésion de nos matériaux dans le cadre de la QTAIM. Nous décrivons également leurs propriétés élastiques en évaluant les tenseurs des constantes élastiques, les modules de Young, les modules de cisaillement et les coefficients de Poisson pour mieux comprendre leur rigidité et leur stabilité mécanique. Par la suite, nous explorons les propriétés électroniques en décrivant les structures des bandes et les densités d'états, mettant en évidence les comportements conducteurs ou semi-conducteurs des composés étudiés. Enfin, nous examinons les propriétés thermoélectriques en étudiant des paramètres clés tels que le facteur de puissance, le coefficient Seebeck et la conductivité thermique, afin d'évaluer le potentiel de ces matériaux pour des applications en conversion thermoélectrique.

Nous concluons en proposant une synthèse des points clés discutés et des résultats significatifs obtenus au cours de cette étude.

Bibliographie

- [1]. S.M. Kauzlarich, *Zintl Phases: From Curiosities to Impactful Materials*. Chemistry of Materials, 2023. **35**(18): p. 7355-7362
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c01874>.
- [2]. S.-F. Wang, J.-R. Zhang et F.-W. Wang, *Acoustic phonon softening enhances phonon scattering in Zintl-phase II-IV compounds*. Physical review B, 2023. **108**(23): p. 235213
DOI: 10.1103/PhysRevB.108.235213.
- [3]. Z. Zhou, K. Peng, H. Fu, H. Wu, G. Wang et X. Zhou, *Abnormally low lattice thermal conductivity in ABX honeycomb compounds*. Physical Review Applied, 2021. **16**(6): p. 064034
DOI: 10.1103/PhysRevApplied.16.064034.

Chapiter I. Préambules théoriques

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

– Paul A.M. Dirac, 1902-1984.

I.1 Introduction

Pour le calcul des propriétés structurales, électroniques, mécaniques et thermoélectrique ...etc des systèmes les plus complexes on utilise les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base. Ces méthodes reposent sur la mécanique quantique, plus précisément sur l'équation de Schrödinger à plusieurs particules en interaction, et comme le nombre de particules est généralement énorme, ceci rend la solution de l'équation de Schrödinger impossible. Par conséquent, différentes approximations sont utilisées pour résoudre ce problème. L'une d'elles est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Au cours de ce chapitre, nous présenterons, dans une première partie, les fondements sur lesquels repose la DFT, en discutant des différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger. Les différentes implémentations possibles de la DFT seront décrites. Dans une deuxième partie, nous aborderons les concepts d'analyse topologique de la densité électronique par la théorie quantique des atomes dans les molécules (QTAIM), utilisés pour la caractérisation des interactions atomiques et mieux comprendre la nature de la liaison chimique dans les matériaux.

I.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.2.1 Équation de Schrödinger

Toutes les propriétés physiques d'un système constitué d'électrons et de noyaux, peuvent être déterminées en principe en résolvant l'équation de Schrödinger stationnaire [1] donnée par :

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

Dans laquelle, \hat{H} représente l'opérateur Hamiltonien non relativiste, la fonction $\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\})$ est une fonction d'onde de toutes les coordonnées électroniques et nucléaires, E est l'énergie totale du système et $\{\vec{r}_i\} = r_1, \dots, r_{ni}$, $\{\vec{R}_I\} = R_1, \dots, R_{NI}$ représentent l'ensemble des coordonnées des électrons et des noyaux, respectivement.

Plus explicitement, l'Hamiltonien d'un système de N noyaux et n électrons [2] est donné par :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-N} + \hat{V}_{e-N} \quad \text{I.2)}$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \vec{\nabla}_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{J=1}^N \frac{\vec{\nabla}_J^2}{M_J} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_I - R_J|} - \sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_I|} \quad \text{I.3)}$$

Où, \hat{T}_N et \hat{V}_{N-N} sont les opérateurs respectivement d'énergie cinétique et d'énergie potentielle des noyaux (*interaction coulombienne répulsive noyau-noyau*), \hat{T}_e et \hat{V}_{e-e} représentent l'opérateur d'énergie cinétique et l'opérateur d'énergie potentielle des électrons (*interaction coulombienne*

répulsive électron-électron), \hat{V}_{e-N} est l'opérateur d'énergie d'interaction entre les électrons et les noyaux (interaction coulombienne attractive électron-noyau) et Z_I est la charge de l'ion I avec une masse M_I , m la masse de l'électron et e le module de la charge de l'électron. Une illustration est donnée sur la **figure I-1-(a)**. Le système étudié est un réseau carré constitué de $M = 9$ noyaux (sphères noires) et de N électrons (filaments entrelacés). Les N électrons sont représentés par un filament car ils sont indissociables et indiscernables [3].

Pour simplifier les équations précédentes on utilise les unités atomiques qui sont données dans le tableau suivant [4] :

Tableau I.1: Unité atomiques utilisée en DFT et leurs équivalant dans le système international (SI)

Grandeurs	Symbole	Unité SI	Unité atomique (u.a)
Masse de l'électron	m_e	$9.109\ 383\ 7015 \cdot 10^{-31}$ kg	1 u.a
Charge de l'électron	E	$1.602\ 176\ 634 \cdot 10^{-19}$ C	1 u.a
Constante de Planck	\hbar	$1.054\ 571\ 817 \cdot 10^{-34}$ J.s	1 u.a
Longueur	$a_0 = 4\pi\epsilon_0\hbar/m_e e^2$	$5.291\ 772\ 109\ 03 \cdot 10^{-11}$ m	1 u.a = 1 Bohr
Energie	$E = \frac{\hbar^2}{m_e a_0^2}$	$4.359\ 744\ 722\ 2071 \cdot 10^{-18}$ J	1 u.a = 1Hartree
		27.211 386 245 988 eV	

L'utilisation de ces unités nous permet d'écrire l'équation de Schrödinger indépendant du temps sous la forme [2] :

$$\left[\underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n a_0^2 \vec{\nabla}_i^2}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_{j=1}^N \frac{a_0^2 \vec{\nabla}_j^2}{2(M_j/m_e)}}_{\hat{T}_N} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{a_0}{|r_i - r_j|}}_{\hat{V}_{e-e}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J a_0}{|R_I - R_J|}}_{\hat{V}_{N-N}} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I a_0}{|r_i - R_I|}}_{\hat{V}_{e-N}} \right] \Psi = \frac{E_{tot}}{E_{Ha}} \Psi \quad \text{I.4}$$

$$\left[\underbrace{-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \vec{\nabla}_i^2}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_{j=1}^N \frac{\vec{\nabla}_j^2}{2M_j}}_{\hat{T}_N} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{|r_i - r_j|}}_{\hat{V}_{e-e}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^N \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}}_{\hat{V}_{N-N}} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{I=1}^N \frac{Z_I}{|r_i - R_I|}}_{\hat{V}_{e-N}} \right] \Psi = E_{tot} \Psi \quad \text{I.5}$$

Toutes les propriétés observables du système électrons-noyaux sont contenues dans cette équation. Il suffit donc de la résoudre pour avoir accès aux états du système et à ses propriétés physiques.

En pratique, il n'est possible de résoudre l'équation de Schrödinger que pour de petits systèmes simples tels que l'atome d'hydrogène ou des atomes hydrogénoïdes. Pour les systèmes plus grands comme les molécules et les solides, des approximations supplémentaires doivent être faites.

Dans la suite du chapitre, nous allons suivre les principales approches et approximations qui ont conduit à la formulation et la mise en oeuvre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les deux principaux niveaux de simplification généralement utilisés sont :

1. l'approximation de Born-Oppenheimer.
2. l'approximation Hartree-Fock ou le formalisme de la DFT.

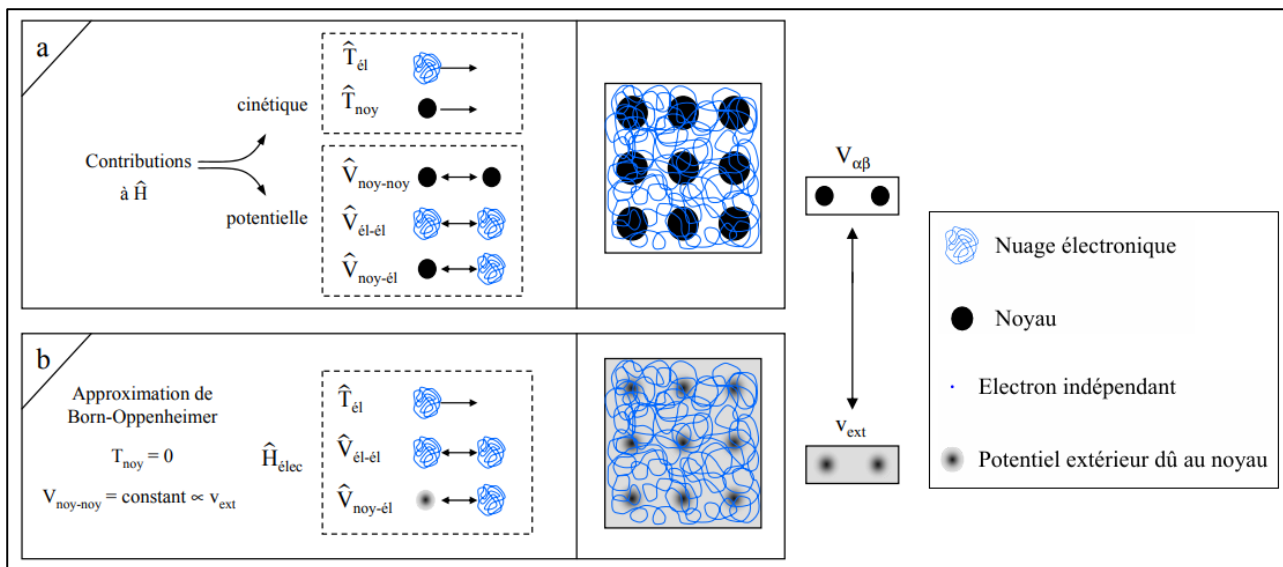


Figure I.1: Passage d'un problème à $(N \text{ noyaux} + M \text{ électrons})$ à un problème à $N \text{ électrons}$

I.2.2 L'approximation de Born-Oppenheimer (1927)

La première approximation que nous pouvons faire a été élaboré conjointement par Born et Oppenheimer en 1927 [5]. Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, sa justification réside dans le fait que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons ($m_p = 1836 m_e$). Ainsi, les noyaux se déplacent beaucoup plus lentement que les électrons et par conséquent on peut dire que les électrons se déplacent dans le domaine des noyaux fixes. Dans ce cas, on peut considérer que l'énergie cinétique des noyaux est nulle ($\hat{T}_N = 0$) et l'énergie potentielle due à la répulsion noyau-noyau (\hat{V}_{N-N}) n'est qu'une constante (cf. **Figure 1b**). La fonction d'onde peut être écrite comme le produit d'une fonction d'onde électronique et d'une fonction d'onde nucléaire selon :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_n(\vec{R})\Psi_e(\vec{r}) \tag{I.6}$$

Le Hamiltonien peut ainsi être défini comme :

$$H = H_e + H_n \tag{I.7}$$

Où H_e et H_n désignent les Hamiltoniens électronique et nucléaire, respectivement, par la suite l'équation de Schrödinger électronique s'écrit :

$$H_e = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \vec{\nabla}_i^2}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_{i=1}^{N_e} \sum_{I=1}^{N_N} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_I}{|r_i - R_I|}}_{\hat{V}_{e-N}} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{N_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_i - r_j|}}_{\hat{V}_{e-e}} \quad \text{I.8)}$$

$$H_e = \sum_i^{N_e} h_i + \hat{V}_{e-e} \quad \text{I.9)}$$

Où h_i est l'Hamiltonien mono-électronique.

la fonction d'onde électronique Ψ_e vérifie l'équation suivante:

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad \text{I.10)}$$

Où E_e représente l'énergie électroniques.

L'énergie totale E_{tot} du système appelée énergie de Born-Oppenheimer. Cette énergie est la somme de l'énergie électroniques E_e et de l'énergie électrostatique des ions :

$$E_{tot} = E_e + E_{nuc} \text{ tel que : } E_{nuc} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J}^{N_N} \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad \text{I.11)}$$

A ce niveau, on est toujours dans un problème à N corps et donc d'autres approximations sont encore nécessaires d'où l'approximation de Hartree.

I.2.3 Approximation de Hartree (1928)

Une seconde approximation vient compléter celle de Born-Oppenheimer proposée par Hartree [6], on considère que les électrons sont indépendants, sans corrélations et sans spin. Chaque électron se déplace dans le champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons du système et il est traité individuellement [7] (cf. Figure I-2).

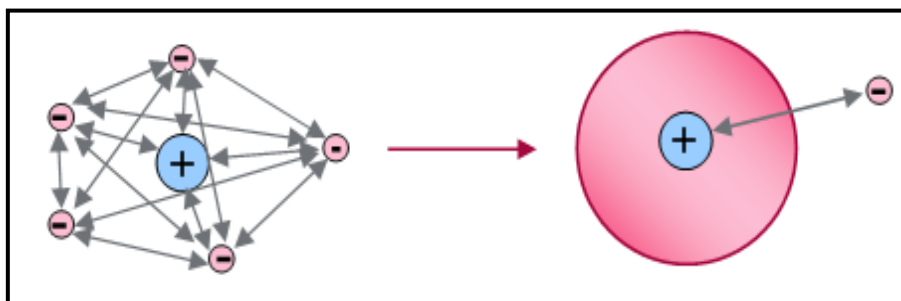


Figure I.2: Les répulsions électrons- électrons

Ainsi, l'équation de Schrödinger à "N" électrons se ramène à "N" équations de Schrödinger à un seul électron :

$$\hat{H}_{\text{eff}}^{(i)}\phi(\vec{r}_i) = E\phi(\vec{r}_i) \quad \text{I.12}$$

tel que :

$$\hat{H}_{\text{eff}}^{(i)} = -\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}_i, \vec{R}) + \hat{V}_H(\vec{r}) \quad \text{I.13}$$

Où : $\hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}_i, \vec{R}) = \hat{V}_{e-N} = \sum_{I=1}^{N_N} \frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|}$ est le potentiel électrostatique crée par les noyaux.

$\hat{V}_H(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \sum_j^{N_e} \int d\vec{r}_j \frac{|\Psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ est le potentiel d'Hartree issu de l'interaction électrostatique électrons-électrons avec tous les autres électrons .

La fonction d'onde du système électronique Ψ_i s'écrit comme un produit de fonction d'onde mono-électronique $\phi_i(\vec{r}_i)$:

$$\Psi_i(\vec{r}) = \prod_{i=1}^{N_e} \phi_i(\vec{r}_i) \quad \text{I.14}$$

L'énergie totale E se compose de deux parties :

$$E = \underbrace{\sum_{i=1}^n E_{ii}}_{E^{(1)}} + \frac{1}{2} \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n J_{ij}}_{E^{(2)}} \quad \text{I.15}$$

1. $E^{(1)}$: est due au mouvement d'une seule particule en interaction avec les noyaux du système.

$$E^{(1)} = \int \Psi_i^*(\vec{r}_i) \left(-\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}_i, \vec{R}) \right) \Psi_i(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \quad \text{I.16}$$

2. $E^{(2)}$: l'énergie totale inclut la contribution de deux électrons i et j (l'énergie de Hartree)

$$E^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n J_{ij} \quad \text{I.17}$$

J_{ij} : l'intégrale de Coulomb

$$J_{ij} = \iint \frac{|\Psi_i(\vec{r}_i)|^2 |\Psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_i d\vec{r}_j \quad \text{I.18}$$

L'algorithme général suivit pour résoudre le système d'équations différentielles de Hartree est dit auto cohérent ou SCF (self consiste field).

L'approximation de Hartree surestime nécessairement la répulsion coulombienne puisqu'elle néglige les corrélations. De plus, les électrons étant considérés sans spin, donc les solutions ne sont pas antisymétriques et ne vérifient pas le principe de Pauli. d'où l'approximation de Hartree-Fock .

I.2.4 Approximation de Hartree-Fock (1930)

En 1930, Fock [8] a montré que la fonction d'onde de Hartree (I.14) viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux particules

quelconques. Fock a proposé de décrire la fonction d'onde multiélectronique sous la forme de **déterminant de Slater** de fonctions d'ondes monoélectroniques (spin orbitales) antisymétriques par rapport à l'échange de paire d'électrons [9] :

$$\Psi_{HF} = (\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2) & \cdots & \varphi_1(\vec{r}_N) \\ \varphi_2(\vec{r}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \varphi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(\vec{r}_1) & \varphi_N(\vec{r}_2) & \cdots & \varphi_N(\vec{r}_N) \end{bmatrix} \quad \text{I.19}$$

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

Le déterminant de Slater satisfait le principe d'antisymétrie car il change de signe si l'on permute deux lignes ou deux colonnes. Permuter deux lignes revient à changer les coordonnées d'espace et de spin de pair d'électrons. On a donc la propriété d'antisymétrie par rapport à cet échange.

De plus, un déterminant avec deux lignes ou deux colonnes identiques est nul. Si une spin-orbitale est occupée deux fois, deux colonnes seront identiques, ce qui annule la fonction d'onde [10].

L'équation de Schrödinger à une particule, appelée équation de Hartree-Fock est donnée par :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_X(\vec{r}) \right) \Psi_{HF}(\vec{r}) = E \Psi_{HF}(\vec{r}) \quad \text{I.20}$$

Où $\hat{V}_X(\vec{r})$ est le potentiel d'échange exprimé par :

$$\hat{V}_X(\vec{r}) = \sum_j^n \int \frac{\Psi_i^*(\vec{r}_1) \Psi_j^*(\vec{r}_2) \Psi_j(\vec{r}_1) \Psi_i(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_j \quad \text{I.21}$$

Donc l'énergie totale donnée par la forme suivante [11] :

$$E_{HF} = \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle = \sum_{i=1}^n H_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad \text{I.22}$$

$$H_i = \int \Psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) \right) \Psi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{I.23}$$

Où K_{ij} est appelée l'intégrale d'échange, avec :

$$K_{ij} = \int \int \frac{\Psi_i^*(\vec{r}_1) \Psi_j^*(\vec{r}_2) \Psi_j(\vec{r}_1) \Psi_i(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad \text{I.24}$$

Les conséquences de l'approche de Hartree-Fock peuvent être résumés aux points suivants:

- L'approximation de HF conduit à de bons résultats en physique moléculaire, mais elle donne toujours une borne supérieure à l'énergie, c'est-à-dire elle surestime toujours l'énergie totale.

- Très coûteuses en temps et en puissance de calculs et sont applicables uniquement pour le cas de petits systèmes.
- Il n'y a pas de self interaction, elle obéit au principe de Pauli et introduit l'effet d'échange.
- Elle ne tient pas compte des effets de corrélations électroniques.
- L'énergie de Hartree-Fock lui manque le terme d'énergie de corrélation donnée par la différence entre l'énergie exacte et l'énergie de Hartree-Fock, $E_C = E_{\text{exact}} - E_{\text{HF}}$. Cette partie de l'énergie même si elle est très petite par rapport aux autres, elle n'est pas négligeable [10].

Donc d'autres approches demeurent encore nécessaires. Parmi lesquelles, on peut citer la théorie de la DFT ; C'est ce que nous allons voir dans ce qui suit.

I.2.5 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La DFT est la théorie qui a permis le développement considérable que l'on connaît du calcul ab-initio. L'idée principale de cette théorie réside dans le fait que toutes les propriétés d'un système d'électrons en interaction peuvent être considérées comme une fonctionnelle de la densité de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$ et non pas à travers la fonction d'onde de chaque électron (le cas pour la méthode Hartree-Fock).

Dans la DFT, les états des N électrons du système sont déterminés en appliquant le principe variationnel à une fonctionnelle, c.-à-d. une fonction d'une autre fonction, la première étant l'énergie totale et la deuxième la densité électronique.

Du point de vue historique, la DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas (1927) et Fermi (1928) [12, 13] qui ont exprimé l'énergie en terme de densité (1928). Mais la théorie de la DFT a été établie, formellement, en 1964 par deux théorèmes qui furent énoncés et démontrés par Hohenberg et Kohn [14] d'une part et Kohn et Sham [15] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT que l'on utilise aujourd'hui.

Avant d'aborder les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité, il nous paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie, la densité électronique (ρ).

I.2.5.1 La densité électronique

La densité électronique, définie pour un système à n électrons par [16] :

$$\rho(\vec{r}) = n \int \dots \int d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_n |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n)|^2 \quad \text{I.25}$$

La densité $\rho(\mathbf{r})$ détermine la probabilité de trouver n'importe quel des N électrons dans l'élément de volume $d\mathbf{r}_1$, quel que soit son spin, et quel que soit la position et le spin des $(N-1)$ autres électrons.

La densité possède les propriétés importantes suivantes :

- $\rho(r)$ est une fonction positive qui dépend seulement des trois coordonnées (x, y, z) de l'espace, contrairement à la fonction d'onde électronique qui dépend de $3N$ coordonnées spatiales plus N coordonnées de spin. Ceci permet de réduire le temps des calculs lors de l'utilisation de la densité au lieu de la fonction d'onde dans les calculs de la structure électronique.
- Cette quantité s'annule à l'infini et vaut n (nombre total d'électrons) lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace :

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \text{ et } \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = n \quad \text{I.26}$$

- Contrairement à la fonction d'onde, la densité électronique est une observable qui peut être mesurée par diffraction neutronique.

I.2.5.2 Approximation de Thomas-Fermi

Thomas et Fermi ont montré que l'énergie totale d'un gaz homogène d'électrons est fonction de sa densité électronique $\rho(\vec{r})$ [12, 13], Dans leur modèle, ils utilisent des expressions classiques pour l'énergie cinétique du gaz d'électrons sans interaction, le potentiel attractif nucléaire-électronique et le potentiel répulsif électron-électron pour établir l'expression suivante de l'énergie [16] :

$$E_{\text{TF}}[\rho(\vec{r})] = \underbrace{\frac{3(3\pi^2)^{2/3}}{10} \int \rho(\vec{r})^{5/3} d\vec{r}}_{E_C} - \underbrace{Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r}}_{V_{\text{ext}}} + \underbrace{\frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_i)\rho(\vec{r}_j)}{r_{ij}} d\vec{r}_i d\vec{r}_j}_{V_{e-e}} \quad \text{I.27}$$

On observe dans cette formule que l'énergie est fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ qui elle-même est une fonction de la coordonnée \vec{r} , d'où la notion de fonctionnelle. En 1964, Hohenberg et Kohn ont repris cette idée pour formuler la théorie de la DFT.

I.2.5.3 Théorèmes d'Hohenberg-Kohn (1964)

Hohenberg et Kohn se sont inspirés du modèle de Thomas-Fermi pour énoncer deux théorèmes importants sur lesquels repose la DFT [14] :

I.2.5.3.a Premier théorème (théorème de l'existence)

« L'énergie totale de l'état fondamental E d'un système à plusieurs électrons est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$ pour un potentiel externe $V_{\text{ext}}(r)$ donné ».

La fonctionnelle énergie s'exprime :

$$E[\rho] = \underbrace{T[\rho] + V_{e-e}[\rho]}_{F_{\text{HK}}} + V_{\text{ext}}[\rho] \quad \text{I.28}$$

$T[\rho]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique, $V_{e-e}[\rho]$ l'énergie potentielle due à l'interaction entre électrons et $V_{ext}[\rho]$ est le potentiel externe qui représente l'interaction entre les électrons et les noyaux .

Les deux premières quantités sont rassemblés en une fonctionnelle universelle F_{HK} , puisque elle ne dépend pas du potentiel externe :

$$E[\rho] = F_{HK} + \int \rho(r_1) V_{ext}(r_1) dr_1 \quad \text{I.29}$$

Illustration : Le schéma ci-dessous montre l'utilité de ce premier théorème. Les flèches simples indiquent que si nous connaissons le potentiel externe, on peut résoudre l'équation de Schrödinger et déterminer les différents états électroniques (les fonctions d'ondes) ainsi que l'état fondamental et la densité électronique associée $\rho_0(\vec{r})$ [17].

$$\begin{array}{ccc} \hat{V}_{ext}(\vec{r}) & \Leftrightarrow & \rho_0(\vec{r}) \\ \downarrow & & \uparrow \\ \Psi_i(\vec{r}) & \rightarrow & \Psi_0(\vec{r}) \end{array}$$

Le premier théorème (HK), représenté par la flèche double, permet de compléter ce cycle. Cela signifie que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées si l'on connaît la densité électronique de l'état fondamental.

Pour déterminer l'énergie des états fondamentaux correspondant à un potentiel externe donné, il est nécessaire de faire appel au principe variationnel, qui forme la base du deuxième théorème de HK .

I.2.5.3.b Deuxième théorème (le principe variationnel)

La fonctionnelle de l'énergie $E[\rho]$ est minimale quand la densité électronique $\rho(r)$ correspond à la densité de l'état fondamental $\rho_0(r)$.

On peut formuler cela de la manière suivante :

$$\left. \frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right|_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad \text{et} \quad N = \int \rho_0(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{I.30}$$

I.2.6 Les équations de Kohn et Sham

Kohn et Sham (KS) [15] ont proposé en 1965 une approche qui consiste à remplacer ce système d'électrons corrélés, impossible à résoudre analytiquement, par un système fictif d'électrons indépendants évoluant dans un potentiel externe effectif $V_S(\vec{r})$ qui représente le potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ et l'effet des autres électrons. mais ayant la même densité électronique (**Figure I-3**) .

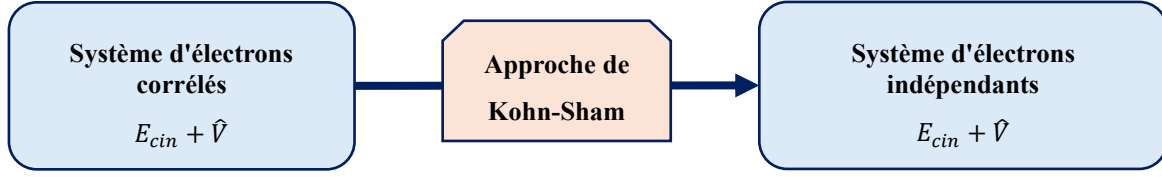


Figure I.3: Modélisation d'un système d'électrons corrélés par un système d'électrons indépendants (Approche de KS)

L'équation de Schrödinger est donc reformulée en termes de ce que l'on convient d'appeler les équations mono-électroniques de Kohn et Sham [18] :

$$\left[\underbrace{-\frac{1}{2}\vec{\nabla}_i^2 + V_S(\vec{r})}_{H_{KS}} \right] \phi_i(\vec{r}) = E_i \phi_i(\vec{r}) \quad \text{I.31}$$

L'énergie cinétique et la densité électronique sont données par :

$$T_S[\rho(\vec{r})] = T_S[\{\phi_i(\vec{r})\}] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\vec{r}) \vec{\nabla}_i^2 \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{I.32}$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad \text{I.33}$$

Pour le système fictive, l'énergie totale est donnée par :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + \int V_S(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{I.34}$$

Par minimisation de cette énergie par rapport à la densité on obtient :

$$\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = 0 \rightarrow \frac{\partial T_S[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} + V_S(\vec{r}) - \mu = 0; \quad (\mu \text{ est un paramètre de Lagrange}) \quad \text{I.35}$$

Pour le système Réel, l'énergie totale, qui est la même que celle du système fictif, est donnée par :

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{ext}[\rho(\vec{r})] + E_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad \text{I.36}$$

$T[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie cinétique corrélée du système réel (inconnue)

$E_{ext}[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie potentielle externe du système réel (connue)

$$E_{ext}[\rho(\vec{r})] = \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \sum_{K=1}^P \int \frac{Z_K}{|\vec{r} - \vec{r}_K|} \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{I.37}$$

Dans l'expression de l'énergie du système réel, on peut aisément faire apparaître le terme de l'énergie cinétique du système fictif. On peut donc reformuler l'équation (I.37) de la manière suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] + E_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad \text{I.38}$$

$$E[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + E_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + \underbrace{(T[\rho(\vec{r})] - T_S[\rho(\vec{r})])}_{\text{corrélation dynamique } E_c} + \underbrace{(E_{e-e}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})])}_{\text{échange } E_x} \quad \text{I.39}$$

$$E[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + E_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + \underbrace{E_C[\rho(\vec{r})] + E_X[\rho(\vec{r})]}_{E_{XC}} \quad \text{I.40}$$

$$E[\rho(\vec{r})] = T_S[\rho(\vec{r})] + E_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad \text{I.41}$$

$J[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie de la répulsion électrostatique de Coulomb donnée en fonction du potentiel de Hartree $V_H(\vec{r})$ par :

$$J[\rho(\vec{r})] = \int V_H(\vec{r})\rho(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad \text{I.42}$$

$E_{XC}[\rho(\vec{r})]$: est un terme correctif introduit ici pour tenir compte de l'effet d'échange (due au principe d'exclusion de Pauli) et de la corrélation dynamique des électrons par :

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = \int V_{XC}(\vec{r})\rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad \text{I.43}$$

En minimisant la fonctionnelle de l'énergie du système réel par rapport à la densité on obtient :

$$\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = 0 \rightarrow \frac{\partial T_S[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} + V_{EXT}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) - \mu = 0 \quad \text{I.44}$$

Si l'on compare cette dernière équation à l'équation similaire pour un système d'électrons non-interagissant, se déplaçant dans un potentiel effectif $V_S(\vec{r})$:

$$\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = \frac{\partial T_S[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} + V_S(\vec{r}) - \mu = 0 \quad \text{I.45}$$

on trouve que les deux équations sont identiques si:

$$V_S(\vec{r}) = V_{EXT}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \quad \text{I.46}$$

nous pouvant en déduire que les équations mono-électroniques de Kohn et Sham peuvent être exprimé de la manière suivante :

$$\left[-\frac{1}{2} \vec{\nabla}_i^2 + \overbrace{V_{EXT}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r})}^{V_S(\vec{r})} \right] \phi_i(\vec{r}) = E_i \phi_i(\vec{r}) \quad \text{I.47}$$

$$V_{\text{ext}}(\vec{r}) = \sum_{K=1}^P \frac{Z_K}{|\vec{r} - \vec{r}_K|}; \quad V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|}; \quad V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho(\vec{r})}; \quad \rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \text{ et}$$

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

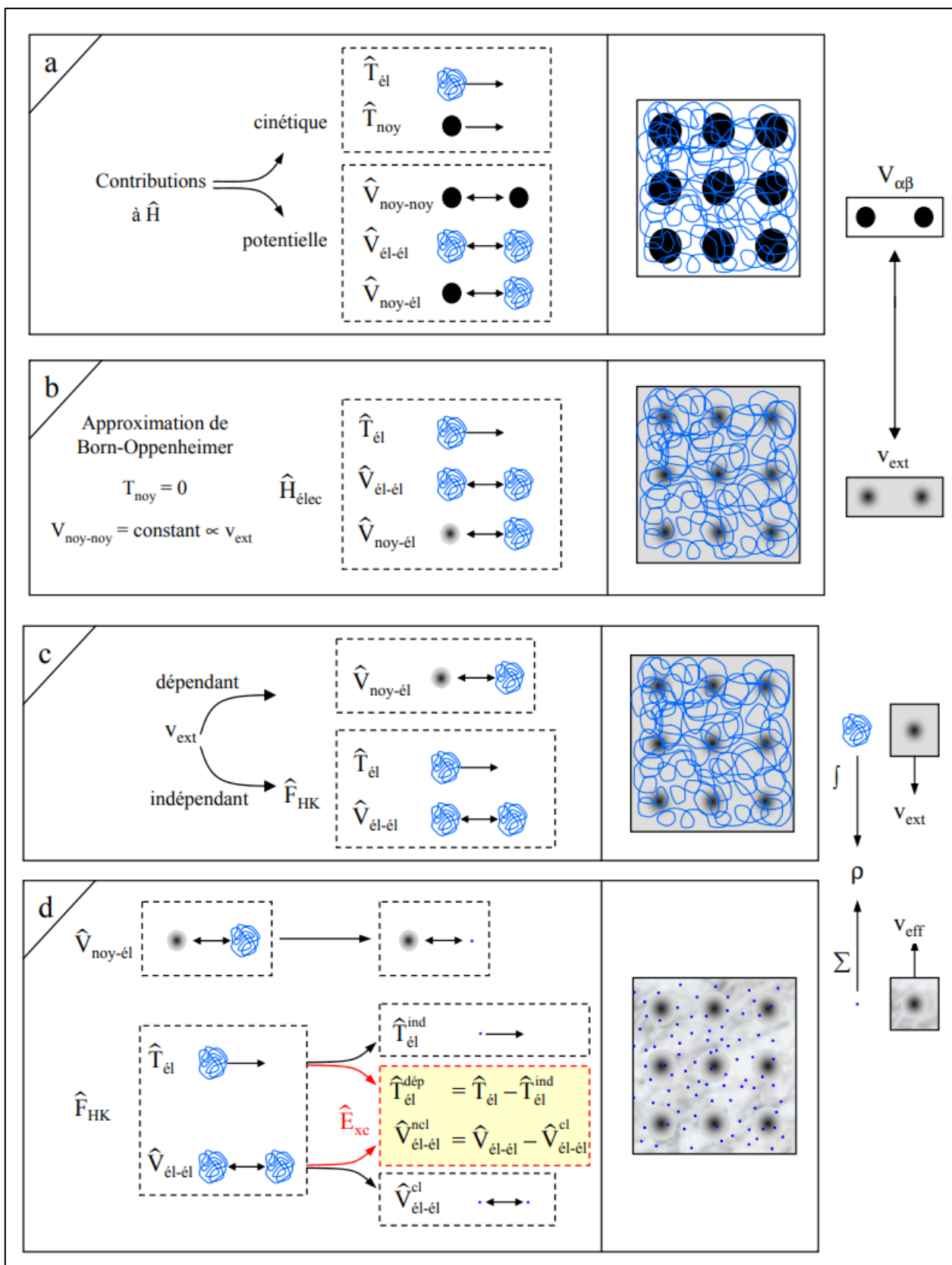


Figure I.4: Passage d'un problème à N électrons en interaction à un problème à N électrons indépendants

I.2.7 Résolution des équations de Kohn-Sham (Cycle autocohérent électronique)

La résolution des équations de Kohn-Sham nécessite :

le choix de la base des fonctions d'ondes pour projeter les états monoélectroniques de Kohn-Sham que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelés orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme suivante :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\alpha=1}^M C_{i\alpha} \varphi_{\alpha}(\vec{r}) \quad \text{I.48}$$

Où : $\varphi_{\alpha}(\vec{r})$ sont les fonctions de base, $C_{i\alpha}$ sont les coefficients d'expansion de la fonction d'onde i . et M représente le nombre de fonctions de base. La résolution des équations de Kohn et Sham se résume à la détermination des coefficients $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupés qui minimisent l'énergie totale.

Le choix de la forme du potentiel effectif généré par un nombre infini de noyaux ou d'ions, c-à-d, le potentiel externe qui peut être déterminé de façon auto-cohérente. A partir d'une densité $\rho_i^{in}(\vec{r})$ (Généralement construite à partir d'une superposition de densités atomiques $(\rho_i^{in} = \rho^{crystal} = \sum_{at} \rho^{at})$), on calcul V_H et V_{XC} pour une approximation choisie. Le potentiel de Hartree peut être calculé soit par intégration directe de la densité, ou par résolution de l'équation de Poisson ($\nabla^2 V_H = -4\pi\rho$), Le potentiel d'échange-corrélation est défini par la dérivée par rapport à la densité de l'énergie d'échange-corrélation, donnée par une des approximations vues dans la section suivante.

Maintenant et puisque nous avons le potentiel de Kohn-Sham, on peut résoudre les équations (1.48), Une fois les éléments de la matrice hamiltonienne et de recouvrement ont été calculés, les valeurs et les vecteurs propres sont déterminés par diagonalisation de la matrice suivante :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad \text{I.49}$$

avec H ; la matrice hamiltonienne et S ; la matrice de recouvrement, de rang égal à M . Les c_i sont des vecteurs contenant les M coefficients $C_{i\alpha}$, pour chaque orbitale $\phi_i(\vec{r})$.

Les vecteurs propres ainsi obtenus sont les ϕ_i de Kohn-Sham, à partir desquelles on détermine une nouvelle densité ρ^{out} . On compare ensuite ρ^{out} et ρ^{in} , si elles sont différentes, on détermine une nouvelle ρ^{in} en mélangeant ρ^{out} et ρ^{in} de la manière suivante :

$$\rho_{i+1}^{in}(\vec{r}) = \alpha \rho_i^{out}(\vec{r}) + (1 - \alpha) \rho_i^{in}(\vec{r}) \quad \text{I.50}$$

Où l'indice i représente la $i^{\text{ème}}$ itération et α est un paramètre de mixage ($0 < \alpha \leq 1$). . Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée . L'ensemble de cette procédure est représenté sur la **Figure (I-5)**.

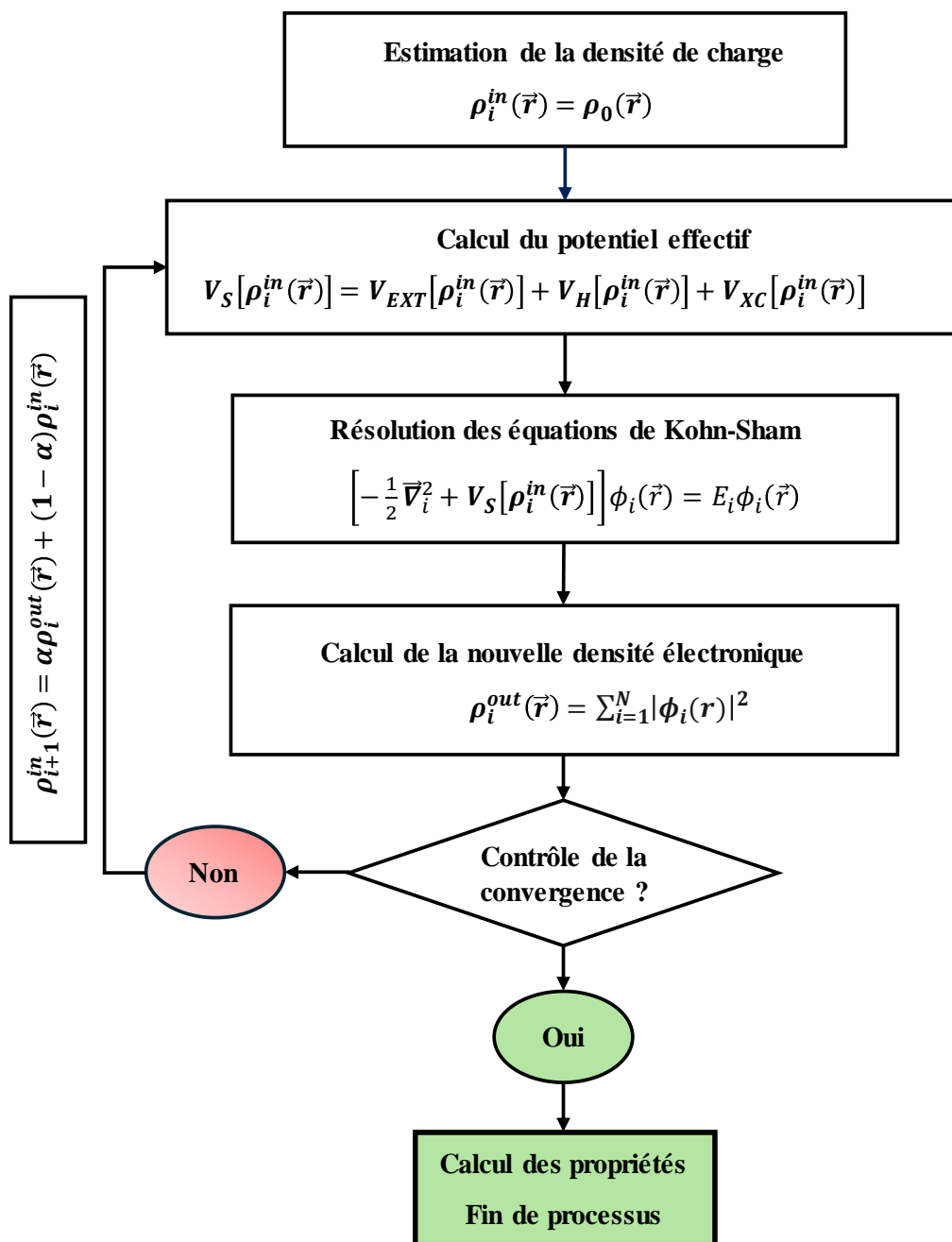


Figure I.5: Schéma itératif de la procédure auto-cohérente destinée à résoudre les équations de Kohn-Sham.

I.2.8 Le potentiel d'échange-corrélation

Comme nous l'avons vu précédemment, la résolution de l'équation de Kohn-Sham pour déterminer la structure électronique nécessite la connaissance du potentiel d'échange et de corrélation , ce qui conduit à introduire certaines approximations.

1.2.8.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA « Local Density Approximation », a été proposée pour la première fois par Kohn et Sham (1965) [15], qui consiste à considérer la densité comme celle d'un gaz d'électrons homogènes pour lequel la densité électronique est constante en tout point de l'espace. La densité électronique est supposée localement uniforme, L'influence des variations de la densité autour d'un point r sur l'échange-corrélation est négligée, et la fonctionnelle d'échange- corrélation s'écrit :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad I.51$$

$\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$: est l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(\vec{r})$. Elle peut, généralement, être séparée en une énergie d'échange $\varepsilon_X^{LDA}(\rho)$ et énergie de corrélation $\varepsilon_C^{LDA}(\rho)$, tel que :

$$\varepsilon_{XC}^{LDA}(\rho) = \varepsilon_X^{LDA}(\rho) + \varepsilon_C^{LDA}(\rho) \quad I.52$$

$\varepsilon_X^{LDA}(\rho)$: représente l'énergie d'échange d'un électron dans un gaz d'électrons uniforme, elle est calculée par la formule [19]:

$$\varepsilon_X^{LDA}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho}{\pi} \right)^{1/3} \quad I.53$$

Pour la partie de corrélation, aucune expression analytique explicite de ce type n'est connue . A l'heure actuelle, il n'existe que des formules approchées qui ont été pré calculées et paramétrées à partir de simulations Monte Carlo quantiques.

La LDA donne de bons résultats surtout dans le cas de systèmes covalents et les métaux simples pour lesquels la densité électronique varie lentement, En revanche, la LDA sous-estime les paramètres de maille , les longueurs des liaisons et donne des gaps trop faibles pour les semi-conducteurs et les composés isolants. C'est pourquoi, il est nécessaire d'introduire d'autres approximations.

1.2.8.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé (GGA : Generalized Gradient Approximations) apporte une amélioration par rapport à la LDA. Dans l'approximation locale, le potentiel E_{XC} ne dépend que de la densité $\rho(\vec{r})$ alors que dans l'approximation GGA, le potentiel s'exprime en fonction de la densité électronique locale $\rho(\vec{r})$ et de son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$ l'expression du terme échange-corrélation s'écrit dans sa forme générale [20] :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{GGA}(\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad I.54$$

Où : $\varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})]$ Représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction simultanée de densité inhomogène.

De façon générale, la GGA améliore par rapport à la LDA un certain nombre de propriétés comme l'énergie totale ou l'énergie de cohésion. Cependant, la GGA comme la LDA sous-estime le gap. Dans certains cas, la sous-estimation du gap peut atteindre jusqu'à 50% par rapport aux valeurs expérimentales [21].

Comme un exemple de fonctionnelles d'échange-corrélation GGA, l'expression de la fonctionnelle proposée par Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [10, 22], celui utilisée dans Ce manuscrit, est :

$$E_{XC}^{PBE}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})] = E_X^{PBE}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})] + E_C^{PBE}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})] \quad I.55$$

La fonctionnelle de l'énergie de l'échange E_X^{PBE} est donnée par :

$$E_X^{PBE}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{LDA}(\vec{r}) F_X(s) d\vec{r} \quad I.56$$

$$F_X(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2 / \kappa}, s = \frac{|\nabla\rho|}{2K_F\rho} \text{ et } K_F = \sqrt[3]{3\pi^2\rho} \quad I.57$$

$$\kappa = 0.804, \mu = 0.21951$$

La fonctionnelle de l'énergie de corrélation est donnée par :

$$E_C^{PBE}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})] = \int (\varepsilon_C^{LDA}(\vec{r}) + H(\vec{r}, s)) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad I.58$$

$$H(\vec{r}, s) = \gamma \log \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right], A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \left(\frac{-\varepsilon_C^{LDA}}{\gamma} \right) - 1 \right]^{-1}, t = \frac{|\nabla\rho|}{2K_s\rho} \text{ et } K_s = \sqrt{4K_F/\pi} \quad I.59$$

$$\gamma = 0.031090690869 \text{ et } \beta = 0.066724550$$

On remarque que l'avantage des dernières formules de fonctionnelle est qu'elles permettent de retrouver de manière correcte les cas limites d'une densité uniforme (cas du gaz d'électrons homogène, LDA).

I.2.8.3 Les fonctionnelles hybrides

L'échec de la LDA et GGA dans la prédiction de la bande interdite de nombreux matériaux semi-conducteurs ont été résolues grâce à l'utilisation de fonctions hybrides [23]. Ces fonctions hybrides se sont révélées très efficaces et précises pour prédire la bande interdite de divers matériaux. Le terme hybride fait référence à l'utilisation combinée de l'énergie d'échange exacte du Hartree-Fock et de l'énergie d'échange-corrélation du DFT, est définie comme :

$$E_{XC}^{hyb}[n] = E_C^{PBE} + \alpha E_X^{HF,CD}(\omega) + (1 - \alpha) E_X^{PBE,CD}(\omega) + E_X^{PBE,LD}(\omega) \quad I.60$$

Avec E_C^{PBE} corrélation électronique PBE, $E_X^{HF,CD}$ échange aux courtes distances de Hartree-Fock, $E_X^{PBE,CD}$ échange aux courtes distances PBE, $E_X^{PBE,LD}$ échange aux longues distances PBE, α est un paramètre de mixage et ω est un paramètre ajustable.

Plusieurs fonctionnelles hybrides d'échange-corrélation ont été récemment développées, notamment B3PW91, B3LYP, PBE0, HSE03 et HSE06. Parmi elles, les fonctionnelles hybrides HSE03 et HSE06 sont généralement considérées comme offrant de meilleures prédictions de la bande interdite par rapport aux autres fonctionnelles d'échange-corrélation ($\alpha=0.25$, $\omega = 0.2$ pour HSE06)[24].

I.2.8.4 Le potentiel de Becke Johnson modifié (mBJ)

Pour améliorer les valeurs des énergies de gap, sous-estimée par les approximations GGA et LDA, Tran et Blaha [25] ont proposé en 2009 une nouvelle version de potentiel d'échange qui modifie et améliore le potentiel de Becke et Johnson (BJ) [26] publiée en 2006, Il s'agit du potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Tran Blaha) qui a été implémenté dans la dernière version du code ab initio Wien2k .

Le potentiel modifié de Becke et Johnson (mbj) s'écrit comme suit :

$$V_{X,\sigma}^{mBJ}(r) = cV_{X,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad I.61$$

Où $\rho_\sigma(r)$: est la densité des électrons de spin:

$$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{n_\sigma} |\Psi_{i,\sigma}(r)|^2 \quad I.62$$

$t_\sigma(r)$: est la densité de l'énergie cinétique :

$$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_\sigma} \nabla \Psi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \Psi_{i,\sigma}(r) \quad I.63$$

$V_{X,\sigma}^{BR}(r)$: est le potentiel de Becke-Roussel (BR) ,qui a été proposé pour modéliser le potentiel coulombien créé par le trou d'échange :

$$V_{X,\sigma}^{BR}(r) = -\frac{1}{b_\sigma(r)} \left(1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)} \right) \quad I.64$$

$x_\sigma(r)$: est déterminé à partir de $\rho_\sigma(r)$, $\nabla \rho_\sigma(r)$, $\nabla^2 \rho_\sigma(r)$ et $t_\sigma(r)$.

tandis que le terme $b_\sigma(r)$ a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$b_{\sigma}(r) = \left(\frac{x_{\sigma}^3(r) e^{-x_{\sigma}(r)}}{8\pi\rho_{\sigma}(r)} \right)^{1/3} \quad \text{I.65}$$

σ : est l'indice de spin.

Dans l'équation (1.61), c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{|\nabla\rho_{\sigma}(r)|}{\rho_{\sigma}(r)}$:

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{\text{cell}}} \int_{\text{cell}} \frac{|\nabla\rho_{\sigma}(r')|}{\rho_{\sigma}(r')} d^3r' \right)^{1/2} \quad \text{I.66}$$

α et β sont des paramètres ajustables ($\alpha=0.012$ (sans dimension) et $\beta=1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$) et V_{cell} est le volume de la maille unitaire.

L'équation (1.61) a été choisie de manière à rétablir le potentiel d'échange de la LDA (quelque soit la valeur de c) pour une densité d'électrons constante. De plus, Pour $c=1$, le potentiel BJ original est reproduit.

I.2.9 Les principales implémentations de la DFT

La résolution des équations de Kohn-Sham dans le cadre de la DFT nécessite, le choix des implémentations de cette dernière qui sont utilisés pour décrire le potentiel et les orbitales de Kohn et Sham (les fonctions d'onde prises comme base). **La figure (I-6)** donne un aperçu des différents implémentations envisageables. Lors du choix des caractéristiques de l'implémentation, quatre considérations doivent être retenus :

1. *Choix du traitement de l'énergie cinétique* : L'énergie cinétique peut être traitée de manière non relativiste pour les éléments légers, tandis qu'une formulation relativiste permet d'améliorer considérablement les calculs sur les systèmes contenant des éléments lourds, comme les terres rares.
2. *Choix du traitement de l'échange-corrélation* : est relativement indépendant des conditions aux limites, de la forme du potentiel, et de la base choisis pour les $\phi_i(r)$.
3. *Choix des bases sur lesquelles sont projetées les fonctions d'ondes* : Les bases de type orbitale localisée ou orbitales atomiques (numérique, de type Slater et de type Gaussienne) peuvent être utilisées pour les systèmes périodiques et les systèmes aperiodiques (molécules). Les bases d'ondes planes sont adaptées pour le traitement des systèmes périodiques (cristaux).
4. *Choix du potentiel* : Le traitement du potentiel est très étroitement lié au choix de la base, par exemple : une base d'ondes planes pure ne peut être utilisée qu'avec un pseudopotentiel, tandis qu'une base d'ondes planes augmentées est généralement employée dans un traitement tous électrons, en appliquant les conditions aux limites périodiques.

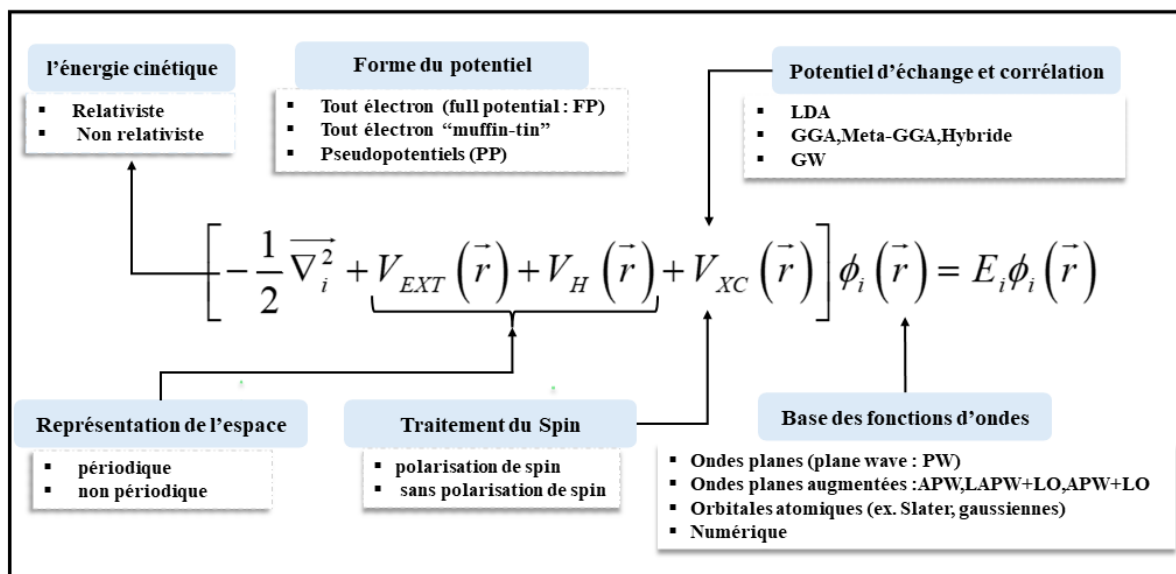


Figure I.6: Visualisation schématique des principaux choix d'implémentation dans la DFT

I.2.10 Les méthodes employées dans le présent mémoire

Dans ce travail, nous avons choisi d'utiliser deux méthodes : la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (**Full Potential Linearized Augmented Plane Waves, FP-LAPW**) qui a été implémentée dans le code ab initio *Wien2k*, et l'approche **Pseudo-Potential PP** du code *CASTEP*. Le choix et les principes fondamentaux de ces deux méthodes, ainsi que leurs implémentations, sont détaillés dans la section suivante.

I.2.10.1 La méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW)

L'une du code que nous avons utilisé pour obtenir les résultats présentés dans cette Mémoire est le code *Wien2k*, qui utilise la méthode FP-LAPW, dédiée aux cristaux infinis et périodiques, Cette méthode trouve ses origines dans les travaux de Slater [27] où il a utilisé les ondes planes augmentées (APW) comme base de fonction d'onde pour la résolution des équations de Schrödinger monoélectroniques. Afin d'apporter plus de clarté, nous commencerons par présenter ici la méthode des ondes planes augmentées (APW), suivie de ses améliorations successives : la méthode des ondes planes linéarisées (LAPW) et celle des ondes planes augmentés FP-LAPW

I.2.10.1.a La méthode APW (Slater 1964)

La méthode APW (**Augmented Plane Wave**) a été développée par Slater en 1937 [27]. Dans laquelle il a introduit l'approximation muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Cette approximation suppose que l'espace cristallin est divisée en deux régions (Figure (I-7)) :

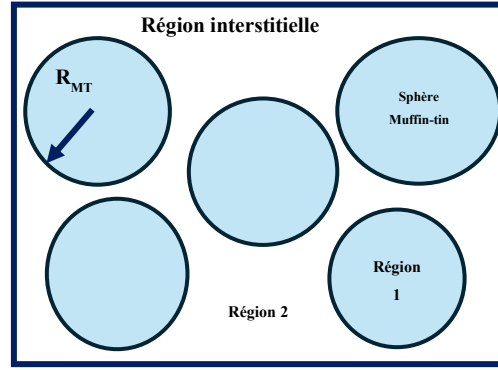


Figure I.7: Répartition du réseau en sphères atomiques et en région interstitielle

- La première région appelé la région de Muffin-Tin (**MT**) est prise près du noyau atomique, où le potentiel et la fonction d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé (le potentiel varie fortement), Donc, dans cette région qui est définie par des sphères atomiques (S_α) du rayon R_α , le potentiel est sphériquement symétrique et les fonctions d'ondes sont des fonctions radiales.
- La deuxième région c'est la région interstitielle **I** (des zones hors sphères), où le potentiel et les fonctions d'onde varient lentement et peuvent être considérés comme étant lisses. Dans cette région les fonctions d'ondes sont développées sur une base d'ondes planes. [28] soit :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} , & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(\vec{r}) , & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad \text{I.67}$$

Où Ω est le volume de la maille unitaire, $C_{\vec{G}}$ est un coefficient du développement en ondes planes, \vec{G} est le vecteur du réseau réciproque, \vec{K} est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin réduite, A_{lm} est les coefficients du développement en harmoniques sphériques, $Y_{lm}(\vec{r})$ les harmoniques sphériques.

$u_l(r, E_l)$: la solution radiale de l'équation de Schrödinger pour l'énergie E_l et donnée par:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \quad \text{I.68}$$

$V(r)$: est le potentiel à l'intérieur de la sphère muffin-tin et E_l représente l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît à la limite de la sphère comme le montre l'équation de Schrödinger [28]:

$$(E_2 - E_1) r u_1(r) u_2(r) = u_2 \frac{d^2 u_1(r)}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 u_2(r)}{dr^2} \quad \text{I.69}$$

où, u_1 et u_2 sont respectivement, des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 .

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

Slater a justifié l'utilisation de ces fonctions en remarquant que [29]:

- les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant ;
- les fonctions radiales sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique lorsque E_l est égale à une valeur propre.

Cependant, pour assurer la continuité aux limites des sphères dans la méthode APW, les coefficients A_{lm} ont été définis en fonction des coefficients C_G des ondes planes. Ces coefficients sont ainsi définis par l'expression suivante [28] :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} u_l(R_{MT})} \sum_{\vec{G}} C_G J_l(|\vec{K} + \vec{G}| R_{MT}) Y_{lm}^*(\vec{K} + \vec{G}) \quad I.70$$

J_l : est la fonction de Bessel à l'ordre l .

En analysant cette dernière formule, on constate que les coefficients A_{lm} dépendent au dénominateur des fonctions radiales $u_l(R_{MT})$ qui, pour une certaine énergie E_l , peuvent être nulles à la limite de la surface de la sphère muffin-tin. C'est ce qu'on appelle le problème de l'**asymptote**. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode APW, notamment celles proposées par Andersen.

I.2.10.1.b La méthode LAPW

La méthode LAPW (linearized augmented plane wave) est une modification fondamentale de la méthode APW de Slater. Elle fournit une base plus flexible et plus précise pour le calcul de structure de bandes des réseaux cristallins.

Les fonctions de base dans les sphères MT pour un potentiel ayant une symétrie sphérique sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $u_l(r)$ et de leurs dérivées $\dot{u}_l(r)$ par rapport à l'énergie multipliées par les harmoniques sphériques, Les fonctions radiales $u_l(r)$ et leurs dérivées sont orthogonales à toute états de Cœur , elles sont obtenus dans les sphères MT en leurs imposant de satisfaire l'équation suivante:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = r u_l(r) \quad I.71$$

Avec ce développement, la forme explicite des fonctions de base est :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & , \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(\vec{r}) & , \vec{r} \in S_{\alpha} \end{cases} \quad \text{I.72}$$

Où B_{lm} sont les coefficients correspondant à la fonction $\dot{u}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Comme dans la méthode APW, les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans la zone interstitielle et les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l comme suit:

$$u_l(r, E) = u_l(r, E_l) + (E - E_l) \underbrace{\left. \frac{\partial u_l(r, E_l)}{\partial E_l} \right|_{E_l=E_0}}_{\dot{u}_l(r, E_l)} + O(E - E_l)^2 \quad \text{I.73}$$

Où $O(E - E_l)^2$ représente l'erreur quadratique énergétique.

En général, si u_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{u}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW. Dans la sphère MT, les fonctions u_l et \dot{u}_l sont orthogonales en tout état de cœur. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur¹ avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l . Le développement en orbitales locales est la solution idéale dans de tels cas. On doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible car cette option n'est pas disponible dans tous les programmes.

I.2.10.1.c La méthode LAPW+LO

L'utilisation de la troisième catégorie de fonction de base évite l'utilisation de nombreuses fenêtres en ajoutant la base des orbitales locales afin de développer la méthode LAPW. A partir d'une seule fenêtre d'énergie, on peut traiter l'ensemble des bandes. *Singh [30]* a donné ces orbitales, notées « LO » avec la combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

¹ Un état de semi-cœur est un état ayant un statut ambigu, c'est à-dire un état intermédiaire entre un état de valence et un état de cœur

$$\varphi_{\alpha,lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & , \vec{r} \in I \\ [A_{lm}^{\alpha,lo} u_l(r, E_l^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,lo} \dot{u}_l(r, E_l^\alpha) + C_{lm}^{\alpha,lo} u_l(r, E_{LO}^\alpha)] Y_{lm}(\vec{r}) & , \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad I.74$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non pas seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large.

I.2.10.1.d La méthode APW+lo

Le problème rencontré dans la méthode APW était la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes les deux une limitation importante.

Sjöstedt, Nordström et Singh ont récemment apporté une amélioration supplémentaire en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) mais qui ne requiert malgré tout qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant maintenant $u_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Etant donné qu'il a été démontré précédemment qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales.

Une base « APW+lo » est donc définie par l'association des fonctions suivantes [28, 31]. Des fonctions ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & , \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(\vec{r}) & , \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad I.75$$

Les orbitales locales :

$$\varphi_{\alpha,lo}^{lm}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & , \vec{r} \in I \\ [A_{lm}^{\alpha,lo} u_l(r, E_l^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,lo} \dot{u}_l(r, E_l^\alpha) + C_{lm}^{\alpha,lo} u_l(r, E_{LO}^\alpha)] Y_{lm}(\vec{r}) & , \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad I.76$$

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

I.2.10.1.e Le concept de la méthode FP-LAPW:

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) combine le choix de l'ensemble de base LAPW (ou bien APW+lo) avec le traitement complet de potentiel et la densité de charge sans aucune approximation de forme dans la région interstitielle et à l'intérieur des Muffin Tin.

La densité de charge est divisée en deux parties ; la charge dans la région interstitielle représentée par des ondes planes et la charge dans les sphères Muffin tin représentée par une combinaison de produit des fonctions radiales et des harmoniques sphériques :

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{i\vec{K}\vec{r}} & , \quad \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} \rho_{lm} Y_{lm}(\vec{r}) & , \quad \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad \text{I.77}$$

De la même manière, Le potentiel est développé sous la forme [32]:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{i\vec{K}\vec{r}} & , \quad \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(\vec{r}) & , \quad \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad \text{I.78}$$

I.2.10.2 Le code Wien2k

Le code **Wien2K** est un programme de calculs développé par *Blaha* et ses collaborateurs à l'institut de chimie des matériaux de l'université technique de Vienne (Autriche) [33]. Ce code a été distribué pour la première fois en **1990**, Et bien sur depuis il est passé par plusieurs version, passant du code WIEN nommé WIEN97, Jusqu'à la version la plus améliorée actuelle nommée WIEN2k. Il se présente sous forme d'un programme informatique écrit en **Fortran 90** et fonctionne sous un système d'exploitation **Linux**.

Le code Wien2k permet de prédire, par un calcul ab-initio, les propriétés structurales, mécaniques, électroniques, optiques et magnétiques des matériaux en utilisant la méthode des ondes planes augmentées **FP-LAPW**, mis en œuvre au sein de la **DFT**.

L'organigramme de celui-ci est représenté schématiquement dans la figure (I-8)[34]. Les différents programmes indépendants que comprend le code WIEN2k sont liés par le C-SHELL SCRIPT. Ils peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes:

I.2.10.2.a L'initialisation

Dans l'initialisation, la première étape est de créer un fichier d'entrée *case.struct*. Ce fichier contient tous les détails de la structure telle que le type du réseau, le groupe d'espace, les paramètres de maille et les positions des atomes à l'intérieur de la cellule. Après avoir généré le fichier *case.struct* on peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne *init_lapw*, qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux. Les programmes nécessaires sont :

NN	Vérifier les distance entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère Muffin-Tin.
SGROUP	Il définit et détermine le groupe d'espace de la structure étudiée, le fichier de sortie est <i>case.struct.sgroup</i> .
SYMMETRY	Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau contrôlé par le rayon de coupure R_{mt} . K_{max} (en général 6 et 9) et détermine les matrices de rotation locale.
LSTART	un programme qui génère les densités atomiques qui seront utilisées par DSTART et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande (c'est-à-dire on choisit le potentiel V_{XC} , par exemple, LSDA, GGA). De plus ce programme demande l'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence (elle est généralement égale a -6,0 Ry.).
KGEN	il génère une maille K dans la zone de Brillouin(le nombre de points k est écrit dans le fichier «case.klist »).
DSTART	génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

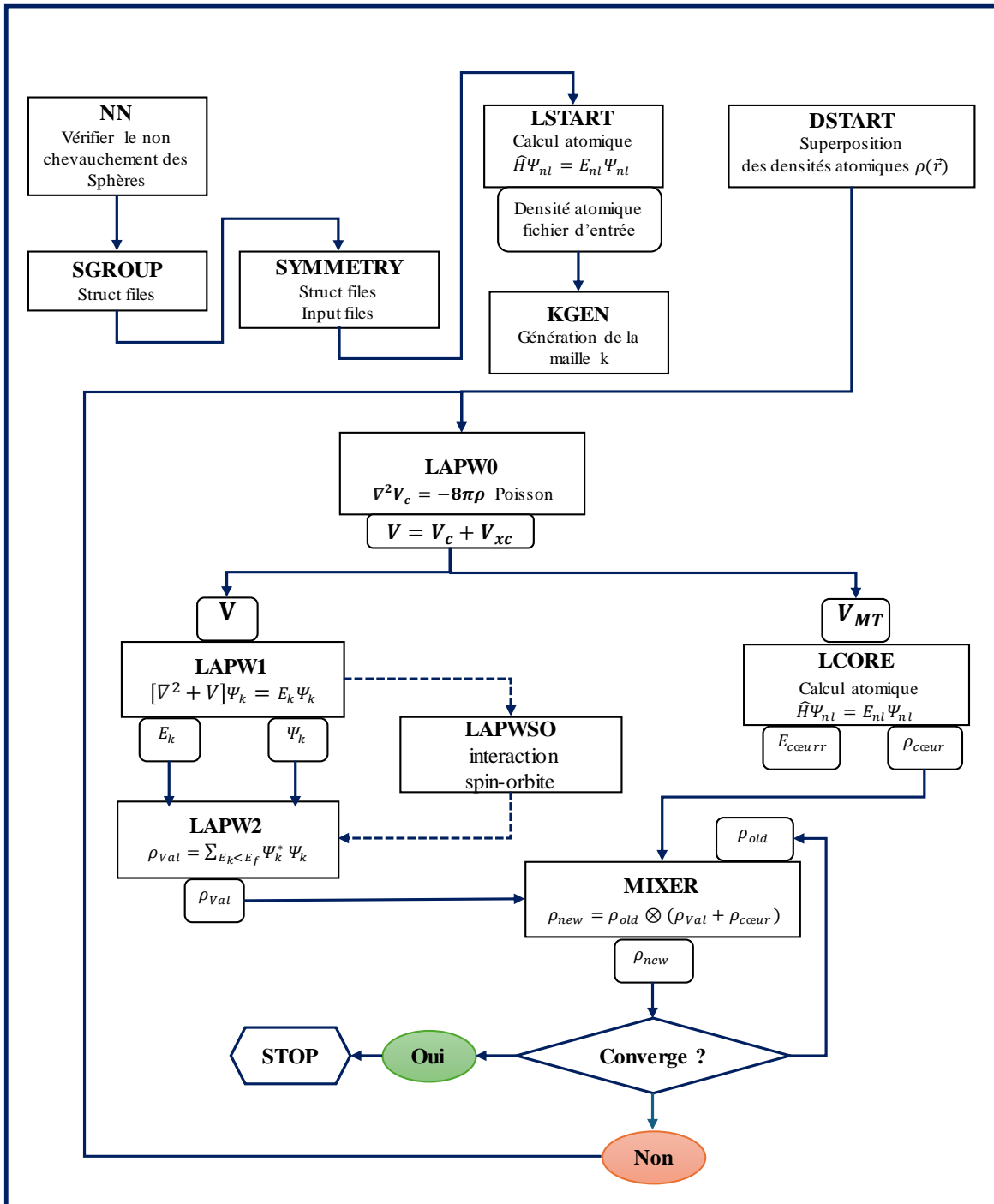


Figure I.8: Organisation des programmes dans Wien2k

La plus importante étape dans le calcul est l’initialisation, puisqu’à partir d’elle se fait la préparation des autres calculs. Un bon calcul qui donne un bon résultat nécessite un choix judicieux des paramètres de calcul $R_{MT} * K_{max}$, G_{max} et $Nkpt$. Ces paramètres jouent un rôle important dans le calcul et sont déterminant pour la précision et le temps du calcul.

- $R_{MT} * K_{max}$: représente le produit entre le plus petit rayon de sphère atomique choisi et la grandeur du plus grand vecteur d’onde K et présente le cut-off des fonctions d’ondes qui limite le

nombre des vecteurs du réseau réciproque qui entre dans le développement des fonctions d'ondes de Kohn-Sham sur les fonctions de la base LAPW.

- G_{max} : le cut-off dans l'espace réciproque qui limite le nombre d'ondes planes utilisées dans le développement de la densité de charge et le potentiel dans la région interstitielle.
- l_{max} : limite le nombre des harmoniques du réseau utilisés pour le développement de la densité de charge et le potentiel dans les sphères MT.
- N_{kpt} : le nombre de points spéciaux (de haute symétrie) dans la zone irréductible de Brillouin

1. Calcul auto-cohérent :

Quand les étapes d'initialisation sont terminées. Le cycle SCF est lancé et répété jusqu'à ce que la convergence soit vérifiée . Ce cycle passe par les étapes suivantes :

LAPW0	Permet de générer les différents potentiels à partir de la densité électronique.
LAPW1	Calcul les bandes de valences, les valeurs propres et les vecteurs propres (résolution de l'équation de Kohn et Sham).
LAPWSO	inclus le couplement spin orbite.
LAPW2	à partir des vecteurs propres et de l'énergie de Fermi, la densité de valence est calculée. Le fichier de sortie est case.scf2.
LCORE	Calcule les états de cœur et les densités. le fichier de sortie est case.scfc
MIXER	Mélange les densités d'électrons du cœur, des états de semi-cœur et des états de valence afin de générer la densité d'entrée pour l'itération suivante. Par conséquent, les densités d'entrée et de sortie seront mélangées et le critère de convergence sera vérifié.

I.2.10.2.b Détermination des propriétés

Une fois le calcul auto-cohérent du cycle SCF est achevé, plusieurs propriétés peuvent être déterminées, parmi lesquelles : les propriétés structurales, magnétiques, la structure de bandes, la densité d'états, la densité de charge , les propriétés élastiques, optiques et thermodynamique...etc.

I.2.10.3 La méthode de Pseudopotentiels et Ondes Planes

I.2.10.3.a Théorème de Bloch et bases d'ondes planes

Le théorème de Bloch est fondé sur la symétrie de translation qui est l'une des caractéristiques fondamentales d'un cristal dans lequel, les atomes ou ions sont rangés de manière périodique. Le système étant de taille infinie, il pourra donc être décrit de manière finie grâce à la conception de

périodicité. Si \vec{R} désigne le vecteur translation du réseau direct, alors le potentiel $V_{eff}(\vec{r})$, la densité électronique $\rho(\vec{r})$, et les fonctions d'ondes $\psi(\vec{r})$ obéissent à :

$$\begin{cases} V_{eff}(\vec{r} + \vec{R}) = V_{eff}(\vec{r}) \\ \rho(\vec{r} + \vec{R}) = \rho(\vec{r}) \\ \psi(\vec{r} + \vec{R}) = \psi(\vec{r}) \end{cases} \quad \text{I.79}$$

L'application de cette condition d'invariance par symétrie de translation aux solutions des équations de Kohn-Sham permet d'écrire les fonctions d'ondes $\psi_i(\vec{r})$ sous forme de fonction de Bloch[33]:

$$\psi_i(\vec{r}) = f(\vec{r})e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \quad \text{I.80}$$

Où \vec{k} est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin.

La fonction périodique $f(\vec{r})$ peut être décomposée par transformée de Fourier sur une base d'onde planes de vecteurs d'ondes \vec{G} du réseau réciproque :

$$f(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} \quad \text{I.81}$$

Où C_i sont les coefficients d'expansion, On peut alors écrire la fonction d'onde ψ_i comme une somme d'ondes planes :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{i,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \quad \text{I.82}$$

Pour décrire exactement une fonction d'onde mono-électronique, il faudrait théoriquement un nombre infini d'ondes planes, ce qui est irréalisable numériquement. En pratique, le nombre d'onde est limité par une énergie de coupure E_{cut} , telle que :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_{cut} \quad \text{(I.83)}$$

qui impose l'expression suivante pour le nombre d'ondes planes, N_{pw} [10] :

$$N_{pw} \approx N_k \times \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad \text{I.84}$$

Où N_k est le nombre de vecteurs \vec{k} à l'aide desquels la zone de Brillouin est échantillonnée et Ω est le volume de la cellule de simulation. Ainsi, l'ensemble de base d'ondes planes peut-être tronquer pour n'inclure que des ondes planes dont les énergies cinétiques sont inférieures à l'énergie de coupure, comme illustré à la figure (I-9) [35].

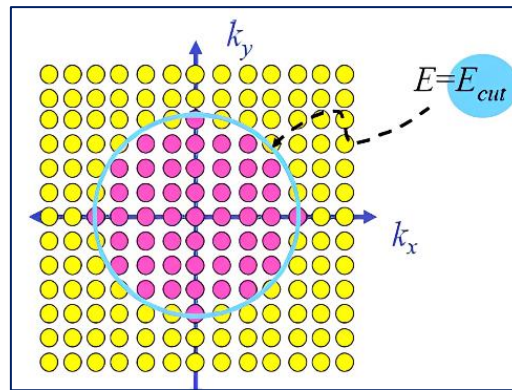


Figure I.9: Troncature du développement de l'onde plane dans l'espace réciproque

On note ici que si E_{cut} est trop faible, le nombre d'ondes planes dans le calcul n'est pas suffisant pour bien représenter les fonctions d'ondes et la densité de charge. Mais le temps de calcul augmente fortement avec la valeur de E_{cut} . On doit donc déterminer un E_{cut} réaliste au niveau du temps de calcul pour lequel l'énergie totale converge avec la précision recherchée.

Le théorème de Bloch permet de simplifier le problème, c-à-d, au lieu de devoir le résoudre sur l'espace entier (cristal de dimensions presque infinies), il peut être résolu dans une maille élémentaire du cristal infini (en fait il s'agit de la première zone de Brillouin), avec un nombre d'ondes planes dépendant de l'énergie de coupure choisie.

I.2.10.3.b Echantillonnage de la zone de Brillouin (Nk_{pt})

Un solide doit être réduit en une supercellule. Cette dernière sera transformée dans le réseau réciproque contenant la première Zone de Brillouin (**ZB**). Par opérations de symétrie, ZB sera réduite en une Zone de Brillouin irréductible (**ZBI**). Et finalement, cette (ZBI) sera échantillonnée en un certain nombre de points k . La **figure (I-10) [36]** illustre schématiquement ces étapes de réduction du solide étudié.

La ZBI peut être décrite par une série de points $k = (k_x, k_y, k_z)$ dans l'espace réciproque, donc l'énergie électronique du système résultera de la contribution des états occupés pour tous ces points. Pour des raisons numériques, un maillage de la zone de Brillouin devrait être utilisé, ce qui revient à calculer la densité électronique sur un nombre fini et minimal de points k .

Donc, l'échantillonnage des points k consiste à diviser la ZBI en petits volumes pour effectuer numériquement l'intégration. Différentes méthodes ont été proposées pour effectuer l'intégration dans la zone de Brillouin comme les méthodes de *Chadi et Cohen*, de *Joannopoulos et Cohen*, de *Evarestov et Smirnov*, ou celle de *Monkhorst et Pack*. C'est cette dernière méthode que nous utilisons dans nos calculs. Certains points pourront être équivalents suivant les symétries de la maille.

En effet, un échantillonnage deux fois plus fin dans l'espace réciproque revient à considérer une maille deux fois plus grande dans l'espace réel. L'augmentation du nombre de points k correspond à une opération linéaire en temps de calcul.

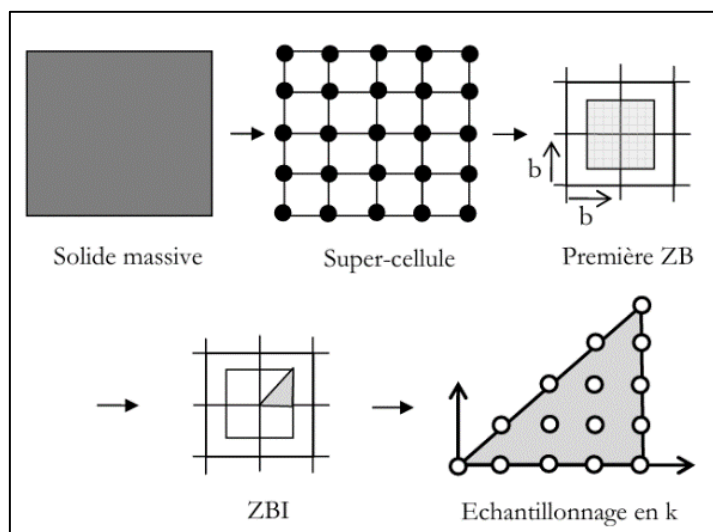


Figure I.10: Approche d'échantillonnage utilisée pour le traitement des solides

I.2.10.3.c Approximation des pseudo-potentiels

La famille des méthodes fonctionnelles de densité de Kohn-Sham se diffèrent par deux approches : dans la première on traite les électrons de cœur² et de valence³, appelée approche tous-électron (AE ; all-electrons), alors que la deuxième, appelée l'approximation de pseudo potentielle élimine l'effet des électrons du cœur. Toutes les deux approches sont intimement liées.

Les calculs basés sur l'approche d'AE deviennent de plus en plus coûteux, que ce soit en termes de temps de calcul ou de ressources informatiques, car un grand nombre de fonctions de base est nécessaire pour capturer le comportement oscillant de l'onde électronique près des noyaux atomiques. Lorsque le nombre d'électrons à traiter augmente, la résolution de l'équation de Schrödinger devient de plus en plus difficile, ce qui entraîne une augmentation significative des temps de calcul. Par ailleurs, une grande majorité des propriétés physico-chimiques des matériaux ne dépendent que du comportement des électrons de valence. Il est donc raisonnable de ne pas traiter explicitement les

² les électrons de cœur sont les plus basses en énergie, sont localisées près du noyau, sont très peu sensibles à l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. Elles sont difficiles à représenter sur une base d'ondes planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour des noyaux.

³ Les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent donc loin du noyau. Ce sont elles qui déterminent au premier ordre les propriétés physico-chimiques.

électrons du cœur et de remplacer leurs effets sur les électrons de valence par un potentiel fictif, appelé couramment pseudo-potentiel.

La méthode du pseudo-potentiel [37] est une approximation qui permet de développer les fonctions d'onde de valence sur un nombre réduit d'ondes planes. Elle consiste à remplacer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons de cœur, fortement liés, par un potentiel effectif interagissant seulement avec les électrons de valence. Le système que l'on traite à présent n'est plus le système (noyau nu + électrons) mais ((noyau nu + électrons de cœur) + électrons de valence) = ("ions"-électrons de valence), c'est l'approche connue sous le nom « approximation du cœur gelé » [28]. On cherche donc à remplacer un potentiel électrons-noyaux par un potentiel plus faible, qui traduit l'écrantage du noyau par les électrons de cœur. Cette méthode réduit de façon très significative le volume des calculs à effectuer, surtout si le système étudié contient des atomes lourds. L'idée introduite par Fermi en 1934 est alors la simplification des calculs de la structure électronique par élimination des états de cœur qui présentent des fortes oscillations.

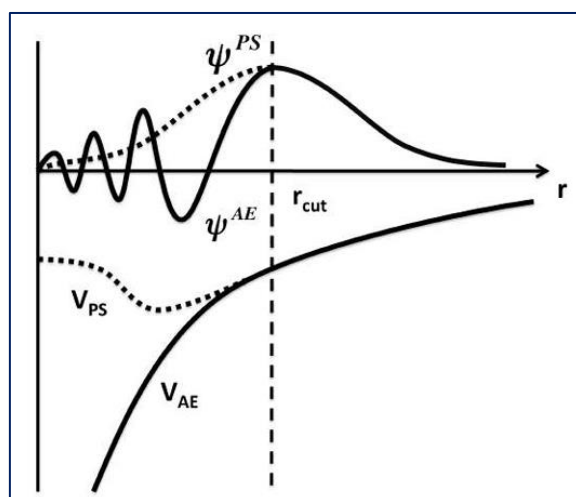


Figure 1.11: Représentation schématique de la construction de la pseudofonction d'onde et le Pseudopotentiel

Pratiquement, les pseudopotentiels sont construits de telle sorte qu'au-delà d'un certain rayon de coupure r_c , définissant une sphère à l'intérieur de laquelle sont localisés les électrons de cœur, le pseudopotentiel $V_{PS}(\vec{r})$ et les pseudo-fonctions d'onde $\Psi^{PS}(\vec{r})$ de valence doivent être identiques au vrai potentiel et les vraies fonctions d'onde de valence est imposée à l'extérieur d'une sphère ($r > r_c$) (voir Fig 2-2), Autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère ($r < r_c$), la forme de $\Psi^{PS}(\vec{r})$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde. La méthode qui permet de générer un pseudo-potentiel n'est pas unique ce qui explique le développement de plusieurs classes de pseudo-potententiels notamment les pseudo-potententiels dits à norme conservée et ultra soft.

I.2.10.3.d Pseudo-potentiels à norme conservée

Les caractéristiques nécessaires à la construction d'un pseudopotentiel à norme conservée ont été proposées par Hamann et al. en 1979 [38]. Ce pseudopotentiel doit satisfaire quatre propriétés :

- Les valeurs propres de valence dans les deux types de calculs (tout électron et pseudo) doivent être identiques pour la configuration atomique de référence.
- Les fonctions et les pseudo-fonctions d'onde de valence sont identiques au-delà d'un rayon r_c (à l'extérieur de la région du cœur).
- Au-delà d'un rayon de coupure r_c , les dérivées logarithmiques de la fonction d'onde réelle et de la fonction d'onde pseudisée doivent être identiques, ainsi que leurs dérivées par rapport à l'énergie.
- L'intégration de 0 à r_c pour chaque fonction d'onde est identique (condition de conservation de la norme).

I.2.10.3.e Pseudo-potentiel ultra-doux ou ultra-soft

L'utilisation des pseudopotentiels à norme conservée est très coûteuse dans le cas des métaux de transition ou des terres rares. Ces atomes possèdent des orbitales localisées et nécessitent un nombre d'ondes planes important, c'est souvent au prix d'une énergie de coupure E_{cut} , et par conséquent d'un temps de calcul assez élevé. Il est alors nécessaire de faire appel à des pseudopotentiels ne conservant pas la norme. Ces pseudopotentiels sont caractérisés par des pseudofonctions d'onde arbitrairement lisses dans les régions du cœur et s'appellent pseudopotentiels ultradoux (ultrasoft; USPP).

Dans l'approche "pseudopotentiels ultradoux" introduite par Vanderbilt [28] en 1990, les pseudofonctions d'ondes sont restreintes à être égales aux fonctions d'onde tous électrons au-delà de r_c , comme dans le concept de conservation de la norme, mais elles sont autorisées à être aussi lisses que possible à l'intérieur de r_c . Afin de permettre ce dernier point, la contrainte de conservation de norme est abandonnée. Bien que ceci introduise quelques complications, des grandes valeurs de r_c peuvent être utilisées, réduisant ainsi l'énergie de coupure des ondes planes requise pour les calculs. Néanmoins, les défauts suivants doivent être pris en compte :

- Les pseudo-fonctions d'ondes ne sont pas normalisées, puisqu'elles sont identiques aux fonctions d'ondes tous-électron dans l'espace interstitiel (donc même norme) mais différent dans le cœur. Ceci introduit un recouvrement non-diagonal dans l'équation séculaire.
- La pseudo densité de charge n'est pas obtenue par le calcul de la somme des modules carrés des fonctions d'ondes comme c'était le cas avec les pseudopotentiels à norme conservée. Ceci produit, en plus, une mauvaise densité de charge. Un terme augmenté doit être ajouté dans la région de cœur.

Les pseudopotentiels proposés par Vanderbilt ont été présentés pour une utilisation dans des calculs à grandes échelles, pour lesquels le coût de génération des PP est quasiment négligeable face au coût des calculs.

I.2.10.3.f Le code CASTEP

CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package), C'est un programme de simulation très utilisé en physique du solide, puisqu'il permet d'exécuter les calculs de premiers principes de la mécanique quantique qui explorent les propriétés des cristaux et des surfaces des matériaux, Il est développé à l'origine en 1988 par Payne et al .Il s'agit d'un code de calcul ab initio et il fait partie d'un ensemble de logiciel de simulation numériques nommé Material Studio (MS) commercialisés par Accelrys. CASTEP utilise la DFT pour la résolution de l'équation de Schrödinger et emploi des conditions périodiques, des supercellules, une intégration sur la zone de Brillouin (ZB), une base d'ondes planes et des pseudopotentiels pour calculer l'énergie totale d'un système donné. Les fonctions d'ondes électroniques sont développées dans une base d'ondes planes définie par l'utilisation des conditions aux limites périodiques (PBC) et le théorème de Bloch. Le potentiel électron-ion est décrit au moyen de pseudopotentiels ab initio avec les deux formulations ; pseudopotentiels à norme conservée et pseudopotentiels ultrasoft (ultrasoft).

Les propriétés physiques des matériaux qui peuvent être calculées à l'aide de CASTEP comprennent[39]:

- *Énergies totales* : calcul de l'énergie totale, des forces, des contraintes et des constantes élastiques.
- *Structure électronique* : densités de charge électronique, orbitales, potentiels électrostatiques, structure de bande, densité électronique totale et partielle des états, analyse de population Mulliken et propriétés optiques (telles que réflectivité, absorption, indice de réfraction, fonction diélectrique).
- *Géométrie* : optimisation des positions atomiques et des paramètres des cellules unitaires, sous contraintes ou non et sous pression et contraintes externes
- *Dynamique moléculaire* : peut être effectuée à température finie dans diverses conditions telles que des température, énergie, volume et pression constantes
- *Phonons* : en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité perturbée (DFPT), les fréquences de phonons et les vecteurs propres sont calculés et peuvent être utilisés pour donner l'énergie libre de Gibbs, l'entropie, l'enthalpie, la température de Debye, la capacité thermique et une mesure de la stabilité de phase

- *Réponse de champ électrique* : DFPT est utilisé pour calculer la réponse du système d'un champ électrique externe donnant des polarisabilités en vrac, des constantes diélectriques, des charges effectives de Born....

I.3 Analyse topologique de la densité électronique

I.3.1 Généralités sur la QTAIM

Une analyse topologique consiste à partitionner l'espace moléculaire en utilisant la théorie mathématique de systèmes dynamiques gradient appliquée à une fonction locale continue et dérivable en tout point de l'espace [40]. Cette fonction locale présente des points critiques qui lui sont caractéristiques : des attracteurs (maxima), des minima, et des points selles. Un point critique est un point de l'espace pour lequel la dérivée première de la fonction s'annule. La théorie quantique des atomes dans les molécules QTAIM (Quantum Theory of Atoms In Molecules) (est un modèle de chimie quantique caractérisant la liaison chimique d'un système en se basant sur une approche topologique de la densité électronique ρ ; développée par R. Bader à partir des années 1960.

L'analyse topologique de cette fonction permet de scinder l'espace moléculaire en bassin atomique. Les bassins atomiques sont séparés par des surface de flux nul qui satisfont l'équation suivante :

$$\vec{\nabla}\rho(r)\vec{n}(r) = 0 \quad \text{I.85}$$

où $\vec{n}(r)$ représente un vecteur normal à la surface du bassin. On peut faire la distinction entre un minimum local, un maximum local et un point selle en considérant les dérivées secondes. La densité électronique possède neuf dérivées secondes qui peuvent être arrangées dans la matrice "Hessienne". Cette matrice peut être diagonalisée parce qu'elle est réelle et symétrique, elle est exprimée par l'équation suivante [41].

$$A(r_c) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial^2 x} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial xy} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial xz} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial yx} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial^2 y} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial yz} \\ \frac{\partial^2 \rho}{\partial zx} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial zy} & \frac{\partial^2 \rho}{\partial^2 z} \end{pmatrix}_{r=r_c} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \rho}{\partial^2 x'} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial^2 y'} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial^2 \rho}{\partial^2 z'} \end{pmatrix}_{r=r_c} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix}_{r=r_c} \quad \text{I.86}$$

Les points critiques sont classifiés suivant leurs rang (ω) et signature (σ) et sont symbolisés par (ω, σ) . Le rang est le nombre de valeurs propres non nulles et la signature correspond à l'excès de valeurs propres positives par rapport aux négatives. Il existe quatre types de points critiques stables ayant trois valeurs propres non nulles :

Tableau I.2: Classement des différents types de points critiques en terme de leur rang et de leur signature.

	Nombres de valeur propres positive ou négative	Caractéristique du point stationnaire	Nom du point critique
(3,+3)	3 valeurs propres >0	minimum local	Point critique de cage CCP « Cage Critical Point »
(3,+1)	2 valeurs propres >0	point selle	Point critique de cycle RCP « Ring Critical Point »
(3,-1)	2 valeurs propres <0	point selle	Point critique de liaison BCP « Bond Critical Point »
(3,-3)	3 valeurs propres <0	maximum local	Point critique de noyau NCP « Nuclei Critical Point »

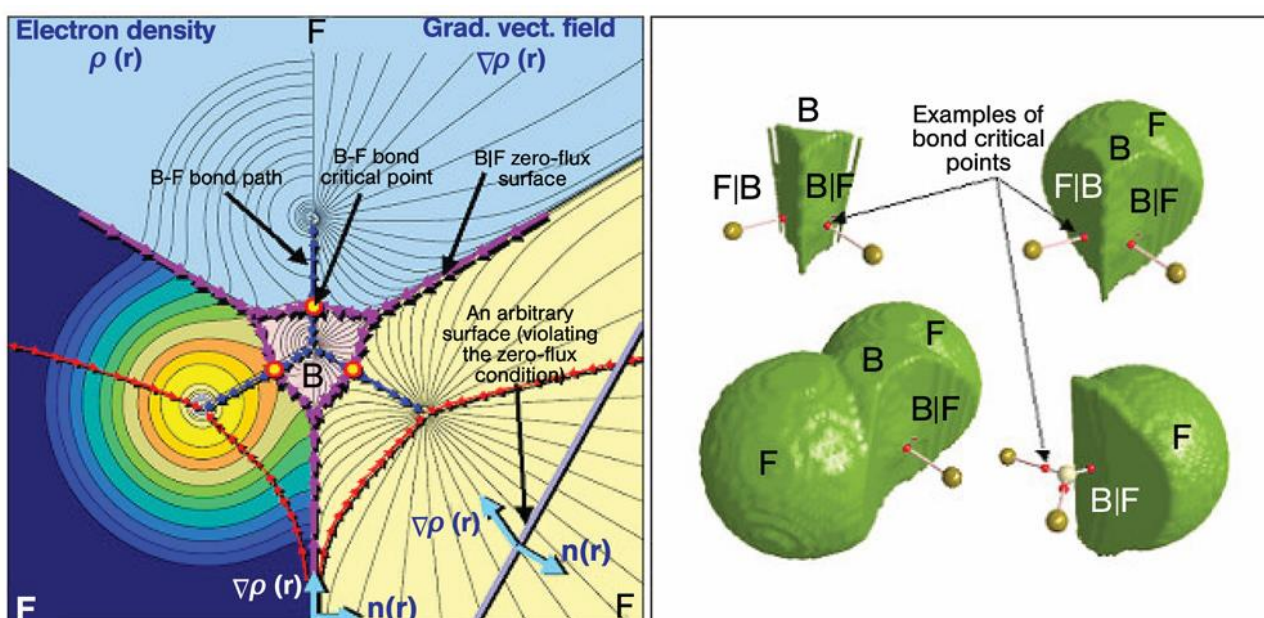


Figure I.12: La densité électronique (à gauche) et le champ de vecteurs de gradient (à droite) de la densité dans le plan moléculaire de BF_3 . Les flèches magenta délimitant le bassin atomique traçant les intersections des surfaces de flux nul avec le plan. Les petits cercles dessinés sur les trois chemins de liaison sont les points critiques (BCP) de la liaison B-F. L'intersection d'une surface arbitraire dans le plan de la figure, la ligne droite sur la partie inférieure droite de (a), est montrée comme étant traversée par des vecteurs de gradient et il est contrasté avec une surface de flux nul. (b) Quatre bassins en trois dimensions de la densité d'atomes et groupements d'atomes de BF_3 .

Le nombre et le type des points critiques pouvant coexister dans une structure moléculaire donnée doivent strictement obéir à la relation topologique de Poincaré-Hopf-Morse [41] :

$$N_{NCP} - N_{BCP} + N_{RCP} - N_{CCP} = \begin{cases} 1 & \text{molécules isolées} \\ 0 & \text{cristaux infinis} \end{cases} \quad \text{I.87)}$$

Où N désigne le nombre d'indice de type de CP

I.3.2 Propriétés locales aux points critiques

Il est possible d'évaluer nombre de propriétés locales aux points critiques. Cela se révèle être un outil puissant pour caractériser les interactions entre atomes ; on peut par exemple caractériser les liaisons chimiques en évaluant ces propriétés aux BCP, ce qui permet de différencier les liaisons et de les classer selon leur type (covalentes, ioniques, van der Waals...).

I.3.2.1 Densité des électrons au BCP

La force d'une liaison chimique et son ordre de liaison (« BO » pour « Bond Order »), sont reflétées dans la densité électronique ρ_{BCP} au BCP :

$$BO = \exp(A(\rho_{BCP} - B)) \quad \text{I.88}$$

Où A et B sont des constantes qui dépendent de la nature des atomes liés. En général, ρ_{BCP} est supérieur à (0,20 au) dans la liaison covalente et inférieur à (0,10 au) pour l'interaction ionique, van der Waals, hydrogène, etc

I.3.2.2 Le laplacien de la densité d'électrons au BCP

Le Laplacien $\nabla^2 \rho(\vec{r})$ est essentiellement une seconde dérivée (défini comme étant la trace de la Hessienne), son signe indique des régions de concentration ou d'épuisement de la charge électronique locale par rapport au voisinage. Et pour rendre le Laplacien plus intuitif, le terme $L(\vec{r})$ est introduit :

$$L(\vec{r}) = -\nabla^2 \rho(\vec{r}) \quad \text{I.89}$$

Pour des interactions à partage d'électrons (shared interactions), on observe une concentration locale de la densité électronique au BCP ($\nabla^2 \rho(\vec{r}) < 0$), Ce type d'interaction traduit souvent une liaison covalente. Pour des interactions à couches fermées (closed Shell interactions), on observe une diminution locale de la densité électronique au BCP ($\nabla^2 \rho(\vec{r}) > 0$), Ce type d'interaction correspond aux interactions "ioniques" ou "van der Waals".

I.3.2.3 Densité d'énergie potentielle et cinétique aux CP

On définit la densité d'énergie comme la somme de la contribution cinétique et potentiel de l'atome, en s'appuyant sur le théorème du viriel local tel que [41] :

$$\left(\frac{\hbar^2}{4m}\right) \nabla^2 \rho = 2G(r) + V(r) \quad \text{I.90}$$

Où ($G(r) > 0$), ($V(r) < 0$) sont respectivement les densités de l'énergie cinétique et potentielle au BCP La densité d'énergie totale est donnée par :

$$H(r) = G(r) + V(r) \quad \text{I.91}$$

Effectivement, il existe des indicateurs supplémentaires qui permettent d'affiner la classification des interactions et de se rapprocher de la terminologie chimique actuelle. La figure (I-13) [42]. A titre d'exemple on peut citer ;

L'indicateur V/G : Le rapport $|V_{PC}| / G_{PC}$ permet de caractériser la compétition qui existe au sein du système entre sa capacité à regrouper des électrons (V) et sa capacité à les diluer grâce à la mobilité électronique (G). En fonction des valeurs de cet indicateur nous pouvons classer les interactions en trois types [43]:

- $|V|/G < 1$, $H_{CP} > 0$ (interactions dites à pures couches fermées)
- $1 < |V|/G < 2$ (interactions dites à couches fermées mais avec un certain degré de partage électronique)
- $|V|/G > 2$, $H_{CP} < 0$ on dit que l'interaction s'établit avec un excès de concentration de charge électronique (interactions dites à couches partagées)

Le degré d'interaction (BD) :

Le degré d'interaction (ou Bond Degree) exprime l'énergie totale par électron au point critique est défini par l'expression [43] :

$$BD = \frac{H_{CP}}{\rho_{CP}} \quad \text{I.92}$$

BD est appelé Covalence Degree (**CD**) pour $H_{PC} < 0$, Ce cas correspond aux interactions covalentes ou à celles pour lesquelles existe un certain degré de covalence, et Softness Degree (**SD**) pour $H_{PC} > 0$, Ce cas correspond typiquement aux interactions non covalentes.

I.3.3 Les propriétés atomiques

I.3.3.1 Volume atomique

Le volume de l'atome est simplement définie par l'intégration de l'élément de volume $d\tau$ dans le bassin (Ω) tel que :

$$V(\Omega) = \int_{\Omega} d\tau \quad \text{I.93}$$

I.3.3.2 La population électronique $N(\Omega)$

Définit comme étant le nombre total des électrons dans Un bassin quelque Ω .Elle est donnée par:

$$N(\Omega) = \int_{\Omega} \rho(r) d\tau \quad \text{I.94}$$

I.3.3.3 La charge de l'atome topologique

L'analyse de Bader est une méthode sans ambiguïté. Pour déterminer les charges atomiques. En effet, la soustraction de la population électronique $N(\Omega)$ de la charge nucléaire Z donne la charge $Q(\Omega)$ de l'atome topologique :

$$Q(\Omega) = Z - N(\Omega) \tag{I.95}$$

I.3.3.4 Indices de délocalisation

La magnitude de l'échange des électrons dans le bassin de l'atome A avec ceux dans le bassin de l'atome B est appelé l'indice de délocalisation $\delta(A, B)$ entre ces atomes, il est défini pour un système à couche fermée comme [44] :

$$\left\{ \begin{aligned} \delta(A, B) &= 2|F^\alpha(A, B)| + 2|F^\beta(A, B)| \\ F^\sigma(A, B) &= - \sum_i \sum_j \int_A dr_1 \int_B dr_2 \{ \Phi_i^*(r_1) \Phi_j(r_1) \Phi_j^*(r_2) \Phi_i(r_2) \} = - \sum_i \sum_j S_{ij}(A) S_{ji}(B) \end{aligned} \right. \tag{I.96}$$

Où $S_{ij}(\Omega) = S_{ji}(\Omega)$ est l'intégrale de chevauchement de deux spin orbitales sur une région Ω . σ représente le spin (α ou β).

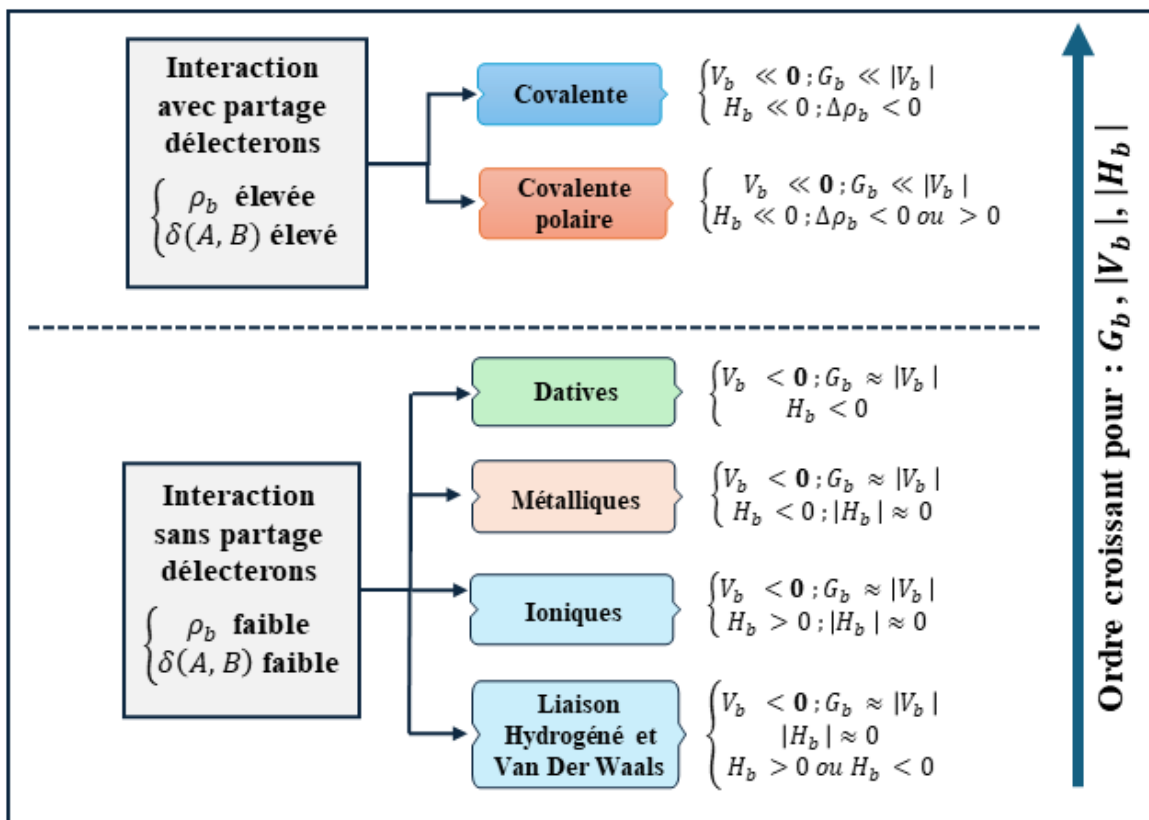


Figure I.13: Classification QTAIM des liaisons selon Matta, $\delta(A, B)$ est l'indice de localisation

Bibliographie

- [1]. E. Schrödinger, *An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules*. Physical review, 1926. **28**(6): p. 1049
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.28.1049>.
- [2]. F. Giustino, *Materials modelling using density functional theory: properties and predictions*. 2014, Oxford University Press
ISBN: 0199662436.
- [3]. X. Rocquefelte, *Modélisation du comportement électrochimique de matériaux pour batteries au lithium à partir de calculs de premiers principes*. 2001, Université de Nantes.
- [4]. E. Tiesinga, P.J. Mohr, D.B. Newell et B.N. Taylor, *CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2018*. Reviews of Modern Physics, 2021. **93**(2): p. 025010
DOI: 10.1103/RevModPhys.93.025010.
- [5]. M. Born et R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln*. Annalen der Physik, 1927. **389**(20): p. 457-484
DOI: <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>.
- [6]. D.R. Hartree. *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods*. in *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1928. : Cambridge university press.
DOI: <https://doi.org/10.1017/S0305004100011919>.
- [7]. M. Guymont, *Structure de la matière*. Atomes, liaisons chimiques et cristallographie, 2003.
- [8]. V. Fock, *Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems*. Zeitschrift für Physik, 1930. **61**(1): p. 126-148
DOI: 10.1007/BF01340294.
- [9]. T. Tsuneda et T. Tsuneda, *Quantum chemistry*. 2014, Springer
ISBN: 4431548246.
- [10]. K. Haddadi, *Etude des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antiperovskites de type XNCa₃*. 2013, Université de Sétif 1-Ferhat Abbas.
- [11]. R. Parr et W. Yang, *Density functional theory of atoms and molecules* 1989, Oxford University Press
ISBN: 0-19-504279-4.
- [12]. 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, 1928. **48**(1): p. 73-79
DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01351576>.
- [13]. L.H. Thomas. *The calculation of atomic fields*. in *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*. 1927. : Cambridge University Press.
DOI: 10.1017/s0305004100011683
- [14]. P. Hohenberg et W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. Physical review, 1964. **136**(3B): p. B864
DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [15]. W. Kohn et L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical review, 1965. **140**(4A): p. A1133
DOI: 10.1103/physrev.140.a1133.
- [16]. W. Koch et M.C. Holthausen, *A chemist's guide to density functional theory*. 2015, John Wiley & Sons
ISBN: 3527802819.
- [17]. Z. Akil, *Etude des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques du chalcogénure I₂-II-IV-S₄*. 2022, Université de Saida– Dr. Moulay Tahar.

- [18]. S. Maabed, *Modélisation par les calculs des premiers principes " abinitio" des propriétés physiques des composés ternaires ABX_n (A = métal de transition, B =métalloïde, X = élément non-métallique)*. 2023, Université Amar thelidji - Laghouat
- [19]. P.A. Dirac. *Note on exchange phenomena in the Thomas atom*. in *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*. 1930. : Cambridge University Press.
DOI: <https://doi.org/10.1017/S0305004100016108>.
- [20]. J.P. Perdew, *Generalized gradient approximations for exchange and correlation: A look backward and forward*. *Physica B: Condensed Matter*, 1991. **172**(1-2): p. 1-6
DOI: [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(91\)90409-8](https://doi.org/10.1016/0921-4526(91)90409-8).
- [21]. J. Heyd, J.E. Peralta, G.E. Scuseria et R.L. Martin, *Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional*. *The Journal of chemical physics*, 2005. **123**(17)
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2085170>.
- [22]. J.P. Perdew, K. Burke et Y. Wang, *Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system*. *Physical review B*, 1996. **54**(23): p. 16533
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.16533>.
- [23]. P. Deák, B. Aradi, T. Frauenheim, E. Jánzén et A. Gali, *Accurate defect levels obtained from the HSE06 range-separated hybrid functional*. *Physical review B*, 2010. **81**(15): p. 153203
DOI: 10.1103/physrevb.81.153203.
- [24]. A.V. Krukau, O.A. Vydrov, A.F. Izmaylov et G.E. Scuseria, *Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals*. *The Journal of chemical physics*, 2006. **125**(22)
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2404663>.
- [25]. F. Tran et P. Blaha, *Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential*. *Physical review letters*, 2009. **102**(22): p. 226401
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401>.
- [26]. A.D. Becke et E.R. Johnson, *A simple effective potential for exchange*. *The Journal of chemical physics*, 2006. **124**(22)
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2213970>.
- [27]. J.C. Slater, *Wave functions in a periodic potential*. *Physical review*, 1937. **51**(10): p. 846
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.51.846>.
- [28]. D.J. Singh et L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method*. 2006, Springer Science & Business Media
ISBN: 0387296840.
- [29]. C. Frayret, *Application de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité à la modélisation de la diffusion de l'ion oxygène dans des électrolytes solides modèles et des conducteurs mixtes*. 2004, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I.
- [30]. D. Singh, *Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states*. *Physical review B*, 1991. **43**(8): p. 6388
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.6388>.
- [31]. G.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt et L. Nordström, *Efficient linearization of the augmented plane-wave method*. *Physical review B*, 2001. **64**(19): p. 195134
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.195134>.
- [32]. K. Schwarz, *DFT calculations of solids with LAPW and WIEN2k*. *Journal of Solid State Chemistry*, 2003. **176**(2): p. 319-328
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00213-5](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00213-5).
- [33]. S. Lardjane, *Étude des propriétés structurales, électroniques et magnétiques du semi-conducteur magnétique dilué: ZnO dopé au cobalt*. 2013, Belfort-Montbéliard.
- [34]. P. Blaha, K. Schwarz, G.K. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, *wien2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, 2001. **60**(1).

- [35]. M. Guenfoud et M. Hamouda, *Etude des propriétés optiques, structurales et vibrationnelles en infrarouge des matériaux semi-conducteurs en vue d'application photovoltaïque*. 2022, UNIVERSITE AHMED DRAIA-ADRAR.
- [36]. S. Mamoun, *Etude ab initio des propriétés électroniques et optiques du niobate de lithium (LiNbO₃) stœchiométrique*. L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE, 2013.
- [37]. M. Radjai, *Etude Ab initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés de Zintl Ba₂P₇X (X= Cl; Br; I)*. 2020.
- [38]. D. Hamann, M. Schlüter et C. Chiang, *Norm-conserving pseudopotentials*. Physical review letters, 1979. **43**(20): p. 1494
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.43.1494>.
- [39]. S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.I. Probert, K. Refson et M.C. Payne, *First principles methods using CASTEP*. Zeitschrift für kristallographie-crystalline materials, 2005. **220**(5-6): p. 567-570
DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.567.65075>.
- [40]. C. Kalai, *Description topologique des phénomènes d'hydratation et développement méthodologique de fonctionnelles doubles hybrides à séparation de portée*. 2018, Sorbonne université.
- [41]. C.F. Matta et 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
DOI: 10.1002/9783527610709.
- [42]. C.F. Matta, *Hydrogen–hydrogen bonding: the non-electrostatic limit of closed-shell interaction between two hydro*. Hydrogen bonding—new insights, 2006: p. 337-375
DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-4020-4853-1_9.
- [43]. E. Espinosa, I. Alkorta, J. Elguero et E. Molins, *From weak to strong interactions: A comprehensive analysis of the topological and energetic properties of the electron density distribution involving X–H⋯F–Y systems*. The Journal of chemical physics, 2002. **117**(12): p. 5529-5542
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1501133>.
- [44]. O. Mebkhout, *Prédiction des propriétés chimico-physiques par une analyse de la fonction de localisation électronique des composés cristallins: étude du premier principe*. Université Tahar Moulay de Saida.

Chapiter II. Les Phases De Zintl : Généralités Et Applications

"La vraie générosité envers l'avenir consiste à tout donner au présent."

– Albert Camus, 1913-1960.

II.1 Introduction

Les matériaux thermoélectriques ont suscité un intérêt croissant au cours des deux dernières décennies en raison de leur potentiel pour récupérer la chaleur perdue dans divers secteurs, notamment les procédés industriels, les automobiles, les systèmes de réfrigération et les sources d'énergie renouvelables. Parmi les nombreux matériaux candidats, les phases de Zintl se distinguent par leur facteur de mérite thermoélectrique (zT) élevé, ce qui les rend particulièrement prometteurs pour la conversion thermoélectrique d'énergie.

Dans ce chapitre, on s'attache à présenter les phases de Zintl de formule $ACuPn$ avec (A :Ca ,Sr ; Pn :P,As,Sb), qui sont l'objet de cette étude. Nous commencerons par une description générale des phases Zintl et du concept de Zintl-Klemm. Nous explorerons ensuite les propriétés structurales de ces composés et nous fournissons une description détaillée de leur structure cristallographique. Enfin, il convient de mettre en évidence leurs caractéristiques et leurs applications. Ces informations seront essentielles pour appréhender les phénomènes thermoélectriques associés à ces matériaux.

II.2 Les phases de Zintl

Les phases classiques de Zintl constituent une classe distinctive de composés intermétalliques, caractérisés par l'association d'éléments électropositifs tels que les métaux alcalins et alcalino-terreux et des éléments très électronégatifs comme ceux du bloc p . Dans ces composés, les électrons de valence des éléments électropositifs sont transférés à des atomes plus électronégatifs, généralement issus des groupes 13, 14 et 15 du tableau périodique. Ce transfert électronique favorise la formation de structures complexes et stabilisées, conférant à ces phases des propriétés chimiques et physiques spécifiques, distinctes [1]. Au cours des dernières années, le champ d'étude des phases de Zintl s'est élargi pour inclure les métaux de transition et les terres rares. Le remplacement des cations alcalino-terreux dans une phase de Zintl par des cations divalents de terres rares, tels que Yb et Eu, a conduit à l'obtention de phases isostructurales moins sensibles à l'oxydation, ouvrant la voie à la découverte de nombreuses nouvelles structures complexes [2]. Le terme Zintl a d'abord été utilisé par F. Laves en 1941 pour indiquer un sous ensemble de composés dans la classe générale des intermétalliques. Nommé d'après Eduard Zintl, un scientifique allemand qui a été le premier à préparer et à caractériser structurellement ces phases dans les années 1930 [3]. D'un point de vue structural, ces matériaux sont composés de complexes anioniques polyatomiques entourés d'un réseau des cations. Un transfert de charge s'opérant des éléments électropositifs vers les éléments électronégatifs de la structure (**concept de Zintl- Klemm**). Il est également possible d'étendre ce concept au cas de structures contenant des métaux de transition pour lesquelles de précieuses informations sur leurs

propriétés électroniques peuvent ainsi être obtenues [4].

II.2.1 Caractéristiques des phases de Zintl

Les phases Zintl ont les caractéristiques générales suivantes [1] :

- Contiennent un métal alcalin ou alcalino-terreux et un élément (ou des éléments) qui est un très électronégative, généralement, un élément du bloc p.
- Sont électroniquement équilibrés ou des composés à couches fermées, signifiant que le nombre d'électrons fournis par les éléments constitutifs correspond exactement au nombre d'électrons requis pour former des liaisons covalentes au sein de leur structure. Ces liaisons covalentes sont particulièrement observée au niveau du bloc anionique, garantissant ainsi la stabilité de ces composés.
- Sont des semi-conducteurs ou des mauvais conducteurs.
- Sont diamagnétiques ou montrent un paramagnétisme très faible, indépendant de la température.
- Sont fragiles.

II.2.2 Les applications des phases zintl

Les phases de Zintl, caractérisées par des structures chimiques complexes et riches, suscitent un intérêt croissant pour leurs propriétés prometteuses. Des études approfondies ont révélé un large éventail d'applications potentielles, notamment dans les domaines de la thermoélectricité, la supraconductivité à haute température, le stockage de l'hydrogène, la catalyse, les batteries, le photovoltaïque et de la magnétorésistance [2, 5].

II.2.3 Les phases de Zintl pour les applications thermoélectriques

Les phases de Zintl constituent des matériaux thermoélectriques prometteurs en raison de leur combinaison remarquable d'une conductivité électrique élevée avec une conductivité thermique réduite au sein d'une seule et même structure. Cette combinaison synergique de propriétés permet d'optimiser les performances thermoélectriques, offrant ainsi des perspectives intéressantes pour le développement de dispositifs plus efficaces dans la conversion de l'énergie thermique en énergie électrique. Ces caractéristiques uniques sont attribuables à une mixture de liaisons, impliquant à la fois des interactions ioniques et covalentes. De plus, la diversité et la complexité des structures cristallines observées dans les phases de Zintl contribue à réduire encore la conductivité thermique du réseau. L'évaluation de l'efficacité thermoélectrique par le facteur de mérite, $zT = (S^2\sigma/\kappa)T$, où S représente le coefficient de Seebeck, σ la conductivité électrique et κ la conductivité thermique, met en évidence qu'un matériau thermoélectrique idéal devrait idéalement combiner un coefficient de Seebeck élevé, une conductivité électrique de type métallique et une conductivité thermique

comparable à celle d'un verre. Ce concept, connu sous le nom de "Phonon-Glass-Electron-Crystal (PGEC)", définit les critères clés pour la conception de matériaux thermoélectriques hautement performants. Les phases de Zintl, avec leurs propriétés intrinsèques, répondent à ces critères et se présentent comme des candidats prometteurs pour le développement de matériaux thermoélectriques performants [6].

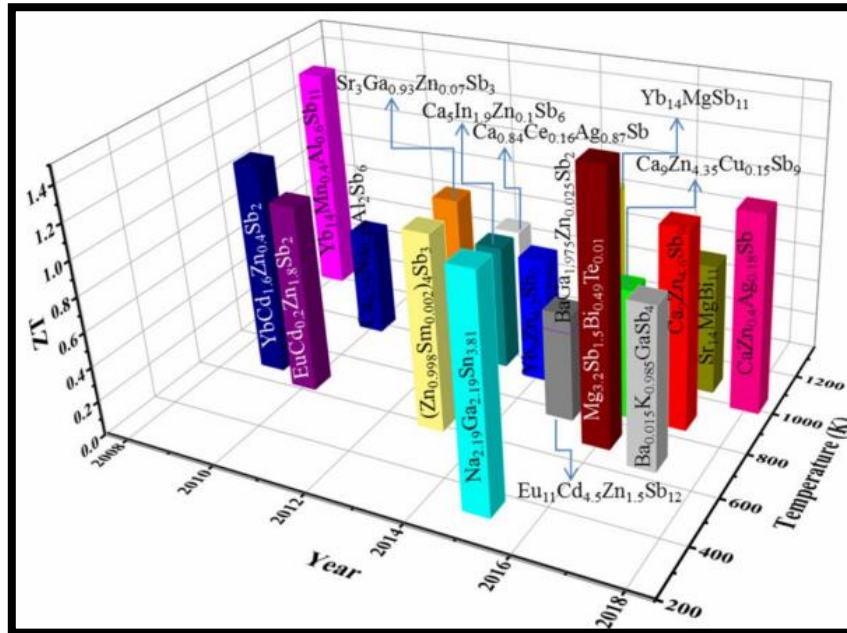


Figure II-1: Progrès récents des matériaux thermoélectriques à base de phases de Zintl

II.3 Description de la structure cristallographique

Les phases de Zintl $ACuPn$, où A est soit Ca soit Sr et Pn représente P , As ou Sb , cristallisent dans une structure hexagonale avec les paramètres $a = b \neq c$ et les angles $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$. Elles appartiennent au groupe d'espace $P6_3/mmc$ (No. 194) et possèdent une multiplicité de maille $Z=2$. La maille conventionnelle de $ACuPn$ contient six atomes : deux atomes A soit Ca ou Sr , deux atomes Cu et deux atomes de Pn soit P , As ou Sb . Dans cette structure, les atomes A occupent les positions Wyckoff $2a$ $(0,0,0)$ et $(0,0,1/2)$, les atomes Cu se trouvent aux positions $2d$ $(1/3, 2/3, 3/4)$ et $(2/3, 1/3, 1/4)$, et les atomes Pn sont situés aux positions $2c$ $(2/3, 1/3, 3/4)$ et $(1/3, 2/3, 1/4)$. La Figure II-2 et le Tableau II-1 présentent un aperçu de la structure cristalline ainsi que des paramètres de maille des quatre composés $ACuPn$.

Cette structure est caractérisée par une configuration en couches en nid d'abeille, avec une alternance de deux sous-réseaux distincts le long de l'axe c (Figure II-2.a) :

- Un sous-réseau cationique constitué des atomes A qui sont disposés de manière isolée.

- Un sous-réseau anionique structuré selon une configuration en nid d'abeille, isostructurale avec le graphène. Ce sous réseaux est composé d'atomes de cuivre (Cu) liés par des liaisons covalentes aux atomes de pnictogènes (Pn) (**Figure II-2.b**).

Tableau II.1: Paramètres de maille des composés $ACuPn$ ($A=Ca, Sr$; $Pn=P, As, Sb$).

Paramètres de maille (Å)	CaCuP	CaCuAs	SrCuAs	SrCuSb
a	4.055	4.184	4.273	4.52
c	7.803	7.868	8.452	8.81

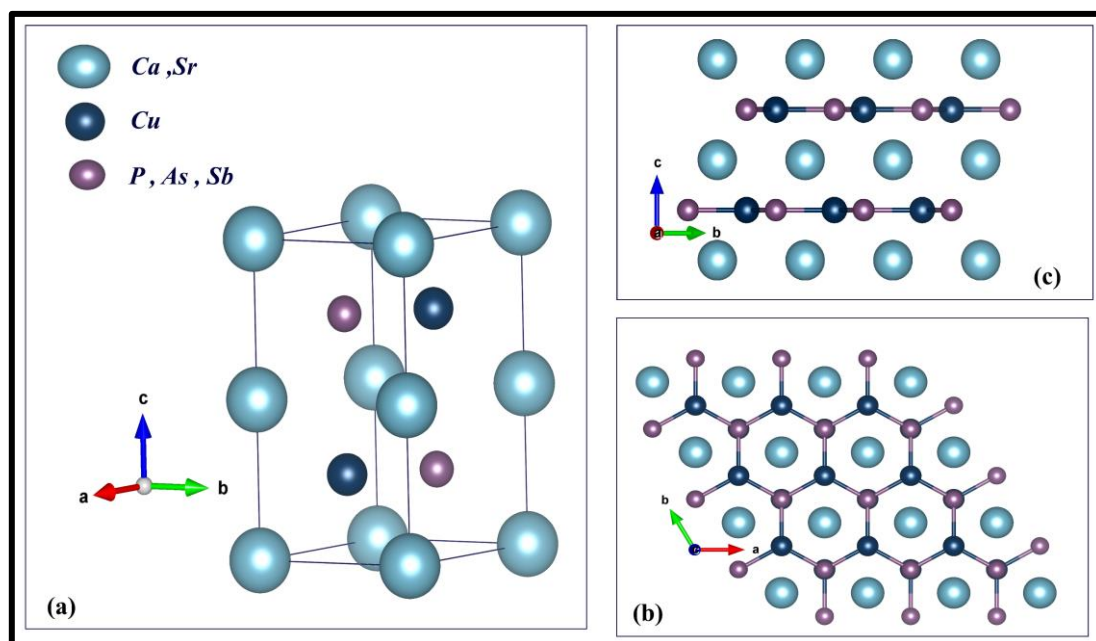


Figure II-2: Représentation de la structure cristalline des phases de Zintl $ACuPn$

Cette architecture cristalline particulière confère à ces composés des propriétés physiques intéressantes pour des applications thermoélectriques. En effet, la coexistence de fortes liaisons covalentes au sein du sous-réseau $[CuPn]$ et d'interactions interfeuillets plus faibles permet d'atteindre simultanément deux caractéristiques essentielles :

- Une grande mobilité des porteurs de charge au sein des couches anionique $[CuPn]$, assurant une conductivité électrique élevée, indispensable pour de bonnes performances thermoélectriques.
- Une faible conductivité thermique de réseau (k_L), attribuée à la présence des atomes A isolés qui contribuent à une forte augmentation de l'anharmonicité des vibrations du réseau cristallin.

II.3.1 Propriétés expérimentales de transport thermoélectrique des phases de Zintl $ACuPn$

Le tableau présenté ci-dessous offre un aperçu détaillé des propriétés des matériaux sélectionnés pour cette étude. Cette sélection a été faite afin de donner un aperçu détaillé sur les caractéristiques spécifiques déterminées expérimentalement pour chaque matériau dans le contexte de la recherche

en cours. Chaque entrée du tableau représente une propriété clé, permettant ainsi une comparaison systématique et une évaluation précise dans le contexte de notre étude.

Tableau II.2: Propriétés expérimentales de transport thermoélectrique de ACuPn à la température T

Année	Système	μ ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)	m^*	ρ ($\mu\Omega.m$)	S ($\mu V.K^{-1}$)	R_H ($\frac{m^3}{c}$)	k_l ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	T (K)	zT_{max}
2023[7]	SrCuSb	200	0.4 m_e	2.64	36	5.3×10^{-8}	< 3.2	300	0.14 (650K)
2022[8]		-	-	-	-	-	0.7	1010	0.30 (1010K)
2023[9]	CaCuP	-	-	4.40	76	-	1.5	340	0.5 (792k)
	CaCuAs	-	-	1,55	28	-	0.5	340	0.2 (792)

II.4 Principes fondamentaux de la thermoélectricité

L'effet thermoélectrique est un phénomène physique caractéristique de certains matériaux contribuant à la conversion de l'énergie. Un matériau thermoélectrique permet de transformer directement de la chaleur en électricité (génération d'électricité) ou de déplacer des calories par l'application d'un courant électrique (réfrigération).

II.4.1 Performances et interdépendance des grandeurs thermoelectrique

II.4.1.1 Le facteur de mérite ZT

Les matériaux thermoélectriques sont caractérisés par trois paramètres :

- Le coefficient Seebeck (V/K)
- La conductivité électrique ($\Omega^{-1}.m^{-1}$)
- La conductivité thermique (W/m.K)

Ces trois paramètres cités au-dessus, sont réunis dans le facteur de mérite zT , une grandeur sans dimension caractérise l'efficacité du matériau, définie par la relation suivante [10] :

$$zT = \frac{S^2 \sigma}{k} T \quad \text{II.1)}$$

Un matériau est d'autant performant que zT est élevé. La partie du numérateur « $S^2 \sigma$ » est appelée le facteur de puissance, qui indique la puissance utile libérée par le matériau lorsque celui-ci génère de l'électricité.

II.4.1.2 Le coefficient Seebeck S :

Le coefficient Seebeck S est le ratio de la tension créée suite à l'application d'un gradient thermique dans un matériau par rapport à ce même gradient thermique. Usuellement, ce coefficient est de l'ordre

de quelques centaines $\mu\text{V/K}$ pour des matériaux semi-conducteurs et se définit par l'équation suivante pour des semi-conducteurs dégénérés selon le modèle de Boltzmann [11]:

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

avec k_B la constante de Boltzmann ; e la charge élémentaire ; h la constante de Planck ; T la température ; m^* la masse effective de la charge et n la concentration de porteurs.

Il vient de l'équation précédente, pour une température et un type de charge donnés, ce coefficient est inversement proportionnel à la concentration de porteurs :

$$S \propto \frac{m^*}{n^{\frac{2}{3}}} \quad \text{II.3)}$$

Raison pour laquelle maximiser le coefficient Seebeck dans un matériau, nécessite de réduire la concentration de porteurs de charge. Cette approche est particulièrement efficace dans les semi-conducteurs par rapport aux métaux, où la concentration de porteurs est généralement plus élevée. En diminuant cette concentration, on augmente la capacité du matériau à générer un effet Seebeck significatif. De plus, l'augmentation de la masse effective des porteurs de charge contribue également à accroître le coefficient Seebeck. Le dopage et l'ingénierie des bandes sont ainsi deux stratégies qui visent à optimiser les propriétés thermoélectriques des matériaux, favorisant ainsi leur utilisation dans diverses applications technologiques.

II.4.1.3 La conductivité électrique σ

La conductivité électrique mesure la capacité d'un matériau à conduire un courant électrique. Cette grandeur s'exprime en S/m et est définie par [11] :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = ne\mu \quad \text{II.4)}$$

avec μ la mobilité des porteurs de charge. La mobilité s'exprime en $\text{m}^2/\text{V.s}$ et dépend de la charge élémentaire, de la masse effective et du temps moyen τ entre deux collisions de charges selon la relation :

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad \text{II.5)}$$

Il y a deux voies principales pour améliorer la conductivité électrique, soit en augmentant la concentration de porteurs de charge (en diminuant la largeur de la bande interdite par exemple), soit

en augmentant la mobilité. Ces voies sont cependant contradictoires avec l'amélioration du coefficient Seebeck.

II.4.1.4 La conductivité thermique k

La conductivité thermique est la capacité d'un matériau à transférer de la chaleur en réponse à un gradient thermique. Ce transfert de chaleur est permis grâce à deux contributions : la conductivité thermique électronique qui s'effectue par déplacement des charges, et la conductivité thermique du réseau qui s'effectue par les vibrations du réseau appelées aussi phonons. La conductivité thermique k est la somme de ces deux contributions [11]:

$$k = k_e + k_l \quad \text{II.6)}$$

avec k_e et k_l respectivement les conductivités thermiques électronique et du réseau. La conductivité thermique électronique est reliée à la conductivité électrique par la loi de Wiedemann-Franz selon la relation suivante :

$$k_e = L_0 \sigma T = ne\mu L_0 T \quad \text{II.7)}$$

où L_0 est une constante appelée « nombre de Lorenz ».

Cette dernière équation montre la dépendance de la conductivité thermique électronique à la concentration de porteurs de charge. Cette conductivité thermique et la conductivité électrique augmentent ou diminuent toutes deux avec une variation de la concentration des porteurs, or, ces deux grandeurs agissent de manière opposée sur le zT . Pour sa part, la conductivité thermique due aux phonons k_l est donnée par :

$$k_l = \frac{C v_s l_{ph}}{3} \quad \text{II.8)}$$

où C est la chaleur spécifique, v_s est la vitesse moyenne des phonons et l_{ph} est le libre parcours moyen des phonons.

Cette composante de la conductivité thermique ne dépend pas de la concentration des porteurs de charge, mais elle est influencée par plusieurs facteurs tels que la structure cristalline et les paramètres du réseau, elle peut donc en principe être modifiée sans affecter le facteur de puissance. La plus grande partie de la chaleur est transportée par les phonons acoustiques.

L'utilisation de la théorie de Boltzmann montre que les performances thermoélectriques les plus intéressantes sont obtenues pour des matériaux semiconducteurs. Dans ces matériaux, zT dépend du gap et d'une constante β caractéristique du matériau [12]:

$$ZT = f\left(\frac{E_g}{KT}, \beta\right) : \beta \propto T^{\frac{5}{2}} (m^*)^{\frac{3}{2}} \frac{\mu}{k_l} \quad \text{II.9)}$$

Ainsi, de fortes valeurs du paramètre β peuvent potentiellement conduire à des facteurs de mérite élevés. La relation (II. 9) montre qu'il est également important d'un point de vue thermoélectrique d'optimiser la mobilité des porteurs de charge et leur masse effective. Cette relation indique que les semi-conducteurs ayant une grande masse effective, une mobilité élevée et une faible conductivité thermique de réseau représentent les meilleurs candidats. Toutefois, ces exigences ont tendance à être mutuellement incompatibles (une mobilité élevée est habituellement liée à une masse effective faible par exemple, comme le souligne l'équation (II.5) et il devient alors délicat de tirer de ce modèle des informations supplémentaires pour l'optimisation d'un matériau thermoélectrique.

II.4.1.5 Comment optimiser le facteur de mérite ZT ?

Les effets thermoélectriques combinent des effets électriques et thermiques et, pour améliorer les performances thermoélectriques, il faut optimiser ces deux effets indépendamment, en minimisant la conductivité thermique totale k et en maximisant le facteur de puissance $S^2\sigma$ [13].

II.4.1.5.a Réduction de la conductivité thermique

L'approche dite « Phonon-Glass Electron-Crystal » (PGEC) a été proposée par Glen Slack en 1995 [13]. Les matériaux auxquels s'applique cette appellation, possèderaient des propriétés de conduction électronique comme celles d'un métal « electron-crystal » et des propriétés de conduction phononique semblables à celles d'un verre « phonon-glass ». La mise en application peut se faire par l'utilisation de structures complexes dans lesquelles des « cages atomiques » incluant des sites interstitiels remplies par des éléments lourds. Ces derniers modifient les modes de vibration dans la structure et réduisent la propagation des phonons donc la conductivité du réseau. L'une des plus célèbres structures « à cages » est celle des skutterudites et les clathrates.

II.4.1.5.b Augmentation du facteur de puissance

Historiquement, il a été proposé dès 1993 que la nano-structuration de matériaux thermoélectriques allait permettre d'augmenter fortement la valeur de ZT , en jouant sur le facteur de puissance. Aussi la nano-structuration permet d'accroître le nombre d'interfaces, de joints de grain dans les matériaux entraînant une diffusion des phonons et provoquant ainsi une baisse de la conductivité thermique de réseau. En effet, la nano-structuration peut en théorie induire des densités d'états $n(E)$ présentant des pics, associées à une forte augmentation de S , via la formule de Mott.

Cette idée a été testée dans de nombreux matériaux synthétisés sous forme de super-réseaux ou de nanofils (l'effet de confinement quantique) [11, 13].

II.4.1.6 Critères de sélection des matériaux thermoélectriques

Des informations qualitatives sur la sélection des matériaux peuvent être obtenues via les expressions du facteur de mérite zT en fonction de E_g et du coefficient β . Les matériaux les plus intéressants seront par exemple les suivants [14, 15]:

- ✓ Ceux qui permettent des dopages entre 10^{18} et 10^{21}cm^{-3} .
- ✓ Ceux qui possèdent des largeurs de bandes interdites comprises entre 5 et $10 k_B T$, pour une température de travail T .
- ✓ Les composés constitués d'atomes présentant une faible différence d'électronégativité présentent généralement une mobilité des porteurs de charge plus élevée.
- ✓ Ceux qui favorisent une masse effective des porteurs de charge élevée et une forte variation de la densité d'états au niveau de Fermi pour maximiser le pouvoir thermoélectrique.
- ✓ Ceux qui permettent la réalisation de solutions solides pour optimiser le paramètre μ/k_l .
- ✓ Ceux qui maximisent $(\frac{m^*}{m_0})^{\frac{3}{2}}\mu$ avec une structure de bandes multi-vallées sans affecter la mobilité des porteurs de charge.

Les paramètres structuraux jouent également un rôle important dans la diminution de la conductivité thermique des matériaux. Dans les structures cristallines, un ou plusieurs mécanismes de diffusion des phonons ont été mis en évidence :

- ✓ Les matériaux composés d'éléments lourds, avec des masses atomiques élevées tels que Bi, Te, Pb, qui présentent les énergies des phonons faibles et des vitesses de son diminuées.
- ✓ Dans les matériaux à « cages », l'insertion d'atomes lourds au centre de polyèdres complexes (les cages par exemple skutterudites ou clathrates...), et qui sont susceptibles de vibrer indépendamment du réseau, va engendrer des interactions vibratoires avec les atomes du réseau qui vont diffuser les phonons.
- ✓ La présence de lacunes ou la formation de solutions solides entre différents matériaux de même nature vont induire une augmentation du désordre et provoquer la diffusion des phonons par un phénomène de fluctuation de masse sur un ou plusieurs sites cristallographiques
- ✓ La présence d'impuretés ou de défauts ponctuels.
- ✓ Les systèmes à faible dimension permettent de disperser les phonons aux interfaces et aux joints de grains.

- ✓ La nano-structuration peut également diminuer le libre parcours moyen des phonons lorsque la taille des grains est inférieure au libre parcours moyen, comme dans les nanoparticules, les nano-fils ou les super-réseaux .

II.4.2 Fondement de la théorie semi-classique de transport

II.4.2.1 Introduction

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

II.4.2.2 L'équation de transport de Boltzmann

Dans l'approche classique pour écrire l'équation de Boltzmann, on considère la fonction de distribution f de l'espace des phases à une particule. Puis on se place à une échelle suffisamment grande pour que les inhomogénéités dues à la structure atomique deviennent suffisamment petites pour que les variations des forces extérieures soient faibles. Alors, si les électrons ne subissent pas de chocs, leur nombre dans l'élément de volume $\Omega = d^3r d^3p$ se conserve, et en utilisant le théorème de Liouville on obtient [16] :

$$f(\vec{r}, \vec{p}, t) = f\left(\vec{r} + \frac{\vec{p}}{m} dt, \vec{p} + \vec{F} dt, t + dt\right) \quad \text{II.10}$$

Si on prend compte la diffusion des électrons par les phonons, les impuretés, ..., cette démonstration est incorrecte car pendant un temps dt un certain nombre d'électrons entrent et sortent de $d\Omega$. On tient compte de cela en écrivant :

$$\frac{\partial f}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{p}, t)|_{coll} dt + f(\vec{r}, \vec{p}, t) = f\left(\vec{r} + \frac{\vec{p}}{m} dt, \vec{p} + \vec{F} dt, t + dt\right) \quad \text{II.11}$$

Où $\frac{\partial f}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{p}, t)|_{coll} dt$ est le terme qui décrit les collisions dans et hors de $d\Omega$. L'équation (II.11) peut également s'écrire:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \vec{v} + \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \cdot \vec{F} = \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{coll} \quad \text{II.12)}$$

C'est l'équation de Boltzmann. Cette démonstration est bien sûre très empirique. On considère f à la fois comme une fonction de \vec{r} et de \vec{p} , tandis que pour obtenir une forme explicite du terme de collision une description quantique est nécessaire. Ainsi les approximations réalisées et leurs limites de validité ne peuvent pas clairement être distinguées.

II.4.2.2.a Approximation du Temps de Relaxation (RTA)

Si la fonction de distribution est à l'équilibre, il n'y a pas d'événements de diffusion et f est inchangé avec le temps. Maintenant, si la fonction de distribution pour un seul état/électron est hors équilibre, on s'attend à ce que f décroît de manière exponentielle jusqu'à son état d'équilibre [17] :

$$\frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{coll} = -\frac{f - f_0}{\tau} \quad \text{II.13)}$$

Où τ est le temps de relaxation des électrons, f_0 et f sont la fonction de distribution en équilibre (distribution de Fermi Dirac) et hors équilibre respectivement.

II.4.2.2.b Solution de l'équation de Boltzmann sans champ magnétique

A partir des équations II.12 et II.13, on obtient l'équation de Boltzmann que l'on doit résoudre:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \vec{v} + \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \cdot \vec{F} = -\frac{f - f_0}{\tau(\vec{r}, \vec{p})} \quad \text{II.14)}$$

Les électrons de Kohn Sham voient un potentiel périodique, ils sont donc repérés par un indice de bande et un vecteur d'onde \vec{k} . En nous plaçant dans une approximation semiclassique, la dynamique des électrons est donnée par :

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) = \vec{F} \quad \text{II.15)}$$

Bande par bande, l'équation II.16 devient

$$\vec{v}_k^n \cdot \frac{\partial f^n}{\partial T} \vec{\nabla} T + \frac{1}{\hbar} \frac{\partial f^n}{\partial \vec{k}} \cdot (-e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B})) = -\frac{f^n - f_0}{\tau(\vec{k})} \quad \text{II.16)}$$

II.4.3 Le code Boltztrap

Le programme « Boltzmann Transport Properties » (BoltzTraP) est un outil package utilisé pour calculer les coefficients de transport semi-classiques. Le code utilise la structure de bande interpolée pour calculer les dérivées nécessaires pour évaluer les propriétés de transport [18]. Le programme a été à l'origine interfacé au code WIEN2k, mais peut facilement être interfacé avec d'autres codes de structure de bande tels que (Siesta, Abinit, CASTEP, VASP et Quantum Espresso...).

Bibliographie

- [1]. S.C. Sevov, *Zintl phases*. Intermetallic Compounds-Principles and Practice: Progress, 2002. **3**: p. 113-132.
- [2]. S.M. Kauzlarich, *Zintl Phases: From Curiosities to Impactful Materials*. Chemistry of Materials, 2023. **35**(18): p. 7355-7362
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c01874>.
- [3]. T.F. Fässler, *Zintl ions: Principles and recent developments*. 2011.
- [4]. S.M. Kauzlarich, S.R. Brown et G.J. Snyder, *Zintl phases for thermoelectric devices*. Dalton Transactions, 2007(21): p. 2099-2107.
- [5]. F. Wang, *Rationalizing the structures of Zintl and polar intermetallic phases*. 2011, Iowa State University
ISBN: 1124702180.
- [6]. K.-F. Liu et S.-Q. Xia, *Recent progresses on thermoelectric Zintl phases: Structures, materials and optimization*. Journal of Solid State Chemistry, 2019. **270**: p. 252-264.
- [7]. A. Moll, A. Hamidou, J.-C. Crivello, J.-M. Joubert, E. Alleno et C. Barreateau, *SrCuP and SrCuSb Zintl phases as potential thermoelectric materials*. Journal of Alloys and Compounds, 2023. **942**: p. 169123.
- [8]. S. Zheng, K. Peng, S. Xiao, Z. Zhou, X. Lu, G. Han, B. Zhang, G. Wang et X. Zhou, *Planar Zintl-phase high-temperature thermoelectric materials XCuSb (X= Ca, Sr, Ba) with low lattice thermal conductivity*. Journal of Advanced Ceramics, 2022. **11**(10): p. 1604-1612.
- [9]. R.J. Quinn, R. Biswas et J.-W.G. Bos, *Alloying and doping control in the layered metal phosphide thermoelectric CaCuP*. ACS Applied Electronic Materials, 2023.
- [10]. B. Zouak, *Etude et réalisation d'un dispositif hybride Photovoltaïque-Thermoélectrique*. 2019, Université Mouloud Mammeri.
- [11]. R. Bude, *Synthèses et caractérisations de matériaux thermoélectriques nanostructurés*. 2018, Université Paris Saclay (COMUE).
- [12]. E. Combe, *Synthèse, mise en forme et frittage de céramiques thermoélectriques de formulation In_{2-x}GexO₃*. 2011.
- [13]. S. Hébert, *La recherche de nouveaux matériaux thermoélectriques*. Reflets de la physique, 2014(41): p. 18-22.
- [14]. D. Ibrahim, *Synthèse et caractérisation de matériaux à base de SnTe pour la conversion d'énergie par effets thermoélectriques*. 2018, Université de Lorraine.
- [15]. T.T.X. Vo, *Nanomatériaux pour applications thermoélectriques*. 2015, Université Paris Sud-Paris XI.
- [16]. L. Chaput, *Calcul des propriétés de transport de matériaux thermoélectriques*. 2006, Institut National Polytechnique de Lorraine-INPL.
- [17]. F. Cherifi, *Etude ab-initio des propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques des matériaux de type Heusler*. Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis.
- [18]. G.K. Madsen et D.J. Singh, *BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities*. Computer Physics Communications, 2006. **175**(1): p. 67-71
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.03.007>.

Chapiter III. Résultats et discussions

“La qualité n'est jamais un accident ; c'est toujours le résultat d'un effort intelligent.”

-De John Ruskin.,1819-1900.

III.1 Méthode et détails de calcul

Dans ce travail, nous avons effectué un calcul ab-initio à l'aide de la DFT, afin d'étudier les propriétés physiques à savoir les propriétés structurales, mécanique, électronique et thermoélectriques des phases de Zintl **ACuPn** (A=Ca, Sr ; et Pn=P, As, Sb).

Nous avons utilisé conjointement deux méthodes de calcul à savoir, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (**FP-LAPW**) implémenté dans le code **WIEN2k** [1] et la méthode des pseudopotentiels et des ondes planes (**PP-OP**) implémenté dans le code **CASTEP** [2]. Dans les deux cas la première étape consiste à déterminer la géométrie de l'équilibre des systèmes considérés. Ensuite, les caractéristiques physico-chimiques sont déterminées par une analyse topologique de la densité électronique obtenue à partir des calculs **FP-LAPW**, en utilisant la théorie quantique des atomes dans les molécules (**QTAIM**) implémentée dans le code **CRITIC2** [3]. Les structures relaxées obtenues par les deux approches ont été respectivement employées pour le calcul des propriétés mécaniques avec le code **CASTEP** et pour l'analyse de la structure électronique ainsi que des propriétés de transport grâce au code **WIEN2k**, en conjonction avec la théorie semi-classique du transport de Boltzmann implémentée dans le code **BoltzTraP2** [4].

Le potentiel d'échange et corrélation a été traité dans l'approximation du gradient généralisé (**GGA**) selon la paramétrisation du Perdew, Burck et Ernzenhorf (**PBE**). Il est bien reconnu que l'approximation de gradient généralisée (**GGA**) offre des résultats précis pour les propriétés structurales des matériaux. Toutefois, cette méthode présente une limitation notable en sous-estimant systématiquement la largeur de la bande interdite [5]. Pour pallier cette insuffisance et obtenir une description plus précise des propriétés électroniques, nous avons recours à des méthodes alternatives. Parmi celles-ci, le potentiel **mBJ** (modified Becke-Johnson) s'est avéré particulièrement efficace [6]. Ce potentiel ajusté pour les semiconducteur à faibles gaps, améliore sensiblement la prédiction de la largeur de la bande interdite en fournissant des résultats plus conformes aux observations expérimentales.

Dans notre étude, nous avons également inclus le couplage spin-orbite (SOC) dans les calculs de la structure électronique. Le SOC est crucial pour comprendre les propriétés électroniques des matériaux, en particulier ceux avec des éléments lourds. En intégrant ces différentes approches, notre méthodologie vise à obtenir une caractérisation plus complète et précise des propriétés électroniques et structurales des matériaux étudiés.

III.2 Etude de convergence

III.2.1 Calculs Pseudopotentiels PP-OP

Les calculs faits avec le code **CASTEP** en utilisant des pseudopotentiels de type **OTFG** à normes conservés (On The Flay Generated norm coserving pseudopotentiels) pour modéliser les interactions ion-électron [7]. Les états de valences considérées dans les calculs pour chaque constituant sont donnés dans le **Tableau (III-1)**.

Tableau III.1: Configuration électronique de valence de chacun des constituant des systèmes étudiées.

Elément chimique : Configuration de valence
$^{20}\text{Ca}: 3s^23p^64s^2$; $^{38}\text{Sr}: 4s^24p^65s^2$
$^{29}\text{Cu}: 3d^{10}4s^1$
$^{15}\text{P}: 3s^23p^3$; $^{33}\text{As}: 3d^{10}4s^24p^3$; $^{51}\text{Sb}: 5s^25p^3$

Avant de se lancer dans des calculs longs et coûteux, il est nécessaire d'optimiser les paramètres d'entrer. En général, il y a deux ajustements à effectuer :

- La taille de la base d'ondes planes par le choix du cutoff E_{cut} (énergie de coupure) qui permet une approximation correcte des fonctions propres.
- La qualité de l'échantillonnage de la première zone de Brillouin (**PZB**) (par le nombre de point k).

III.2.1.1 Energie de coupure des ondes planes

Pour étudier la structure électronique d'un matériau par les méthodes ab initio, il n'est pas nécessaire de prendre en compte toutes les ondes planes servant à décrire le système, car cela est très coûteux numériquement. Dans la pratique, E_{cut} est déterminée par un test de convergence sur l'énergie totale du système. Ce test consiste à faire varier l'énergie de coupure jusqu'à ce que l'énergie totale du système cesse de varier. A titre d'exemple nous montrons sur **la figure (III-1)**, la variation de l'énergie totale de chacun des composés de la série ACuPn en fonction de l'énergie de coupure. Nos tests montrent qu'on peut atteindre de bons compromis entre la rapidité et la précision des calculs pour tous nos matériaux avec une énergie de coupure égale à 1300 eV où la variation relative de l'énergie totale $(E_i - E_f)/E_f$ devient inférieure à 10^{-6} .

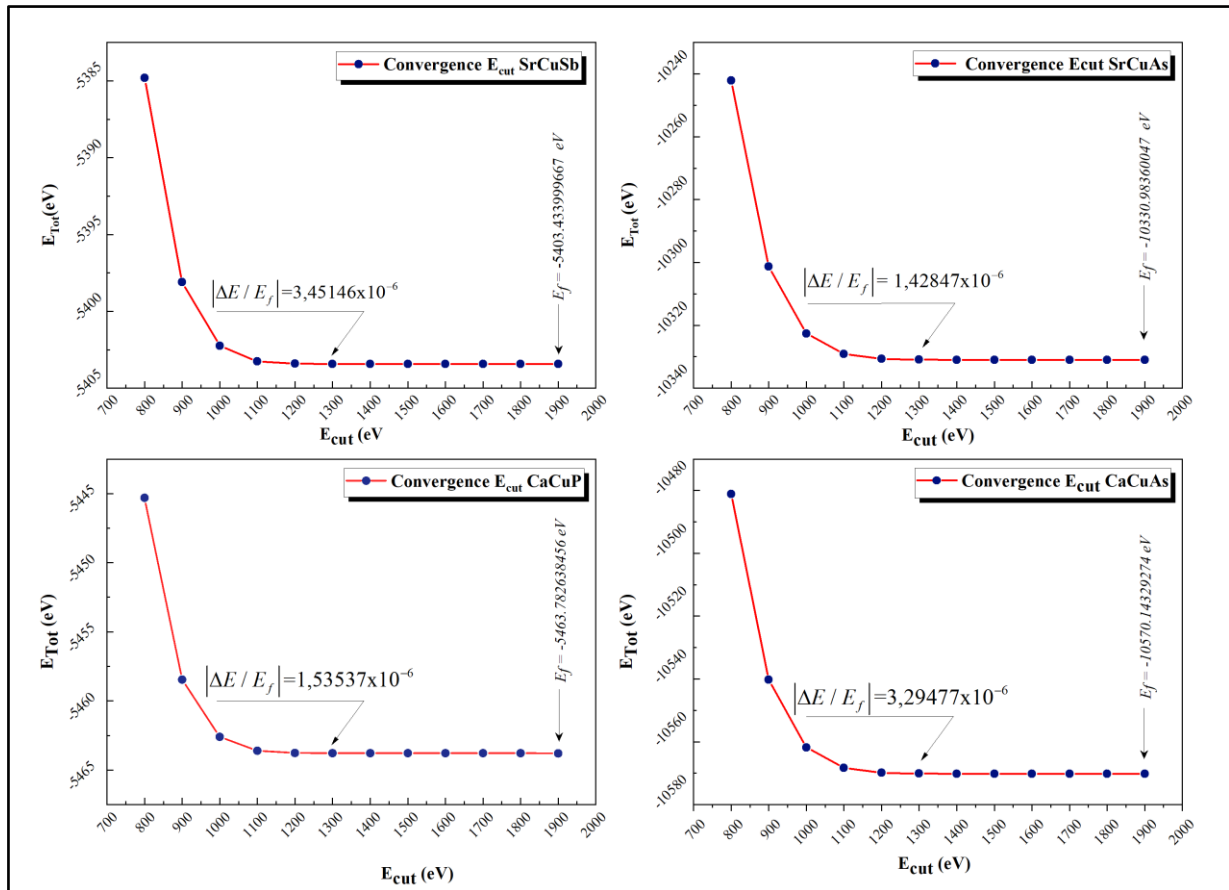


Figure III.1: Evolution de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure E_{cut} qui détermine la taille de la base des ondes planes dans les calculs PP-OP.

III.2.1.2 Echantillonnage de la zone de Brillouin

En pratique, une bonne description de la zone de Brillouin (ZB) est essentielle pour résoudre les équations de Kohn-Sham. Par conséquent, il est important de choisir judicieusement la grille de points k à utiliser. Une grille trop petite ne permet pas d'obtenir une précision suffisante, tandis qu'une grille trop grande alourdira inutilement les calculs. La détermination du nombre de points-K se fait alors par un test de convergence consistant à augmenter progressivement la grille des points-K, jusqu'à ce que l'énergie totale cesse de varier. Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé des grilles de points-K générées selon la méthode de Monkhorst-Pack [8], l'énergie de coupure étant fixée à 1300 eV. La figure (III-2) montre la convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de points K. Pour tous les systèmes étudiés, on observe une bonne convergence de l'énergie totale pour des grilles d'échantillonnages contenant 57 points- k , soit des grilles de $12 \times 12 \times 6$ pour les composés à base de calcium (CaCuP et CaCuAs), et des grilles de $12 \times 12 \times 5$ pour les composés à base de strontium (SrCuAs et SrCuSb). À de tels échantillonnages, la variation relative de l'énergie totale est stable au alentours de 10^{-8} .

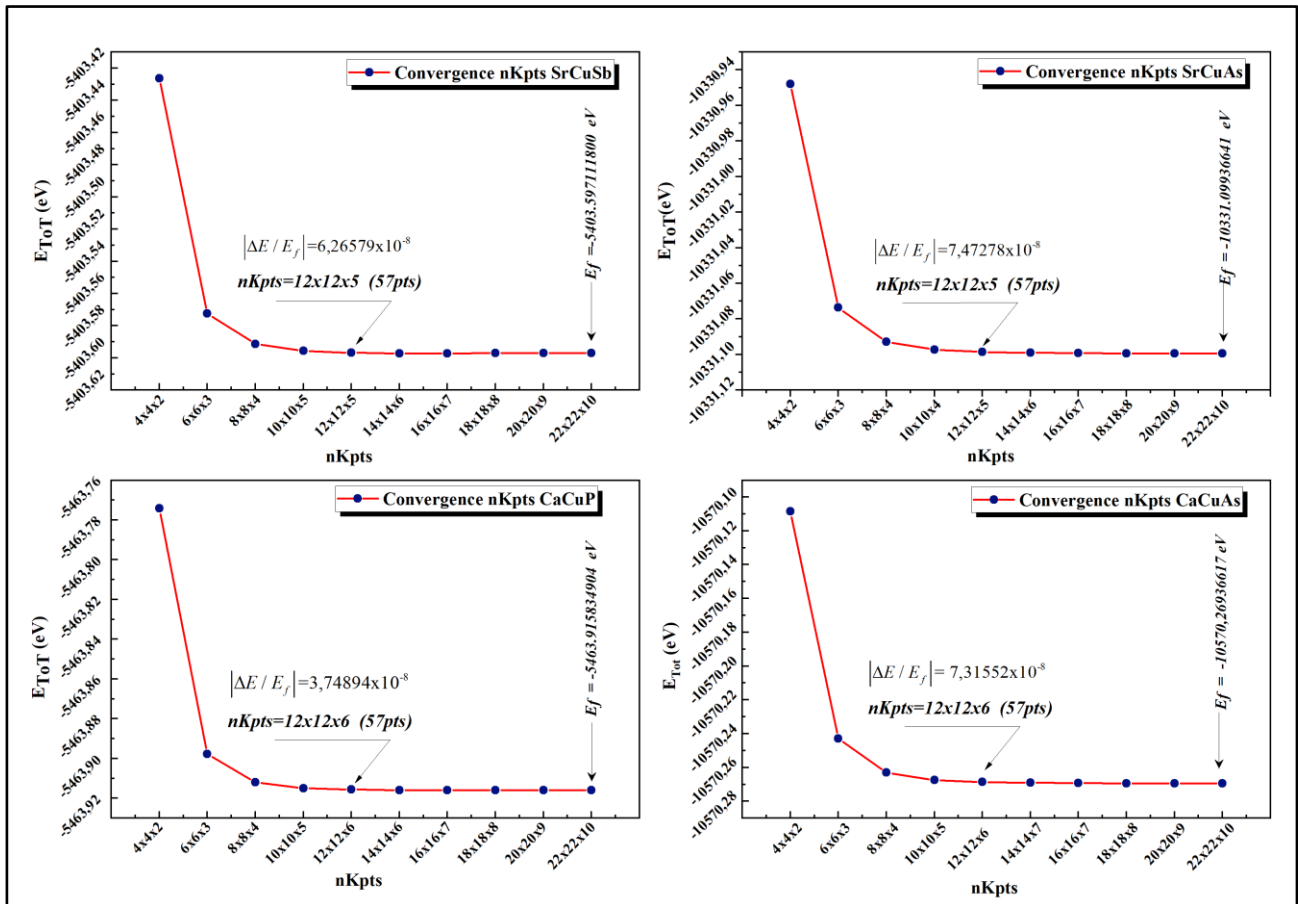


Figure III.2: Evolution de l'énergie totale en fonction du nombre de points K dans les calculs PP-OP

III.2.2 Calculs FP-LAPW

Dans la méthode (FP-LAPW), la cellule unitaire est divisée en deux régions. Une première région représentée par des sphères ne devant pas se chevaucher, centrées sur chaque atome (sphères Muffin-tin) de rayon R_{MT} . Dans cette région, les fonctions propres de KS sont développées en harmoniques sphériques sur une base de fonction radiales. Et une deuxième région interstitielle dans laquelle les fonction propres de KS sont développées sur une base d'ondes planes dont la taille est limitée par le paramètre $R_{MT} \cdot K_{max}$ ⁴, Dans ce type de calcul, la première étape consiste à spécifier les valeurs des paramètres importants qui influencent à la fois le temps de calcul et la précision des résultats.

- Les rayons des sphères Muffin-tin (R_{MT}) : Les valeurs des R_{MT} que nous avons utilisées pour nos composés sont mentionnés dans le **tableau (III-2)**, Ce choix est basé sur deux critères :
 1. Assurer l'intégration de la majorité des électrons de cœur dans la sphère (Muffin-Tin).
 2. Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-Tin).

⁴ R_{min}^{MT} est le plus petit Rayon de Muffin-Tin et le K_{max} est la valeur de coupure pour les ondes plane)

- Le paramètre $G_{max}=12 \text{ \AA}^{-1}$ qui représente la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé dans le développement de Fourier (ondes planes) de la densité de charges.

Tableau III.2: Les valeurs de R_{MT} utilisés pour la série ACuPn

	R_{MT} (u.a)					
	Ca	Sr	Cu	P	As	Sb
CaCuP	2.5	-	2.35	1.92	-	-
CaCuAs	2.5	-	2.27	-	2.16	-
SrCuAs	-	2.5	2.31	-	2.20	-
SrCuSb	-	2.5	2.40	-	-	2.40

- Le paramètre de coupure $R_{min}^{MT} \cdot K_{max} = 7.5$ pour une variation relative d'environ 10^{-7} . La Figure (III-3) présente la convergence de l'énergie totale de la maille primitive en fonction du produit $R_{min}^{MT} \cdot K_{max}$.

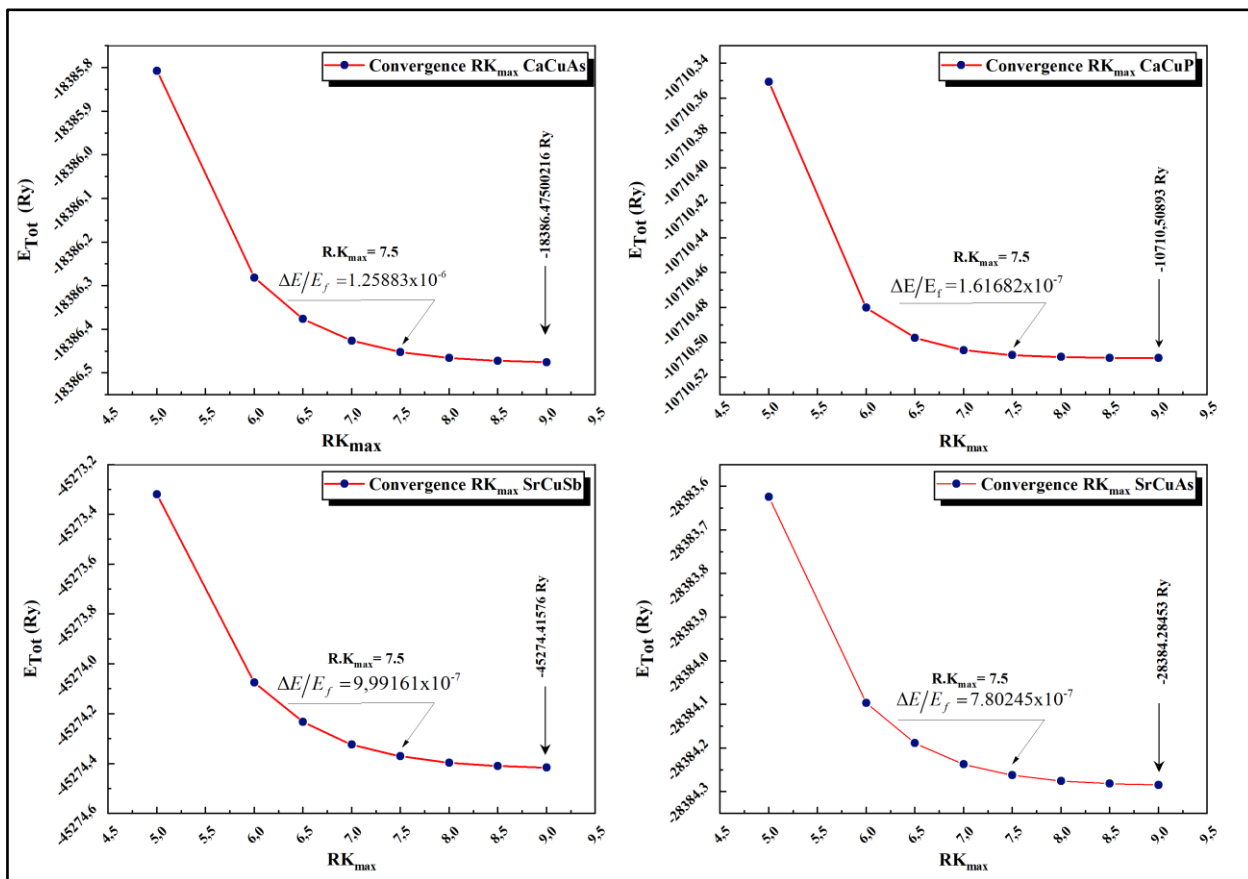


Figure III.3: Evolution de l'énergie totale en fonction du produit $R_{min}^{MT} \cdot K_{max}$ qui détermine le nombre des fonctions de base dans les calculs FP-LAPW

- Le nombre des points k est de **108** points soit une grille de **15x15x6** pour une variation relative de l'énergie totale d'environ 10^{-9} . La **Figure (III-4)** présente la convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de points K.

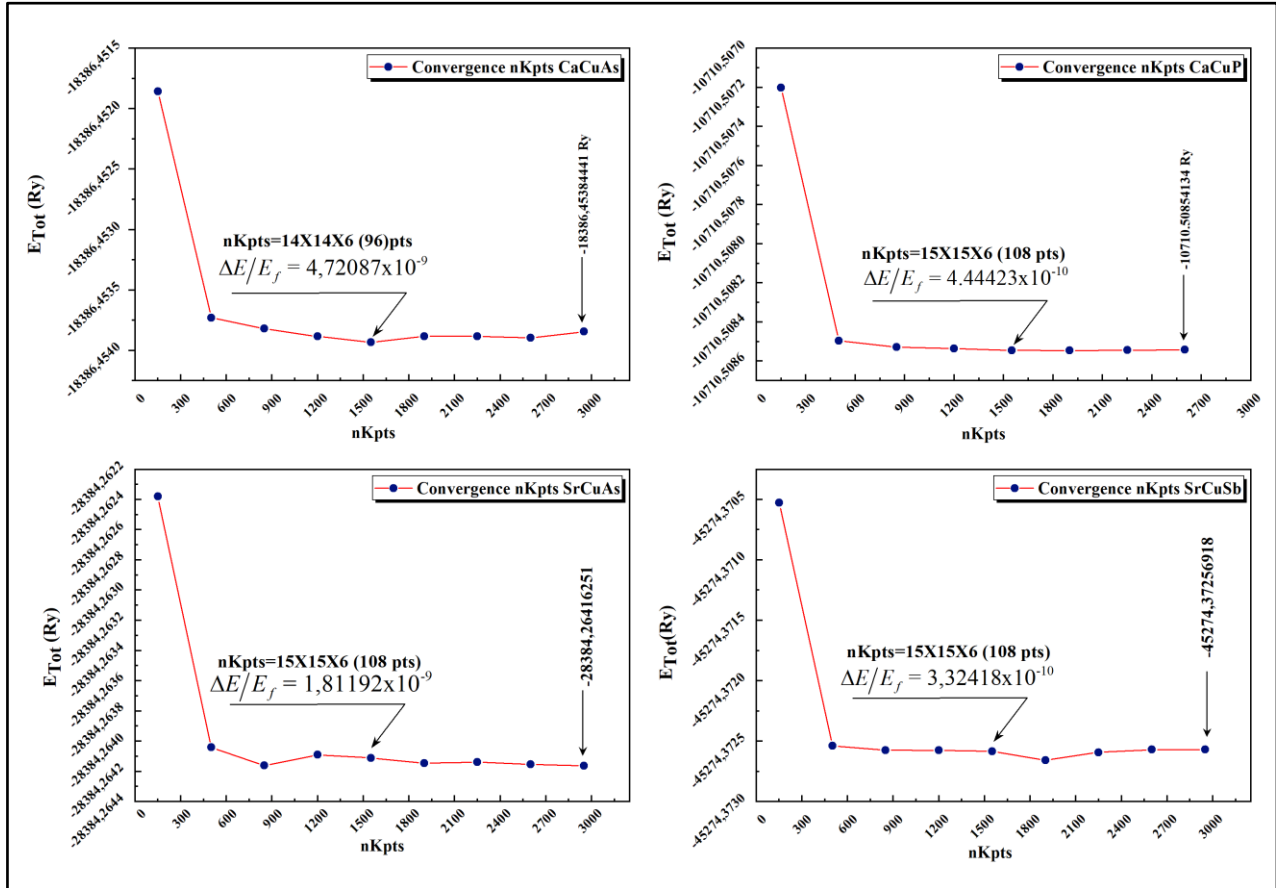


Figure III.4: Evolution de l'énergie totale en fonction du nombre de points K dans les calculs FP-LAPW

III.2.3 Bilan

Les paramètres utilisés pour nos calculs sont désormais rassemblés dans le **Tableau (III-3)**.

Tableau III.3: Nombre de points k , E_{cut} et $R_{min}^{MT} * K_{max}$ utilisés dans notre calcul dans les deux approximations PP-OP et FP-LAPW.

	Calculs PP-OP		Calculs FP-LAPW	
	E_{cut} (eV)	K-Points	$R_{min}^{MT} * K_{max}$	K-Points
CaCuP	1300	12X12X6 (57 pts)	7.5	15X15X6 (108 pts)
CaCuAs				14X14X6 (96 pts)
SrCuAs		12X12X5 (57 pts)		15x15X6 (108 pts)
SrCuSb				

III.3 Propriétés structurales

Dans les conditions ambiantes, les phases de Zintl **ACuPn** avec (A :Ca ,Sr ;Pn :P, As ,Sb), ont une structure hexagonale et appartiennent au groupe d'espace **P6₃/mmc** (No.194) d'écrit par $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$. Un prototype de leur maille conventionnelle est présenté dans *la Figure (III-5.a)*. La cellule conventionnelle de ACuPn contient 6 atomes, 2A (A=Ca ,Sr) ;2Cu et 2Pn (Pn = P ;As, Sb), ce qui signifie que la cellule unitaire de ACuPn contient deux formules unitaires (**Z** = 2). Les atomes du **A** occupent les positions Wyckoff **2a**, Les atomes du métal Cu occupent les positions **2c**, tandis que les atomes pnictogènes (Pn) occupent les positions **2d**.

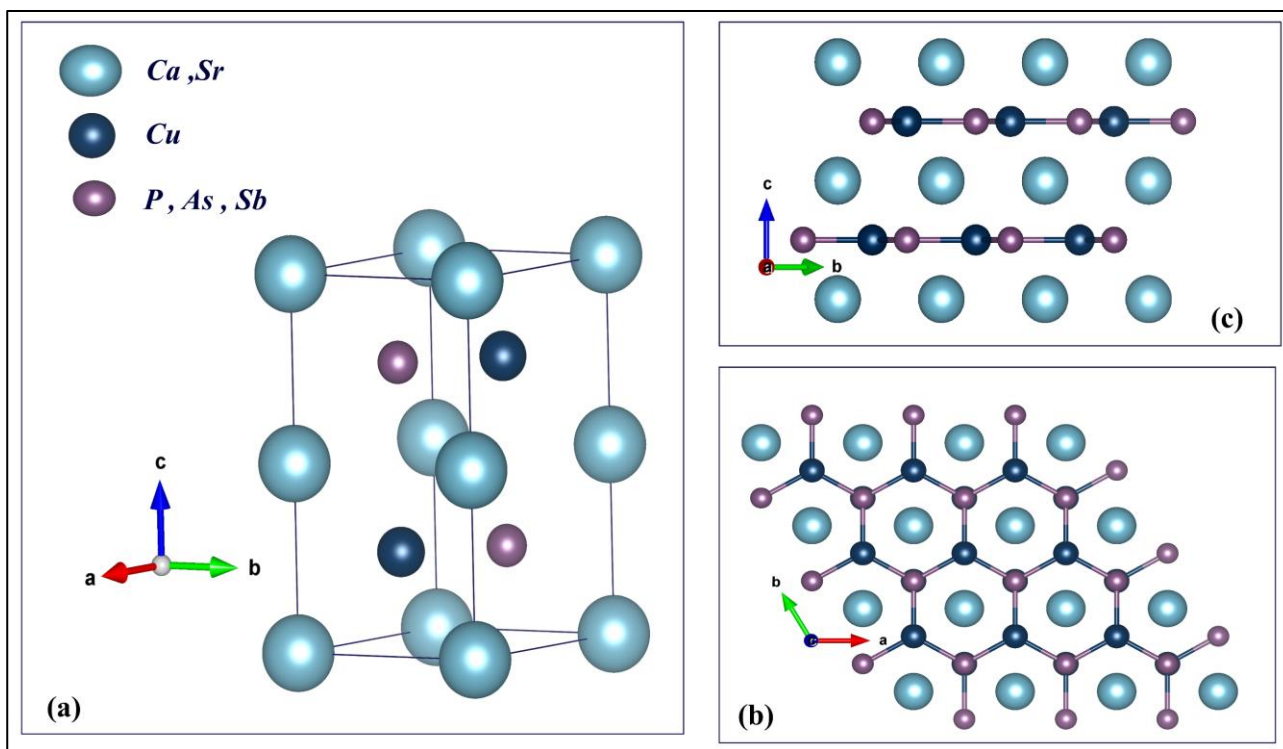


Figure III.5: Représentation de la structure cristalline des phases de Zintl ACuPn

Les composés de Zintl ACuPn sont principalement caractérisés par deux sous-réseaux distincts. Le premier sous-réseau en forme de nid d'abeille constitue un bloc anionique $[\text{CuPn}]^{-2}$ semblable à celui du graphène ou aux couches de BN du nitrure de bore (**Figure III-3.b**). Ce réseau est intercalé par un sous-réseau de cations A^{+2} . Les deux sous-réseaux sont empilés de manière alternative le long de la direction **c** (**Figure III-1.c**).

L'une des étapes les plus importante qui constitue un point de départ dans un calcul ab-initio, est la détermination de la géométrie de l'équilibre de l'état fondamentale. Ceci permet de recueillir des informations sur l'empilement atomique dans le matériau étudié, et a donc un impact relativement important sur la prédiction des autres propriétés.

Comme nous l'avant déjà mentionné dans les paragraphes précédents, l'optimisation de la géométrie de nos matériaux est obtenue en utilisant un calcul basé deux approches différentes, à savoir **FP-LAPW** avec le code **WIEN2K** et **PP-OP** avec **CASTEP**. L'énergie d'échange et de corrélation est traitée par la fonctionnelle GGA - PBE. **Le tableau (III-4)** expose les résultats obtenus par ces deux méthodes.

Avec **CASTEP**, l'optimisation des géométries est réalisée de manière auto cohérente grâce à un algorithme de prédiction-correction nommé **BFGS** (Broyden, Fletcher, Goldfarb et Shannon) . Cet algorithme permet d'optimiser une cellule en présence de contraintes externes telles que la pression hydrostatique. L'approche consiste à évaluer la matrice hessienne de l'énergie du système de manière récursive jusqu'à l'atteinte des critères de convergence choisis. L'objectif de cette minimisation est d'atteindre le minimum global d'énergie. L'optimisation de géométrie est une procédure indispensable pour accéder à une structure moléculaire ou cristalline et à une énergie statique qui soient comparables aux valeurs expérimentales. Dans cette étude, les critères de convergence suivants ont été imposés dans toutes les optimisations :

- La variation de l'énergie totale entre deux étapes successives est stable en dessous $5 \times 10^{-6} \text{ eV/atome}$.
- La force maximale exercée sur les ions du système est inférieure à $0,002 \text{ eV. \AA}^{-1}$.
- Le stress résiduel maximal toléré est inférieure à $0,002 \text{ GPa}$
- Le déplacement maximal au tour des positions de l'équilibre des ions est inférieur à $5 \times 10^{-4} \text{ \AA}$.

Pour un système hexagonal, l'optimisation de la géométrie du réseau avec le code WIEN2K se fait en deux étapes :

L'optimisation du volume à une valeur fixe du rapport c/a : Cette optimisation est réalisée par l'étude de la variation de l'énergie totale en fonction du volume, puis en ajustant les résultats à **l'équation d'état de Murnaghan (1944) [9]** qui est donnée par l'expression suivante :

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

avec : E_0 et V_0 sont l'énergie et le volume à l'équilibre, B_0 et B'_0 sont le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression.

L'optimisation du rapport c/a à un volume fixe : une fois le volume optimal obtenu, le rapport c/a est alors optimisé, toujours par une étude de la variation de l'énergie totale, cette fois-ci en fonction du rapport c/a . Les résultats sont ajustés à un polynôme d'ordre 4.

Enfin, la procédure est répétée dans un deuxième cycle d'optimisation pour affiner les résultats.

Tableau III.4: Valeurs expérimentales (Exp.) et calculées dans les deux approximations PP-OP et FP-LAPW des Paramètres du réseau a , b et c , le rapports a/c , volume non Contraint (V) et de la densité ρ pour les quatre matériaux de la phase Zintl.

Matériau	Paramètres de maille	Exp	PP-OP	FP-LAPW	PP. Δ d/d	FP. Δ d/d
	CaCuP	a (Å)	4.055	4.0431	4.0565	- 0.29 %
c (Å)		7.803	7.9250	7.8964	+1.56 %	+1.20 %
a/c		0.5197	0.5102	0.5137	- 1.82 %	-1.15%
$V(\text{Å}^3)$		111.115	112.191	112.531	+ 0.96 %	+1.27%
$\rho(\text{g/cm}^3)$		4.023	3.984	3,972	- 0.95 %	-1.26%
Matériau	Paramètres de maille	Exp	PP-OP	FP-LAPW	PP. Δ d/d	FP. Δ d/d
	CaCuAs	a (Å)	4.184	4.2043	4.2050	+0.48 %
c (Å)		7.868	8.0032	7.9682	+1.71 %	+1.27%
a/c		0.5318	0.5253	0.5277	-1.21 %	-0.76%
$V(\text{Å}^3)$		119.283	122.515	122.020	+2.70 %	+2.29%
$\rho(\text{g/cm}^3)$		4.971	4.840	4.860	-2.63 %	-2.24%
Matériau	Paramètres de maille	Exp	PP-OP	FP-LAPW	PP. Δ d/d	FP. Δ d/d
	SrCuAs	a (Å)	4.273	4.2888	4.2931	+0.37 %
c (Å)		8.452	8.6056	8.5896	+1.82 %	+1.63%
a/c		0.5056	0.4984	0.4998	-1.42 %	-1.14%
$V(\text{Å}^3)$		133.646	137.082	137.102	+2.57 %	+2.59%
$\rho(\text{g/cm}^3)$		5.618	5.477	5.477	-2.50 %	-2.52%
Matériau	Paramètres de maille	Exp	PP-OP	FP-LAPW	PP. Δ d/d	FP. Δ d/d
	SrCuSb	a (Å)	4.520	4.5637	4.5569	+0.96 %
c (Å)		8.810	8.8727	8.8826	+0.71 %	+0.82%
a/c		0.5130	0.5143	0.5130	+0.25 %	-0.00%
$V(\text{Å}^3)$		155.877	160.034	159.742	+2.66 %	+2.48%
$\rho(\text{g/cm}^3)$		5.815	5.664	5.674	-2.59 %	-2.42%

Pour une comparaison rigoureuse avec les données expérimentales disponibles (voir **Tableau III-4**), on peut observer que nos calculs fondés sur l'approximation **GGA-PBE** fournissent d'excellentes valeurs du paramètre de maille a pour les deux approches adoptées. Plus précisément, la méthode **PP-OP** présente une déviation relative moyenne d'environ **0,37 %**, tandis que la **FP-LAPW** montre une déviation relative moyenne de l'ordre de **0,45 %**.

On constate également que les valeurs du paramètre de réseaux c , les rapport c/a et les volumes obtenues avec la méthode **FP-LAPW** sont les plus proches à celles de l'expérience par rapport aux valeurs obtenues par l'approche **PP-OP**. Il est toutefois important de mentionner qu'en tous cas, les tendances de nos calculs théoriques sont les mêmes. Que ce soit en **FP-LAPW** ou en **PP-OP**, l'approche **GGA-PBE** tend à surestimer le volume d'équilibre, ce qui n'est pas surprenant car il est bien connu que cette approximation tend généralement a surestimer les du paramètres de maille et les longueurs des liaisons.

Un caractère important peut également être déduit des résultats obtenus. On peut ainsi remarquer qu'en générale, les paramètres de maille et les volumes de l'équilibre augmentent avec l'augmentation des rayons atomiques. Autrement dit, le volume des composés ternaires de type Zintl ACuPn augmente lors de la descente dans les colonnes II et V du tableau périodique. Il s'agit en effet d'une tendance couramment observée dans divers systèmes où la maille cristalline doit augmenter son volume afin d'accueillir des atomes de grande taille. Ce phénomène s'explique par la nécessité d'adapter la structure cristalline pour maintenir la stabilité structurale du matériau. Lorsqu'un atome de plus grande taille est introduit dans le réseau, les distances interatomiques doivent s'ajuster pour minimiser les contraintes internes et préserver l'intégrité de la structure. Par conséquent, l'expansion volumétrique de la maille est une réponse naturelle aux variations de la taille atomique.

Globalement, nous pouvons dire que nos résultats sont en excellent accord avec l'expérience. Ceci constitue une base solide pour la fiabilité et la précision de la méthode de calcul choisie, et donne confiance dans les résultats des calculs suivants des propriétés élastiques, électroniques et thermoélectriques du système considéré.

III.4 Propriétés topologiques de la densité électronique

Dans le but d'analyser plus en détail les interactions entre les atomes et de mieux saisir la nature de l'ordre chimique au sein des phases de Zintl ACuPn, nous avons utilisé la théorie quantique des atomes dans les molécules (QTAIM) (voir le Chapitre I-2).

La méthode (QTAIM) offre la possibilité de prédire et d'analyser les différents types de liaisons présentes au sein d'un système moléculaire ou cristallin. Cette méthode permet en effet de déterminer l'existence ou non d'une liaison entre deux atomes du système concerné, et de déterminer les caractéristiques topologique et énergétique de la densité électronique au sien de cette liaison. On peut ainsi savoir si la liaison dans le cristal est covalente, ionique ou iono-covalente via la relation suivante [10]:

$$\alpha = \frac{1}{N} \sum_N \frac{Q(\Omega)}{OS(\Omega)} \quad \text{III.2)}$$

Cette relation a été prouvée pour décrire le degré d'ionocité α d'un cristal. $Q(\Omega)$ est la charge topologique de chaque bassin atomique et $OS(\Omega)$ est le nombre d'oxydation de l'atome concerné. Le **Tableau III-5** regroupe les charges des atomes topologiques de Bader, les électronégativités de Pauling et les degrés d'ionocité de leurs cristaux basées sur l'analyse QTAIM de la DE issue des calculs FP-LAPW (mBJ).

À partir des résultats obtenus, le degré d'ionicté pour le **CaCuP** est de 47 %. Cela suggère que le composé CaCuP est plus covalent qu'ionique ((1- α) représente ici le degré de covalentité) mais possède toujours un caractère ionique important. Cependant, **CaCuAs** a une valeur de 50%, indiquant un équilibre plus marqué entre les contributions covalente et ionique pour ce composé.

Les analyses topologiques montrent que les électrons se transfèrent principalement depuis les atomes les plus électropositifs de l'unité cationique (**A**) vers le complexe anionique [CuPn]. De ce fait, le calcium et le strontium jouent un rôle similaire dans tous les composés étudiés.

Ces résultats indiquent que la description des liaisons chimiques dans les phases de Zintl ACuPn ne peut se réduire à un modèle purement covalent ou ionique, mais doit tenir compte d'un caractère ionocovalent mixte. Cela s'inscrit également dans les tendances générales observées pour les composés de type Zintl [11].

L'affinité de charge **f** est un autre indice topologique qui a été proposé comme une mesure globale du degré de métallicité. Elle est donnée par [10] :

$$f = \rho_c^{min} / \rho_b^{max} \quad \text{III.3)}$$

où ρ_c^{min} est le minimum absolu de la densité électronique, qui correspond nécessairement à un point critique de cage (CCP), ρ_b^{max} est la densité électronique maximale parmi tous les points critiques de liaison (BCP). Ce paramètre est typiquement proche de 1 (100%) pour les composés à caractère métallique pure et il est proches de 0 pour les non-métaux. D'après les résultats présentés dans le **Tableau III-5**, les composés ACuPn montrent un faible caractère métallique. Ce faible caractère métallique confirme donc l'aspect iono-covalent mixte des liaisons chimiques des composés ACuPn.

L'étude de la topologie de la densité électronique sur les points critiques (3, -1) permet une analyse précise de toutes les interactions, et en particulier des liaisons chimiques. Les valeurs des grandeurs topologiques sur ces points critiques, sont répertoriées dans le **Tableau III.6**.

D'après nos résultats et la classification énoncée précédemment, on observe pour la liaison **Cu-Pn**, les caractéristiques suivantes :

- $\Delta\rho_b > 0$; $H_b \ll 0$; $V_b \ll 0$; $G_b \ll |V_b|$; $1 \ll \frac{|V_b|}{G_b} \ll 2$. Ces différents indicateurs permettent de classer la liaison Cu-Pn dans la catégorie des liaisons **covalentes polaires**.

En ce qui concerne maintenant les interactions entre les paires d'atomes A-Pn :

- $\Delta\rho_b > 0$; $H_b > 0$; $V_b < 0$; $G_b \approx |V_b|$; $\frac{|V_b|}{G_b} \ll 1$. L'ensemble de ces caractéristiques indique que les interactions A-Pn est plutôt compatible avec un schéma de liaison à caractère ionique dominant, sans partage significatif d'électrons.
- Il *n'existe* aucune interaction apparente entre le métal alcalin (A) et le métal de transition (Cu).

Tableau III.5: Propriétés atomiques ACuPn avec POP le nombre d'électrons dans le bassin, $Q(\Omega)$ charge topologique, χ électronégativité de Pauling, α degré d'ionicité et f_Ω affinité de charge.

Système	Atome	Z	POP	$Q(\Omega)$	χ	α	f_Ω
CaCuAs	Ca	20	18,589	1,412	1	47.88%	9.75%
	Cu	29	28,805	0,195	1.90		
	As	33	34,607	-1,607	2.18		
CaCuP	Ca	20	18,578	1,422	1	50.26%	9.13 %
	Cu	29	28,756	0,243	1.90		
	P	15	16,659	-1,659	2.19		
SrCuAs	Sr	38	36,610	1,390	0.95	48.13%	8.78%
	Cu	29	28,786	0,214	1.90		
	As	33	34,603	-1,603	2.18		
SrCuSb	Sr	38	36,607	1,393	0.95	42.67 %	9.30%
	Cu	29	28,913	0,087	1.90		
	Sb	51	52,488	-1,488	2.05		

Afin de d'examiner et visualiser les caractères des liaisons chimiques entre les différents atomes constituant les composés de Zintl ACuPn, nous avons tracé les contours de densité de charge électronique de nos matériaux (voir la **Figure III-6**). Les remarques suivantes sont soulignées :

- Une première comparaison entre les cartes de densité de charges sur les deux plans considérés révèle une topologie similaire pour l'ensemble des quatre composés de type Zintl ACuPn, indiquant ainsi une similitude de la nature des liaisons chimiques de ces matériaux.
- Autours des atomes Cu et Pn, les contours sont bien déformés et nous pouvons remarquer de grandes densités électroniques entre les atomes Cu et P/As/Sb ($>0.33 \text{ e}/\text{Å}^3$), témoignant ainsi en faveur du caractère **covalent** pour la liaison Cu-Pn.
- De l'autre côté, sur le plan (1-20) on peut observer la distribution de charges quasi-sphérique autour du métal alcalin et les densités électroniques relativement faibles ($<0.12 \text{ e}/\text{Å}^3$) entre les atomes A et ses atomes P/As/Sb, qui indique que la liaison entre A et Pn est principalement ionique.

Alors, à partir de tous ce qui précède, on peut déduire que le mécanisme des liaisons dans la série ACuPn se définit par **une mixture des deux caractères ionique et covalent**.

Tableau III.6: Descripteurs QTAIM des points critiques de liaison dans les composés ACuPn, ρ_b densité, $\Delta\rho_b$ le Laplacien de la DE et les densités de l'énergie potentiel G_b , cinétique V_b et totale H_b .

Descripteurs QTAIM											
liaison	position BCP			ρ_b (e/Bohr^3)	$\Delta\rho_b$ (e/Bohr^5)	G_b	V_b	H_b	$\frac{ V_b }{G_b}$	$\frac{ H_b }{\rho_b}$	Caractère
	x	y	z								
CaCuAs											
As-Cu	0.4869	0.9739	0.75	0.0605	0.0954	0.0426	-0.0614	-0.0188	1,4407	0.3110	Covalente polaire
As-Ca	0.8543	0.7087	0.6089	0.0180	0.0430	0.0107	-0.0107	0.0000	0,9980	0.0011	Ionique
CaCuAs											
P-Cu	0.4884	0.5115	0.75	0.0686	0.0110	0.0514	-0.0753	-0.2382	1,4600	0,3470	Covalente polaire
P-Ca	0.8523	0.7047	0.6098	0.0193	0.0519	0.0126	-0.0123	0.0003	0,9726	0,0178	Ionique
SrCuAs											
Cu-As	0.5141	0.0282	0.25	0.0559	0.0871	0.0380	-0.0542	-0.0162	1,4300	0,2901	Covalente polaire
As-Sr	0.3113	0.1556	0.6130	0.0177	0.0437	0.0107	-0.0105	0.0002	0.9820	0,0109	Ionique
SrCuSb											
Sb-Cu	0.5162	0.4837	0.25	0.0490	0.0592	0.0287	-0.0427	-0.0139	1,4852	0,2842	Covalente polaire
Sb-Sr	0.8481	0.6962	0.6102	0.0160	0.0343	0.0087	-0.0087	-0.0000	1,0051	0,0027	Ionique

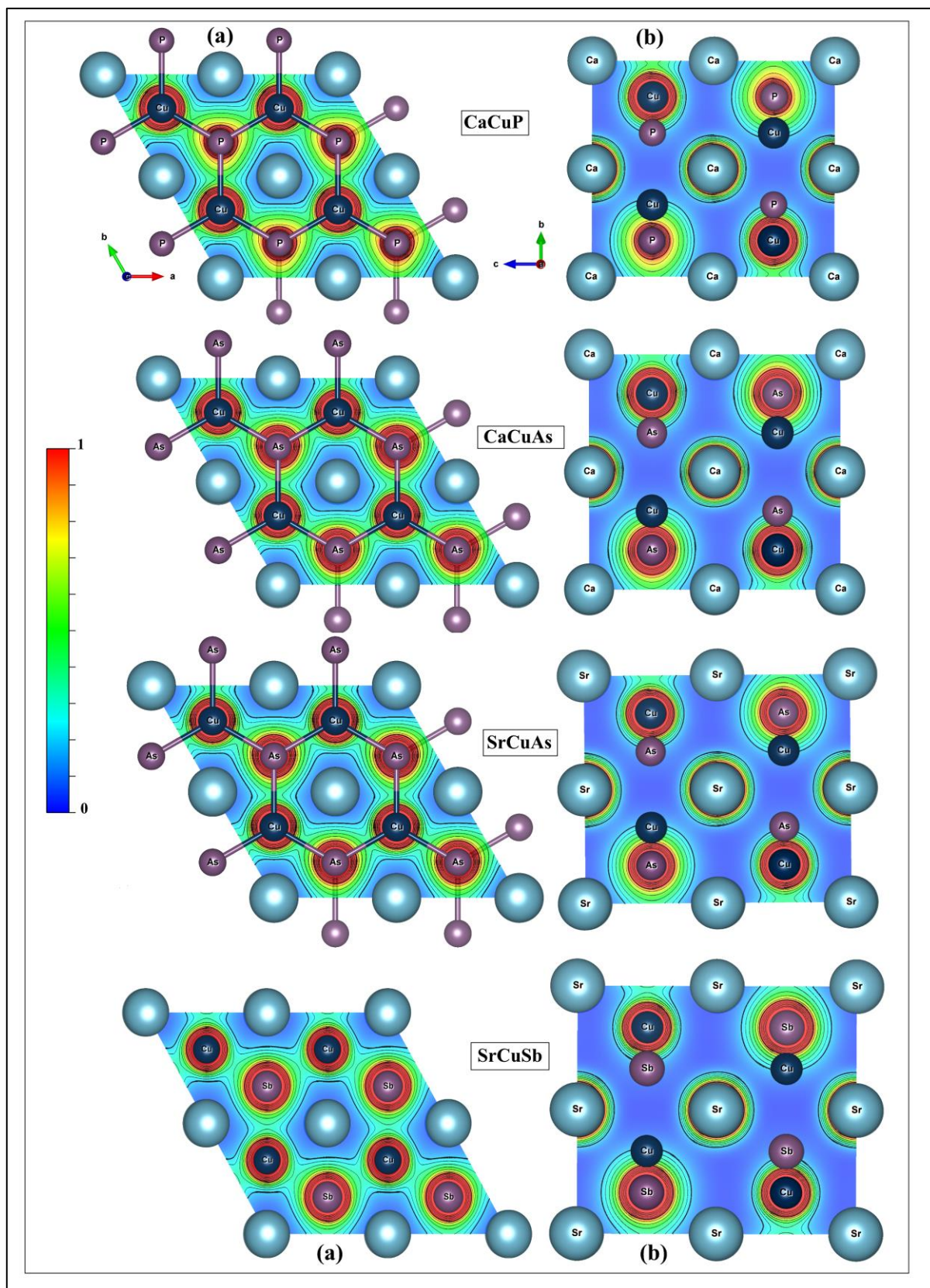


Figure III.6: Distribution de charges électroniques des composés $ACuPn$ dans : (a) le plan (001) qui met en évidence la liaison covalente entre les atomes Cu et Pn, (b) le plan (2-10) qui met en évidence la nature ionique des liaisons A-Pn.

III.5 Propriétés mécaniques

La théorie de l'élasticité traite le comportement des substances qui ont la propriété de reprendre leurs dimensions et leurs formes lorsque les forces qui produisent les déformations sont supprimées. Théoriquement, dans la région proche de la position d'équilibre des atomes, on peut considérer l'énergie du solide comme une fonction quadratique de ses paramètres de maille. Lorsqu'on exerce une contrainte sur le cristal, celui-ci se déforme, modifiant ainsi les paramètres qui décrivent sa structure. Dans la région proche de l'équilibre, le développement quadratique de l'énergie permet d'exprimer une relation linéaire entre la contrainte et la déformation, c'est la loi de Hooke [12]:

$$\sigma_i = C_{ij}\varepsilon_j \quad \text{III.4)}$$

Où σ_{ij} , ε_{kl} et C_{ijkl} sont les tenseurs respectifs de contrainte, déformation et d'élasticité.

On peut définir de façon réciproque le tenseur des constantes de déformabilités (tenseur des souplesses) S_{ijkl} par la relation suivante [12] :

$$\varepsilon_i = S_{ij}\sigma_j \quad \text{III.5)}$$

En science des matériaux, les constantes élastiques, C_{ij} , contiennent des informations importantes permettant la compréhension de la stabilité mécanique de la structure, de déterminer sa dureté et sa résistance mécanique, d'avoir une idée sur les caractéristiques de l'anisotropie des liaisons, et elles sont également liées thermodynamiquement à la chaleur spécifique, la dilatation thermique, la température de Debye, le point de fusion et le paramètre de Grüneisen.

III.5.1 Les Constants élastiques

Le système hexagonal est caractérisé par cinq constants élastiques indépendants, le tenseur de ces constants prend la forme suivante [12] :

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad \text{III.6)}$$

Avec :

$$C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \quad \text{III.7)}$$

Pour un système hexagonal, les deux constantes C_{11} et C_{33} représentent respectivement la résistance à une contrainte (compression ou traction) appliquée selon les directions [100] ou [010] et [001] (suivant les axes principaux a ou b et c). La constante C_{44} représente la résistance à une contrainte de cisaillement appliqué sur le plan (100) suivant la direction [010]. La constante C_{66} représente la résistance à la contrainte de cisaillement appliqué sur le plan (001) suivant la direction [100]. Le reste des constantes élastiques n'ont pas de signification physique simple mais leurs combinaisons avec les C_{ij} (dont $i=j$) nous donnent les modules d'élasticité en phase polycristalline.

Nous avons reporté nos valeurs calculées des constantes élastiques obtenues par l'approximation GGA-PBE selon la méthode PP-OP ainsi que d'autres valeurs théoriques disponibles dans la littérature dans le **tableau (III-7)**. Toutefois, il convient de mentionner qu'à l'exception du composé **SrCuSb**, aucune valeur expérimentale ou théorique pour ces quantités n'est rapportée à ce jours.

Tableau III.7: Constantes élastiques en GPa des phases Zintl ACuPn ($A=Ca, Sr$; $Pn=P, As, Sb$)

Matériau		Cal/Exp	C_{11}	C_{33}	C_{44}	C_{12}	C_{13}	C_{66}
CaCuPn	CaCuP	Nos calculs	180.58	97.45	39.62	46.95	34.05	66.81
	CaCuAs	Nos calculs	155.35	79.65	32.52	45.39	26.85	54.97
		Théorique ^a	163.02	84.25	35.31	47.78	28.33	57.62
SrCuPn	SrCuAs	Nos calculs	133.81	81.14	32.82	32.58	25.90	50.61
	SrCuSb	Nos calculs	116.08	61.41	27.34	35.13	22.62	40.47
		Théorique ^{a,b}	127.79 ^a 145.41 ^b	58.43 ^a 64.41 ^b	28.27 ^a 38.94 ^b	31.72 ^a 8.48 ^b	23.88 ^a 23.38 ^b	47.99 ^a 68,46 ^b

^a [13] : CASTEP, GGA-PBE,, Pseudopotentiel ultra-doux, E_{Cut}= 470Ev et nK_{pt} =19x19x9.

^b [14] : VASP, GGA-PBE, PAW.

Il convient tout d'abord de mentionner qu'il existe une légère disparité entre les valeurs des constantes élastiques reportées dans la littérature pour cette série de matériaux. Bien que celle-ci ne soit pas significative pour nos calculs, elle n'est souvent pas imputable à l'exactitude des calculs effectués, mais plutôt aux différences entre les approches et les niveaux d'approximation adoptés pour chaque méthode.

À partir des résultats obtenus, il apparaît que les matériaux étudiés présentent des valeurs de C_{11} et C_{33} nettement supérieures à celles de C_{44} , C_{66} , C_{12} et C_{13} . Cela indique que les systèmes en question sont plus résistants aux contraintes axiales (étirement ou compression) qu'aux déformations de cisaillement. De plus, C_{11} étant plus élevé que C_{33} , cela suggère que la force de liaison dans les directions [100] et [010], c'est-à-dire dans le plan (**ab**) contenant les monocouches [CuPn]⁻² en forme de nid d'abeilles, est plus importante que celle le long de la direction [001]. Ce résultat concorde parfaitement avec nos analyses QTAIM, lesquelles montrent que les blocs anioniques [CuPn]⁻² sont

reliés par des liaisons covalentes formant des hexagones dans le plan (**ab**). Ces liaisons sont nettement plus fortes que les liaisons ioniques présentes le long de la direction **c**, entre les atomes **A** du bloc cationique et l'atome pnictogène du bloc anionique. Du fait, ce caractère anisotrope de la distribution des liaisons explique bien les observations précédemment mentionnées, et suggère également d'anticiper un certain degré d'anisotropie pour le comportement mécanique des systèmes étudiés. Ainsi, les grandes valeurs de C_{11} sont attribuées au caractère covalent des liaisons Cu–Pn dans les directions principales [100] et [010], tandis que les faibles valeurs de C_{33} sont dues au caractère ionique de l'interaction $A^{+2}-[CuPn]^{-2}$.

Il est également noté que toutes les constantes élastiques des matériaux étudiés varient inversement avec le numéro atomique des atomes A et Pn. Cette variation est liée à l'allongement de la liaison covalente Cu–Pn fortement corrélée à l'augmentation de Z_{Pn} et Z_A , mais aussi au fait que l'augmentation des numéros atomiques des éléments impliqués, entraîne une dilution de la densité électronique de valence et donc un affaiblissement des liaisons chimiques.

III.5.2 Stabilité mécanique

Les constantes élastiques peuvent être utilisées pour estimer la stabilité mécanique d'une structure cristalline à travers les critères de stabilité mécanique de Born [15]. La condition de stabilité mécanique implique que la variation d'énergie engendrée par de faibles déformations est positive. Pour le système hexagonal, cette condition impose que les quatre critères suivants soit vérifier [16]:

$$\begin{cases} C_{11} > |C_{12}|, 2C_{13}^2 < C_{33}(C_{11} + C_{12}) \\ C_{44} > 0, C_{66} > 0 \end{cases} \quad \text{III.8}$$

D'après le tableau (III-5), on voit clairement que nos valeurs des constantes élastiques calculées remplissent bien toutes ces conditions, ce qui confirme la stabilité mécanique des composés de Zintl ACuPn.

III.5.3 Les modules d'élasticités pour les agrégats polycristallins

Pour un matériau polycristallin, les constantes élastiques C_{ij} ne peuvent pas être obtenues expérimentalement. Mais, les modules élastiques tels que le module de compressibilité **B**, le module de cisaillement **G**, le module de Young **E** et le Coefficient de Poisson **v** peuvent être mesurés et calculés. Ces modules d'élasticité polycristallins sont déduits des constantes C_{ij} selon trois approches, celui de Voigt qui donne la limite supérieure, celui de Reuss qui donne la limite inférieure et en fin l'approche de Hill qui est la moyenne des deux.

- Le module de compressibilité **B** (aussi appelé aussi Module de rigidité à la compression) mesure la résistance à un changement du volume sous pression Hydrostatique.
- Le module de cisaillement **G** caractérise le comportement élastique du matériau lorsqu'on le soumit à une contrainte de cisaillement.

Pour les solides polycristallins qui cristallisent dans la structure hexagonale, les formules obtenues à l'aide de l'approximation de Voigt-Reuss-Hill sont donnés par [17]:

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

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}} \quad \text{III.10)}$$

$$B_H = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad \text{III.11)}$$

$$G_V = \frac{2C_{11} + C_{33} - C_{12} - 2C_{13} + 6C_{44} + 3C_{66}}{15} \quad \text{III.12)}$$

$$G_R = \frac{15}{4(2S_{11} + S_{33}) - 4(2S_{13} + S_{12}) + 3(2S_{44} + S_{66})} \quad \text{III.13)}$$

$$G_H = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad \text{III.14)}$$

- Le module de Young **E**, appelé aussi module de rigidité, caractérise la résistance du solide à la déformation uniaxiales. Il est donné par la relation [17]:

$$E = \frac{9G_H B_H}{G_H + 3B_H} \quad \text{III.15)}$$

- Le coefficient de Poisson **v** : est associé au La contraction du solide perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué et fournit plus d'informations sur les caractéristiques des forces de liaison . On définit le coefficient de Poisson comme suit :

$$v = \frac{3B_H - 2G_H}{2(3B_H + G_H)} \quad \text{III.16)}$$

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau (III-6) .

Tableau III.8: Modules élastiques polycristallins calculées dans les approches de Voigt-Reuss-Hill : E , B et G (GPa), coefficient de Poisson ν , rapport de Pugh B/G , la ténacité à la rupture K_{IC} ($MPa.m^{1/2}$) et la dureté Vickers H_v (GPa) pour ACuPn.

Matériau	NC	B _V	B _R	B _H	G _V	G _R	G _H	E _H	B _H /G _H	ν	K _{IC}	H _v
CaCuP	N.C	76.5	69.4	72.9	52.1	48.3	50.2	122.5	1.45	0.22	0.98	9.62
CaCuAs	NC	65.4	57.6	61.5	43.4	40.0	41.7	102.1	1.47	0.22	0.83	8.31
	AC	-	-	68.8	-	-	-	112.9	-	-	-	-
SrCuAs	NC	57.5	54.0	55.8	40.9	38.8	39.8	96.5	1.39	0.21	0.79	8.52
SrCuSb	NC	50.5	45.0	47.7	33.2	31.4	32.3	79.1	1.47	0.22	0.68	6.91
	AC	-	-	48.9 ^a	-	-	34.8 ^a	84.4 ^a	1.40 ^a	0.21 ^a	-	7.73 ^a
		-	-	51.7 ^b	-	-	-	112.2 ^b	-	-	-	-

^a : [13] ; NC : nos calculs ; AC : Autres calculs

À partir de ce tableau, on tire les conclusions suivantes :

- Les modules élastiques **B**, **G**, et **E** décroissent en valeurs quand on passe de **CaCuP** → **CaCuAs** → **SrCuAs** → **SrCuSb**. Ces modules respectent une proportionnalité inverse par rapport au volume.
- Le module de compressibilité **B** calculé à partir des constantes élastiques C_{ij} est en parfait accord avec celui estimé par l'ajustement de l'équation d'état de Murnaghan (78.63 ; 66.73 ; 59.43 ; 41.21 GPa pour le CaCuP, CaCuAs, SrCuAs et SrCuSb respectivement). Ce résultat démontre la fiabilité de nos approches et la cohérence de leurs résultats.
- Le module de cisaillement **G** est considérablement inférieure au module de compression **B**, par conséquent on en déduit les composés ACuPn sont bien plus résistifs à la compression hydrostatique qu'à toute autre contrainte de cisaillement.
- Du point de vue **ductilité** et **fragilité** (critère de Pugh [18]), le rapport **B/G** pour les quatre matériaux est en général en dessous de la valeur critique 1.75 qui sépare les comportements ductile / fragile (fragile < 1.75 < ductile), ce qui nous permet de classer les composés ACuPn comme **des matériaux fragiles**.
- Pour des systèmes avec une interaction interatomique principalement centrale (cristaux ioniques), la valeur du ν est habituellement près de 0.25. Pour les matériaux covalents ν est petit ($\nu = 0.1$), tandis que pour les matériaux métalliques $\nu = 0.33$ [19]. Les valeurs de ν calculées pour les quatre composés ACuPn sont inférieures à 0.25, ce qui montre que les liaisons chimiques ne sont pas purement ioniques et suggère ainsi la présence de liaisons covalentes. Ainsi, **un double caractère ionique et covalent** caractérise le comportement des liaisons dans ces quatre matériaux. Ces résultats sont en excellent accord avec les résultats extraits de l'analyse topologique de la densité

électronique par **QTAIM** mentionnée dans la section précédente et constitue ainsi une preuve solide de la fiabilité de nos calculs.

Le calcul de la dureté Vickers H_V est basé sur l'utilisation des modules B et G suivant la formule suivante couramment utilisée [20]:

$$H_V = 0.92 \left(\frac{G}{B}\right)^{1.137} \times G^{0.708} \quad \text{III.17)}$$

D'après les résultats obtenues (**Tableau III-8**), nous pouvons conclure que nos composés sont plutôt peut durs et donc **légèrement mous et tendres**, car leur dureté est souvent inférieure à 10 GPa, soit la limite inférieure pour les matériaux durs.

La ténacité est une caractéristique mécanique de résistance qui relève de la mécanique de la rupture. Elle exprime la résistance du matériau à la propagation d'une fissure. Elle est définie par le facteur d'intensité de contrainte critique K_{IC} donné selon le model proposée par Nui et *al.* par la relation [21]:

$$K_{IC} = V_0^{1/6} \cdot G_H \cdot \left(\frac{B_H}{G_H}\right)^{1/2} \quad \text{III.18)}$$

Où V_0 est le volume moyen par atome en m^3 , B et G en MPa. Cette relation simple, fiable et robuste, n'est cependant applicable que dans le cas des matériaux cristallins à liaisons principalement ioniques ou covalentes. Selon les données du **Tableau III-8**, les faibles valeurs de K_{IC} , en comparaison avec le carbure de tungstène WC par exemple, mettent en avant la particularité selon laquelle les liaisons interatomiques sont faciles à rompre et difficile à reconstituer. En d'autres termes, les composés de Zintl ACuPn présentent une faible capacité de résistance à la propagation des fissures. Un caractère tout à fait compatible avec l'aspect fragile déjà mentionné pour ces composés.

III.5.4 l'anisotropie élastique

L'anisotropie élastique désigne la variation de la réponse élastique d'un matériau en fonction de la direction de la sollicitation. Il est largement admis que les propriétés élastiques anisotropes d'un cristal sont associées à diverses propriétés physiques, telles que les liaisons atomiques, la propagation des fissures, et le développement de la déformation plastique dans les cristaux, etc. Dans cette étude, nous avons choisi d'évaluer l'anisotropie élastique des composés ACuPn en calculant les facteurs d'anisotropie de cisaillement A1, A2 et A3, qui mesurent le degré d'anisotropie des liaisons entre les atomes dans les plans cristallins (100), (010) et (001). Nous avons également déterminé l'indice universel d'anisotropie élastique A_U , ainsi que les pourcentages d'anisotropie en compression A_B et

en cisaillement A_G . Pour nos composés à structure hexagonale, les expressions suivantes ont été utilisées [22, 23]:

$$A_1 = A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}} \quad \text{III.19)}$$

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{11} + C_{22} - 2C_{12}} \quad \text{III.20)}$$

- A_1 représente le facteur d'anisotropie de cisaillement pour le plan de cisaillement (100) entre les directions $\langle 011 \rangle$ et $\langle 010 \rangle$.
- A_2 est le facteur d'anisotropie de cisaillement pour le plan de cisaillement (010) entre les directions $\langle 101 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$.
- A_3 représente le facteur d'anisotropie de cisaillement pour le plan de cisaillement (001) entre les directions $\langle 010 \rangle$ et $\langle 010 \rangle$.

$$A_U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad \text{III.21)}$$

$$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} \times 100\% \quad \text{III.22)}$$

$$A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R} \times 100\% \quad \text{III.23)}$$

Pour un cristal isotrope, les facteurs A_1 , A_2 et A_3 doivent être égaux à 1, tandis que toute valeur différente est une mesure d'un degré d'anisotropie élastique manifestée par le cristal.

En ce qui concerne l'indice universel de l'anisotropie élastique A_U , le pourcentage d'anisotropie de compressibilité A_B et celui de cisaillement A_G , des valeurs nulles signifient une isotropie élastique du cristal, alors que les écarts par rapport à zéro correspondent à une anisotropie plus ou moins élevée. Les valeurs calculées de A_1, A_3, A_U, A_B et A_G sont listées dans le **Tableau (III-9)**.

Tableau III.9: Indice d'anisotropie universel A_U , indices d'anisotropie en compression A_B et en Cisaillement A_G , facteurs d'anisotropie en cisaillement A_1, A_2 et A_3 calculés pour ACuPn

Matériau		A^U	$A_B(\%)$	$A_G(\%)$	$A_1=A_2$	A_3
CaCuPn	CaCuP	0.499	4,907	3,807	0.754	1
	CaCuAs	0.556	6,352	4,039	0.717	1
SrCuPn	SrCuAs	0.330	3,118	2,589	0.804	1
	SrCuSb	0.414	5,721	2,848	0.827	1

En inspectant ces valeurs, nous constatons que tous les composés étudiés possèdent **une faible anisotropie** élastique le long des plans de cisaillement (100) et (010). La valeur de A_3 révèle que tous nos composés sont **isotrope** le long du plan de cisaillement (001). En outre, tous les composés présentent en compression et en cisaillement. Ce résultat est confirmé par les petites valeurs de l'indice universel d'anisotropie A_U .

Pour montrer l'anisotropie élastique des composés Zintl ACuPn d'une autre manière, nous avons utilisé la représentation graphique de la dépendance directionnelle de leurs modules élastiques sous forme d'une surface fermée en trois dimensions (3D). Cette représentation permet de visualiser clairement l'anisotropie des propriétés élastiques. Une surface parfaitement sphérique indiquerait une réponse élastique isotrope, tandis que toute déviation de la sphéricité est un indicateur d'un comportement anisotrope plus ou moins prononcées. Pour le système cristallin hexagonal, la dépendance directionnelle de E et de la compressibilité β peut être écrite comme suit [12]:

$$\beta = B^{-1} = (S_{11} + S_{12} + S_{13})l_1^2 - (S_{11} + S_{12} - S_{13} - S_{33})l_3^2 \quad \text{III.24}$$

$$E = [(1 - l_3^2)^2 S_{11} + S_{33} l_3^4 + l_3^2(1 - l_3^2) + 2(S_{13} + S_{44})]^{-1} \quad \text{III.25}$$

S_{ij} sont les constantes de complaisance ou de souplesse, tandis que l_1 , l_2 et l_3 sont les cosinus directeurs, qui sont donnés dans le système de coordonnées sphériques par :

$$\begin{cases} l_1 = \sin \theta \cos \varphi \\ l_2 = \sin \theta \sin \varphi \\ l_3 = \cos \theta \end{cases} \quad \text{III.26}$$

Les surfaces de la dépendance directionnelle en 3D du module de compressibilité β et du module de Young E complétées par leurs projections dans les plans principaux pour tous les matériaux étudiés sont représentées dans **les figures (III-7) et (III-8)**. En inspectant ces surfaces, on constate qu'elles sont toutes déformées par rapport à la forme sphérique ce qui indique que **tous les composés de Zintl ACuPn étudiés sont élastiquement anisotropes**. Ce résultat confirme nos discussions précédentes. Comme le montre la figure (III-7), il est clair que le long de l'axe c, le module de compressibilité est plus élevé que pour les axes a et b. Cela signifie que l'axe c est systématiquement le plus compressible, mettant en évidence la souplesse des liaisons le long de cet axe. Par ailleurs, le plan (ab) apparaît comme le plus résistant à la compression, ce qui indique la rigidité des liaisons entre ses atomes. Le tracé 3D du module de Young (**Figure III-8**) montre que la surface obtenue a une forme de sphéroïde aplati dans le plan (ab). Cela indique que les axes a et b sont systématiquement les plus rigides, car le module de Young atteint un maximum dans ces directions.

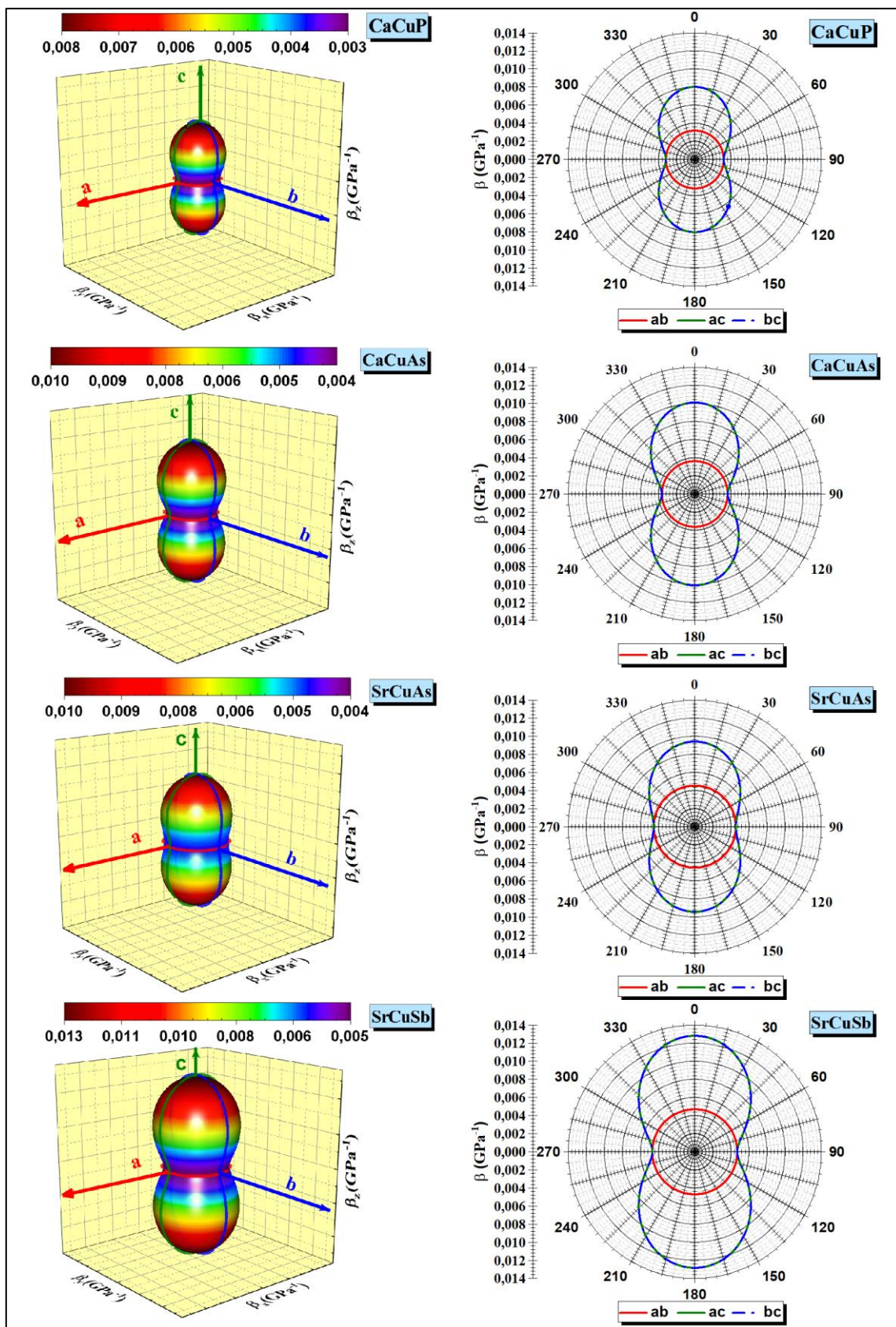


Figure III.7: Surface 3D exprimant la dépendance directionnelle du module de compressibilité Mécanique β (en GPa) pour les composés de Zintl ACuPn. Les courbes en 2D représentent les variations de β dans les plans principaux.

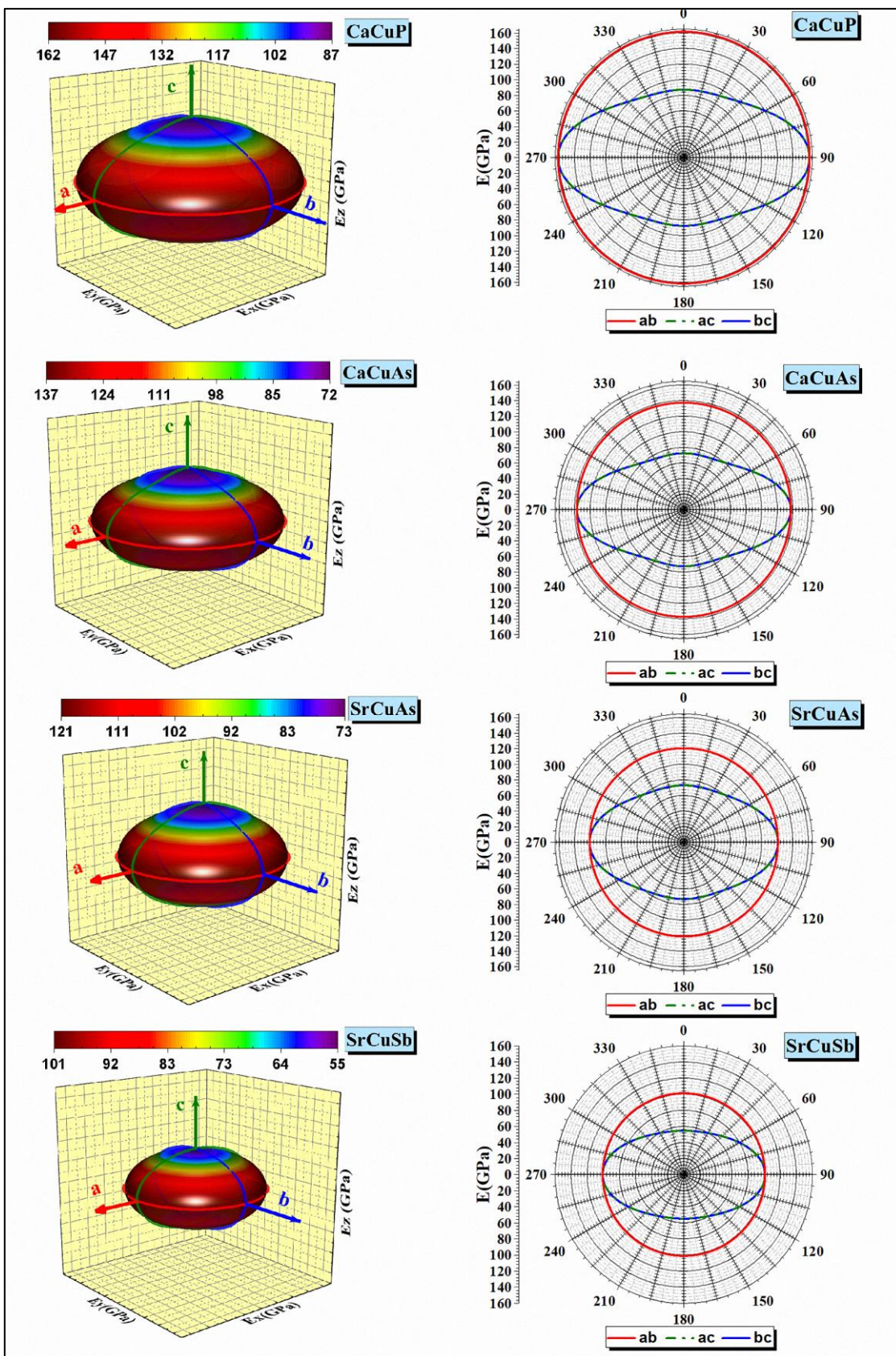


Figure III.8: Surface 3D exprimant la dépendance directionnelle du module de Young E (en GPa) pour les composés de Zintl ACuPn . Les courbes en 2D représentent les variations de E dans les plans principaux.

Un autre aspect important qui se dégage des représentations précédentes est le comportement isotrope de la réponse élastique de nos matériaux dans le plan (ab). Ce comportement isotrope se manifeste graphiquement par des sections circulaires dans ce plan, suggérant que les propriétés élastiques sont uniformes dans toutes les directions du plan (ab). Cette tendance est commune à tous les matériaux étudiés, soulignant le caractère intrinsèque isotrope de la distribution des liaisons dans ce plans.

Il est clair que le module de Young de tous les matériaux étudiés est inversement proportionnel au numéro atomique Z des atomes constituant le système. En d'autres termes, à mesure que le numéro atomique des atomes augmente, le module de Young diminue. Cette relation inverse se manifeste également par une corrélation avec le paramètre de maille et les distances interatomiques : des numéros atomiques plus élevés tendent à correspondre à des paramètres de maille plus grands et à des distances entre atomes plus importantes. En conséquence, les systèmes concernés présentent en générale une élasticité accrue et une résistance moindre aux déformations mécaniques.

III.5.5 Propriétés dérivées

Dans cette section, on s'intéressera aux propriétés physiques qui peuvent être déduites ou calculées à partir des constantes élastiques déjà déterminées précédemment.

III.5.5.1 Température de Debye

La température de Debye est considérée comme un paramètre fondamental dans l'étude des propriétés des matériaux. Elle est liée à de nombreuses propriétés physiques des solides, telles que la dilatation thermique, la chaleur spécifique, la dureté des solides, le paramètre de Grüneisen, etc. En tant que règle générale, une valeur élevée de θ_D implique une conductivité thermique et une température de fusion associées élevées [24]. Il est bien connu que la température de Debye dépend de la force de liaison et, par conséquent, elle peut caractériser la force de liaison correspondante. Une température de Debye plus élevée signifie une plus grande force de liaison. La température de Debye θ_D peut être dérivée à partir des vitesses d'ondes acoustiques qui sont reliées à leur tour aux modules d'élasticité par la relation suivante[25] :

$$\theta_D = \frac{\hbar}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad \text{III.27)}$$

Où \hbar est la constante de Planck , k est la constante de Boltzmann, n est le nombre d'atomes par molécule, N_A est le nombre d'Avogadro, ρ est la densité massique, M est la masse moléculaire par

molécule et v_m est la vitesse moyenne d'onde acoustique qui est calculée dans le cas d'un solide polycristallin par [25] :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad \text{III.28}$$

ici, v_t et v_l sont, respectivement, la vitesse de l'onde élastique transversale et longitudinale, obtenues en utilisant le module de compression B et le module de cisaillement G dans les équations de Navier suivantes [25] :

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}}, v_l = \left(\frac{B + \frac{4}{3}G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{III.29}$$

Les résultats de nos calculs pour les propriétés dérivées des composés ACuPn sont récapitulés dans le tableau (III-10). Sur ce dernier nous pouvons constater la décroissance des vitesses de propagation des ondes acoustiques de CaCuP à CaCuAs à SrCuAs à SrCuSb. La température de Debye θ_D décroît aussi dans l'ordre croissant du volume : θ_D (CaCuP) > θ_D (CaCuAs) > θ_D (SrCuAs) > θ_D (SrCuSb). C.-à-d, dans le sens de décroissance de la rigidité de ces composés (décroissance de E, B et G), Ce qui signifie que la force de liaison diminue également dans le même sens. De plus, une température de Debye élevée indique une conductivité thermique élevée. De ce fait, on peut prédire que le composé **CaCuP** conduit mieux la chaleur que les autres matériaux étudiés.

III.5.5.2 Conductivité thermique minimale K_{min} et paramètre de Grüneisen γ

En règle générale, la conductivité thermique d'un matériau diminue lorsque la température augmente, jusqu'à atteindre une valeur limite connue sous le nom de conductivité thermique minimale (K_{min}). Cette conductivité thermique minimale représente un seuil en dessous duquel la conductivité ne varie plus, même si la température continue d'augmenter. Cette caractéristique est particulièrement utile pour la sélection de matériaux destinés à des applications à haute température. En identifiant les matériaux qui conservent une conductivité thermique basse à des températures élevées, il est possible de choisir ceux qui seront les plus efficaces pour isoler ou gérer la chaleur dans des environnements extrêmes, tels que dans les moteurs, les turbines, ou les systèmes de gestion thermique des appareils électroniques.

La conductivité thermique minimale k_{min} peut être calculée en utilisant deux méthodes théoriques, à savoir le modèle de *Cahill* et le modèle de *Clark*, exprimés comme suit [26]:

$$k_{min}^{clark} = 0.87 \left(\frac{M}{n \cdot N_A} \right)^{-\frac{2}{3}} \rho^{\frac{1}{6}} E^{\frac{1}{2}}, k_{min}^{cahill} = \frac{k_B}{2.48} (p)^{-\frac{2}{3}} (2v_t + v_l) \quad \text{III.30}$$

Où : k_B , M , n , N_A , ρ , E , v , sont respectivement , la constante de Boltzmann, la masse molaire , le nombre d'atomes par molécule , le nombre d'Avogadro , la densité volumique , le module de Young, le volume moyen par atome .

Nos résultats indiquent que la conductivité thermique minimale des composés ACuPn est approximativement équivalente à celle des composés Zintl CaLiPn (Pn=As,Sb,Bi) (0.85 W/m.K pour le CaLiAs [27] et 0.71 W/m.K pour le SrLiAs [28], généralement reconnus pour leur très faible conductivité thermique. Ces matériaux semblent donc susceptibles d'avoir des conductivités thermiques remarquablement faibles. Ils seraient par conséquent particulièrement adaptés pour des applications nécessitant de mauvais conducteurs thermiques. D'après ces résultats, nous anticipons que les composés étudiés possèdent des propriétés prometteuses qui en font d'excellents candidats pour des applications thermoélectriques (TE).

Pour mieux comprendre l'origine de la faible conductivité thermique des composés ACuPn, nous avons également calculé le paramètre de Grüneisen. Ce paramètre fournit une mesure simple de l'anharmonicité des vibrations du réseau selon la formule suivante [29] :

$$\gamma = \frac{3}{2} \left(\frac{1 + \nu}{2 - 3\nu} \right) \quad \text{III.31}$$

Les valeurs relativement élevées du paramètre de Grüneisen sont une claire indication de l'importance des interactions anharmoniques dans le matériau. Ces interactions limitent la diffusion des phonons, ce qui réduit la conductivité thermique. En effet, une forte interaction anharmonique implique que les phonons acoustiques, qui sont les principaux porteurs de chaleur dans le réseau cristallin, se dispersent moins efficacement, limitant ainsi leur capacité à transporter la chaleur à travers le réseau. Par conséquent, la conductivité thermique du matériau est faible, reflétant l'influence directe des valeurs élevées du paramètre de Grüneisen.

Tableau III.10 : Vitesses du son longitudinale v_l (m/s), transversale v_t (m/s) et moyenne v_m (m/s), température de Debye $\Theta_D(k)$, paramètre de Grüneisen γ_a , conductivité thermique k_{min} ($W.m^{-1}.K^{-1}$) et la densité ρ (g/cm^3).

Matériau		ρ	v_l	v_t	v_m	Θ_D	γ_a	k_{min}^{clarke}	k_{min}^{cahill}
CaCuPn	CaCuP	3.984	5925.2	3549.7	3927.4	440.54	1.37	0.945	1.029
	CaCuAs	4.840	4919.5	2936.5	3250.1	354.02	1.38	0.738	0.804
SrCuPn	SrCuAs	5.477	4458.8	2697.2	2981.3	312.81	1.33	0.626	0.681
	SrCuSb	5.664	4005.1	2389.0	2644.2	263.49	1.38	0.502	0.547
		-	-	-	-	311.96 ^b	1.42 ^b	-	-

III.6 Propriétés électroniques

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons formées entre les différents éléments qui constituent ce matériau, énergie de gap, distribution des charges...etc.. De ce fait, il est indispensable d'étudier les structures de bandes ainsi que les densités d'états électroniques pour une meilleure interprétation des propriétés physiques qui en découlent.

III.6.1 Structure de bandes électroniques

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

Le calcul des structures de bandes pour les composés étudiés a été effectué dans la première zone de Brillouin suivant les directions de haute symétrie représentées dans **la Figure (III-9)** et le **tableau (III-11)**. Selon ces directions optimales, le chemin choisi est le suivant : $\Gamma \rightarrow A \rightarrow H \rightarrow K \rightarrow \Gamma \rightarrow M \rightarrow L \rightarrow H$.

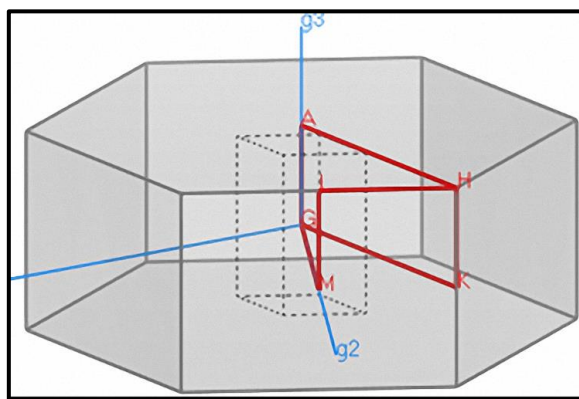


Figure III.9: Première zone de Brillouin pour le réseau hexagonal et les points- k de haute symétrie. ($g1$, $g2$ et $g3$ sont les vecteurs du réseau réciproque).

La figure III-10 illustre les structures de bandes électroniques des composés ACuPn en utilisant l'approximation (GGA-PBE + TB-mBJ), avec et sans prise en compte du couplage spin-orbite. Dans tous les graphes, le niveau de Fermi a été ajusté à zéro sur l'échelle des énergies. Les valeurs des gaps calculées pour les quatre composés, obtenues à l'aide de l'approximation GGA-PBE avec les méthodes PP-OP et FP-LAPW, sont présentées dans le **tableau (III-12)**. Ces calculs ont été effectués sans couplage spin-orbite (SOC) ainsi qu'avec couplage spin-orbite en incluant le potentiel TB-mBJ. Les résultats théoriques et expérimentaux disponibles sont également indiqués pour comparaison.

Tableau III.11: Point de haute symétrie de la ZBI choisie et leurs cordonnés donnés dans la base des vecteurs (g_1, g_2, g_3) .

	Symboles	Définition	Cordonnées
Points de haute symétrie	Γ	Centre de la zone de Brillouin	(0, 0, 0)
	A	Centre d'une face hexagonale	(0, 0, 1/2)
	H	Sommet	(-1/3, 2/3, 1/2)
	K	Milieu d'une arête joignant deux faces rectangulaires	(-1/3, 2/3, 0)
	M	Centre d'une face rectangulaire	(0, 1/2, 0)
	L	Milieu d'une arête joignant une face hexagonale et une face rectangulaire	(0, 1/2, 1/2)

D'après les diagrammes des bandes énergétiques, et les valeurs du gap, on tire les remarques suivantes:

- Les bandes de valence et les bandes de conduction sont séparées par une bande interdite ou gap. On définit le gap d'énergie comme étant la différence entre le maximum de la bande de valence MBV et le minimum de la bande de conduction MBC.
- Une première comparaison entre les spectres de structure de bandes donnés sur **la figure (III-10)**, révèle une topologie similaire pour l'ensemble des quatre matériaux. Cependant, on note une différence au niveau des largeurs des gaps d'énergie.
- Pour les atomes lourds comme **Sb** et **Sr**, l'inclusion du couplage spin-orbite **SOC** a un effet significatif sur la structure de bandes et sur la valeur du gap. Cela souligne l'importance de prendre en compte cet effet relativiste pour bien décrire les propriétés électroniques de ces composés lorsque des éléments lourds sont impliqués dans leur composition.
- L'approche **GGA-PBE** pour les deux méthodes de calcul **PP-OP** et **FP-LAPW**, révèle un **caractère métallique** pour les deux composés **CaCuP** et **SrCuSb**, ainsi qu'un **caractère semi-conducteur** pour les deux composés **CaCuAs** et **SrCuAs**. Ce résultat s'accord bien avec ceux trouvés théoriquement [13] (**Tableau III-12**). La seule valeur expérimentale disponible pour le **CaCuP** montre une sous-estimation importante de l'énergie de gap. Il est bien connu que, généralement, la GGA sous-estime la valeur de l'énergie de gap [5], raison pour laquelle nous avons également utilisé le potentiel mBJ (modified Becke-Johnson) pour pallier à cet inconvénient.
- Le calcul de la structure de bande utilisant l'approche **GGA-PBE** avec inclusion du potentiel **TB-mBJ** révèle un caractère **semi-conducteur à faibles gaps indirectes** ($\Gamma \rightarrow M$) pour les trois composés **CaCuP**, **CaCuAs** et **SrCuSb**, tandis que le composé **SrCuAs** présente un **gap direct**

situé au point Γ . Ce résultat est en excellent accord avec ceux publiés dans la référence [14] (Voir le Tableau III.12).

- Nos résultats révèlent également que la largeur du gap décroît dans la série de composés Zintl ACuPn, lorsque l'on passe de CaCuP \rightarrow CaCuAs \rightarrow SrCuAs \rightarrow SrCuSb. Cette décroissance de la largeur de la bande interdite résulte de l'augmentation de l'électronégativité des atomes constitutifs des matériaux étudiés.
- L'aspect général de la dispersion des bandes près de la zone interdite révèle une topologie particulièrement intéressante pour les applications thermoélectriques. Cette topologie se distingue par la présence de multiples vallées (maximums de BV et minimums de BC). Cette caractéristique est associée à la coexistence d'une double dégénérescence des bandes au point Γ , ce qui est en faveur d'un facteur de puissance élevé. En effet, une bande légère améliore la conductivité électrique grâce à une faible masse effective, tandis qu'une bande lourde contribue à un coefficient Seebeck élevé en raison d'une masse effective importante.

En conclusion, la structure particulière des bandes et les faibles valeurs des gaps observées pour les composés Zintl ACuPn, en accord avec les calculs ab-initio mentionnés dans les références [13, 14, 30], suggèrent fortement que les matériaux étudiés dans ce travail pourraient présenter des propriétés thermoélectriques intéressantes à des températures relativement basses.

Tableau III.12: Valeurs théoriques de l'énergie de gap (en eV) des phases de Zintl ACuPn calculées en utilisant plusieurs Approches, en comparaison avec d'autres valeurs théoriques et expérimentales.

Matériau	PP-OP	FP-LAPW				Autres Travaux		
	PBE	PBE	PBE+so	mBJ	mBJ+so	E_g^{ind}	E_g^{dir}	E_g^{exp}
CaCuP	0	0	0	0.79	0.77	1.23 ^a	2.17 ^a	2.78 ^a
CaCuAs	0.026	0.3116	0	0.73	0.70	0.74^e	-	-
SrCuAs	0.036	0.0959	0	0.71	0.68	-	-	-
SrCuSb	0	0	0	0.66	0.52	0.52 ^c - 0.218 ^b 0.38 ^c - 0 ^d		-

^a [30] : VASP, PBE0. ^b [31] : Quantum Espresso, PBE+GW0 + so, pseudo-potential à normes conservés. ^c [32] : VASP, HSE06. ^d [13] : CASTEP, GGA-PBE, pseudopotential ultra-doux. ^e [14] : VASP, HSE06

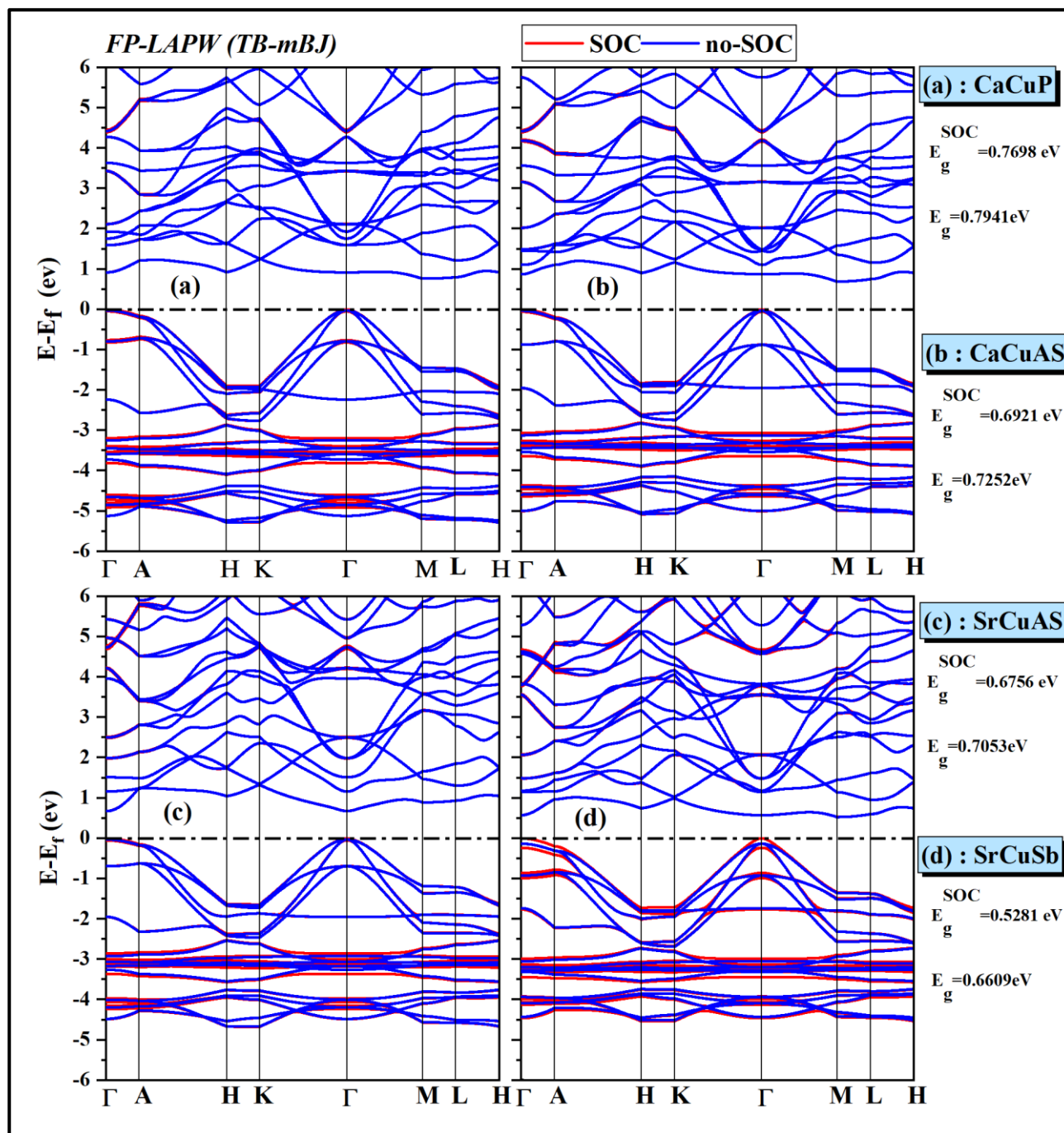


Figure III.10: Structures de bandes pour les composés de Zintl $ACuP_n$ calculées avec la méthode FP-LAPW (TB-mBJ)

III.6.2 Densité d'états électroniques

La densité d'états d'un solide définit le nombre d'états par unité d'énergie, autrement dit la distribution des nombres d'états électroniques du système considéré en fonction de l'énergie. Il est intéressant de déterminer les spectres des densités d'états totales et partielles pour [33]:

- Mieux comprendre la structure de bande.

- Connaître la nature et les états responsables des liaisons.
- Connaître le type d'hybridation.
- Déterminer le caractère prédominant pour chaque région.
- Déterminer la valeur de l'énergie de la bande interdite des semi-conducteurs et son origine.

Les densités d'états totales et partielles (TDOS et PDOS) pour les composés ACuPn (A= Ca, Sr ; Pn =P, As,Sb) calculées avec l'approximation GGA-TB-mBJ +so sont représentées dans **la figure (III-11)**. Il apparaît que les quatre composés étudiés sont caractérisés par des graphiques de densités d'états électroniques semblables à quelques différences près, traduisant ainsi la ressemblance de leurs structures électroniques et de leurs propriétés de liaisons chimiques.

Selon la **figure (III-11)**, chaque spectre de densité d'états (DOS) des quatre systèmes examinés peut être divisé en quatre structures distinctes séparées par des bandes interdites. La bande de valence est constituée de trois parties séparées (V_1 , V_2 et V_3), tandis que la bande de conduction est constituée d'une seule partie, C_1 .

- La première structure noté V_1 située entre -6 eV à -4.7 eV, est composés majoritairement des orbitales **s** et **d** du **Cu** et **p** de l'élément pnictogène **Pn (P/As/Sb)** avec une faible contribution des états **s** et **p** de l'élément **A** soit **Ca** ou **Sr**.
- La deuxième structure noté V_2 située entre -4.7 eV à -3.7 eV provient principalement des états remplis **d** de **Cu** et d'une hybridation partielle des états **p** de **Cu** avec les états **p** l'élément pnictogène **P/As/Sb** donnant naissance aux formations en nid d'abeille dans le plan (ab).
- La troisième région noté V_3 , située dans la gamme d'énergie entre le niveau de Fermi et environ -3.7 eV, est principalement dominé par les états **s** et **p** de **Cu** mixés avec les états **p** de **P/As/Sb**. L'hybridation dans cette gamme d'énergie entre les orbitales de ces deux espèces atomiques est partielle. En effet les états **p** du pnictogène juste au voisinage du niveaux de Fermi ne contribuent pas dans le mécanisme de liaison et forment plutôt des paires d'électrons isolées au sien du cette élément.
- La bande de conduction noté C_1 est dominée essentiellement par les états **s** et **p** du **Ca/ Sr** avec une contribution d'une mixture des états **s**, **p** et **d** du **Cu** et **s**, **p** de **P/As/Sb**.

Il faut noter que la contribution de l'atome de Ca/Sr à la bande de valence est négligeable. Cela suggère que ces atomes ont partiellement cédé leurs électrons de valence 4s, qui se trouvent ainsi transférés vers bloc polyanionique $[\text{CuPn}]^{-2}$. Ceci traduit le fait que les atomes Ca/Sr sont exclusivement impliqués dans des liaisons purement ioniques. La forte hybridation entre les états Cu-

s et Pn-p est une manifestation claire du caractère covalent de la liaison Cu-Pn . Ces résultats sont également conformes aux conclusions déduites de l'analyse QTAIM.

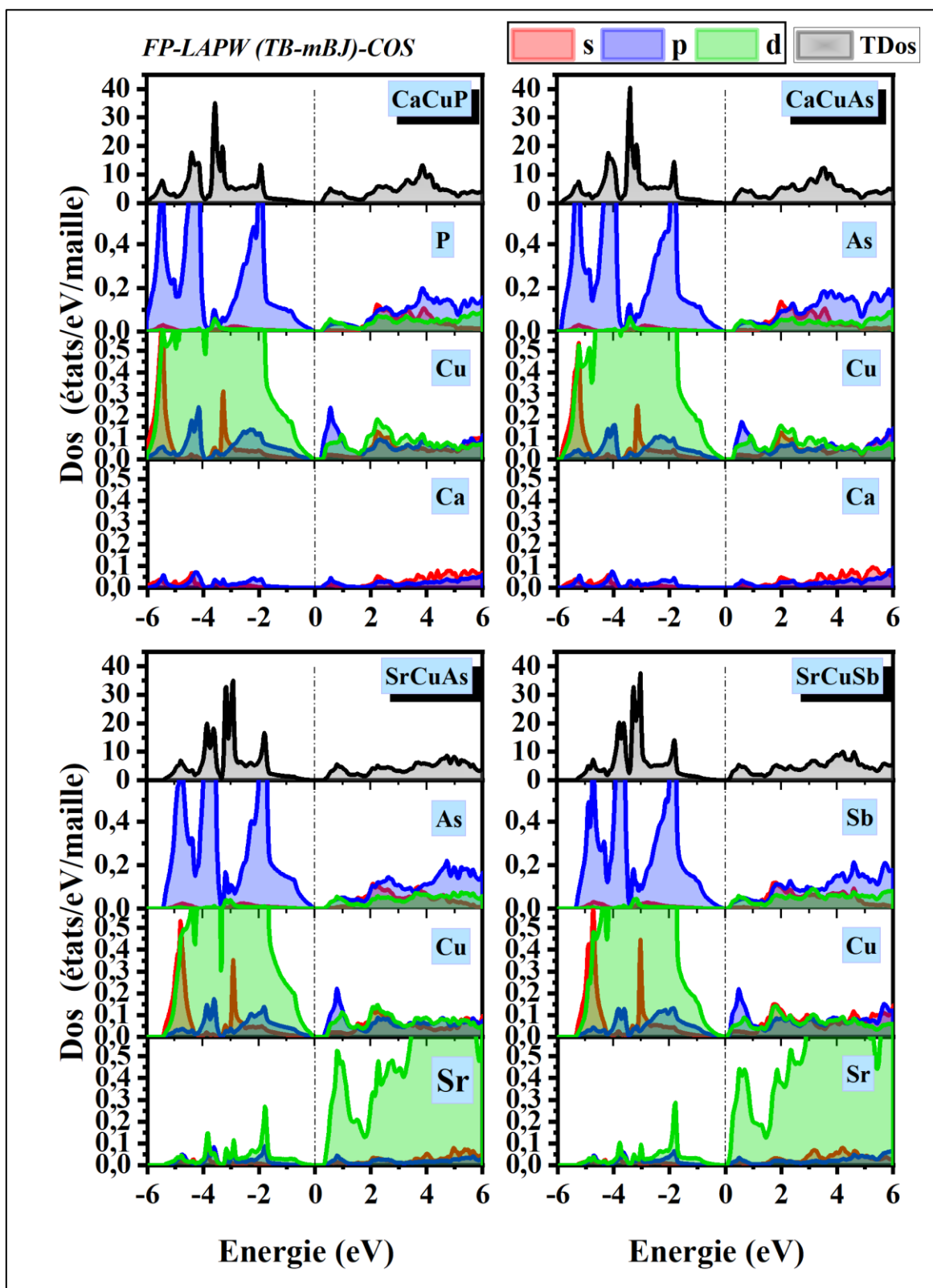


Figure III.11: Densité d'états totale (TDOS) et partielle des phases de Zintl ACuPn. Le niveau De Fermi pris comme origine des énergies est indiquée par le trait rouge discontinue.

La majorité des orbitales **d** de l'**atome de Cu** se situent dans la bande de valence, tandis que leur contribution est quasi négligeable dans la bande de conduction. Cela implique qu'elles ne participent pas de manière significative aux liaisons chimiques. La référence [32] confirme en effet que les états 3d du Cu ne contribuent pas tous à la liaison Cu-Pn, car ils correspondent au large pic observé en dessous du niveau de Fermi E_F . Selon la référence [14], l'hybridation entre les orbitales 3d du cuivre (Cu) et les orbitales p de (Pn) forme des états antiliants p-d situés en dessous du niveau de Fermi, ce qui déstabiliserait naturellement la force de liaison Cu-Pn. L'occupation des états antiliants d-p devrait affaiblir la force de liaison Cu-Pn.

III.7 Propriétés de transport thermoélectrique

Dans le présent travail, nous avons étudié les propriétés thermoélectriques des composés Zintl ACuPn (A=Ca, Sr ; Pn=P, As, Sb) en utilisant l'**équation de transport de Boltzmann** dans l'Approximation de Temps de Relaxation constant (CRTA) et l'approche des bandes rigides (RBA) telle qu'implémentée dans le code **BoltzTraP2** [4]. Cette approche nécessite la connaissance préalable de la structure électronique du matériau. Celle-ci a été obtenue grâce à des calculs DFT réalisés avec le code WIEN2k. Les calculs ont été menés en utilisant l'approximation **GGA-PBE** et le potentiel **TB-mBJ** et en prenant en compte les effets du couplage spin-orbite. Pour ce type de calculs, un échantillonnage très dense de la zone de Brillouin est requis. Nous avons utilisé des grilles d'échantillonnage contenant **12500** points k dans la première zone de Brillouin. Les calculs de transport thermoélectrique par l'équation de Boltzmann ont ensuite été réalisés pour des températures variant entre **300 K et 1000 K**, avec un pas de 5 K.

Avec BoltzTraP2, le coefficient de Seebeck (**S**), la conductivité électrique (σ/τ) et la conductivité thermique électronique (k_e/τ) exprimées pour un temp de relaxation fixe en fonction de la température absolue **T** et du potentiel chimique μ peuvent être calculés en intégrant la distribution de transport comme suit [4]:

$$\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad \text{III.32}$$

$$S_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{eT\Omega\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu)} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon)(\varepsilon - \mu) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad \text{III.33}$$

$$K_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{e^2T\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon)(\varepsilon - \mu)^2 \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad \text{III.34}$$

Ici, Ω est le volume de la cellule unitaire, f est la fonction de distribution de Fermi Dirac et e la charge de l'électron. Le terme $\sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon)$ englobe toutes les contributions spécifiques au système considéré, peut être exprimé comme suit :

$$\sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) = \frac{e^2}{N} \sum_{i,k} \tau_{i,k} \vec{v}_{\alpha}(i,k) \vec{v}_{\beta}(i,k) \frac{\delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,k})}{\delta\varepsilon} \quad \text{III.35}$$

Où N est le nombre de points k , i est l'indice de bande, k est un vecteur d'onde du réseau réciproque, $\vec{v}_{\alpha}(i,k)$ est la vitesse de groupe des électrons qui est directement calculée à partir de la structure de bande selon la relation suivante :

$$v_{\alpha}(i,k) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_{i,k}}{\partial k_{\alpha}} \quad \text{III.36}$$

Les **Figures III.13 et III.15** illustrent les variations du coefficient de Seebeck $S(V/K)$, de conductivité électrique $\sigma(\Omega^{-1}.m^{-1}.s^{-1})$, de conductivité thermique électronique $k_e(W.m^{-1}.K^{-1}.s^{-1})$, du facteur de puissance **PF** ($W.K^{-2}.m^{-1}.s^{-1}$) et de la figure de mérite zT en fonction du potentiel chimique μ . Par ailleurs, la **Figure III.14** présente la conductivité thermique du réseau $k_L (W.m^{-1}.K^{-1})$ sur une large plage de températures allant de 300 à 900 K.

III.7.1 Coefficient de Seebeck S

Le coefficient de Seebeck est une grandeur physique qui mesure la capacité d'un matériau à générer une tension électrique en réponse à un gradient de température. Dans le contexte des semi-conducteurs, le coefficient de Seebeck est particulièrement important pour comprendre les propriétés de transport couplées des porteurs de charge et de la chaleur. Lorsque le matériau est dopé par des trous (dopage de type p), le coefficient de Seebeck est positif. En revanche, dans le cas d'un dopage par des électrons (dopage de type n), le coefficient de Seebeck devient négatif. Nos résultats montrent clairement qu'à une température fixe et avec un faible taux de dopage, quelle que soit sa nature, la valeur absolue du coefficient de Seebeck varie fortement à mesure que la densité d'état au niveau de Fermi varie. Cette observation suggère que la valeur absolue du coefficient de Seebeck dépend fortement de la concentration des porteurs de charge majoritaires. De plus, le coefficient de Seebeck diminue de manière monotone et modérée avec l'augmentation de la température à un potentiel chimique fixe. Ces tendances sont en bon accord qualitatif avec les calculs ab-initio réalisés pour le composé **CaCuSb**, tels que publiés dans la référence [34]. Nous remarquons également que les valeurs de **S** pour le dopage de **type n** sont plus élevées que celles du dopage de **type p**, ceci est lié au fait que la masse effective des électrons est supérieure à celle des trous (voir la **Figure III-10**).

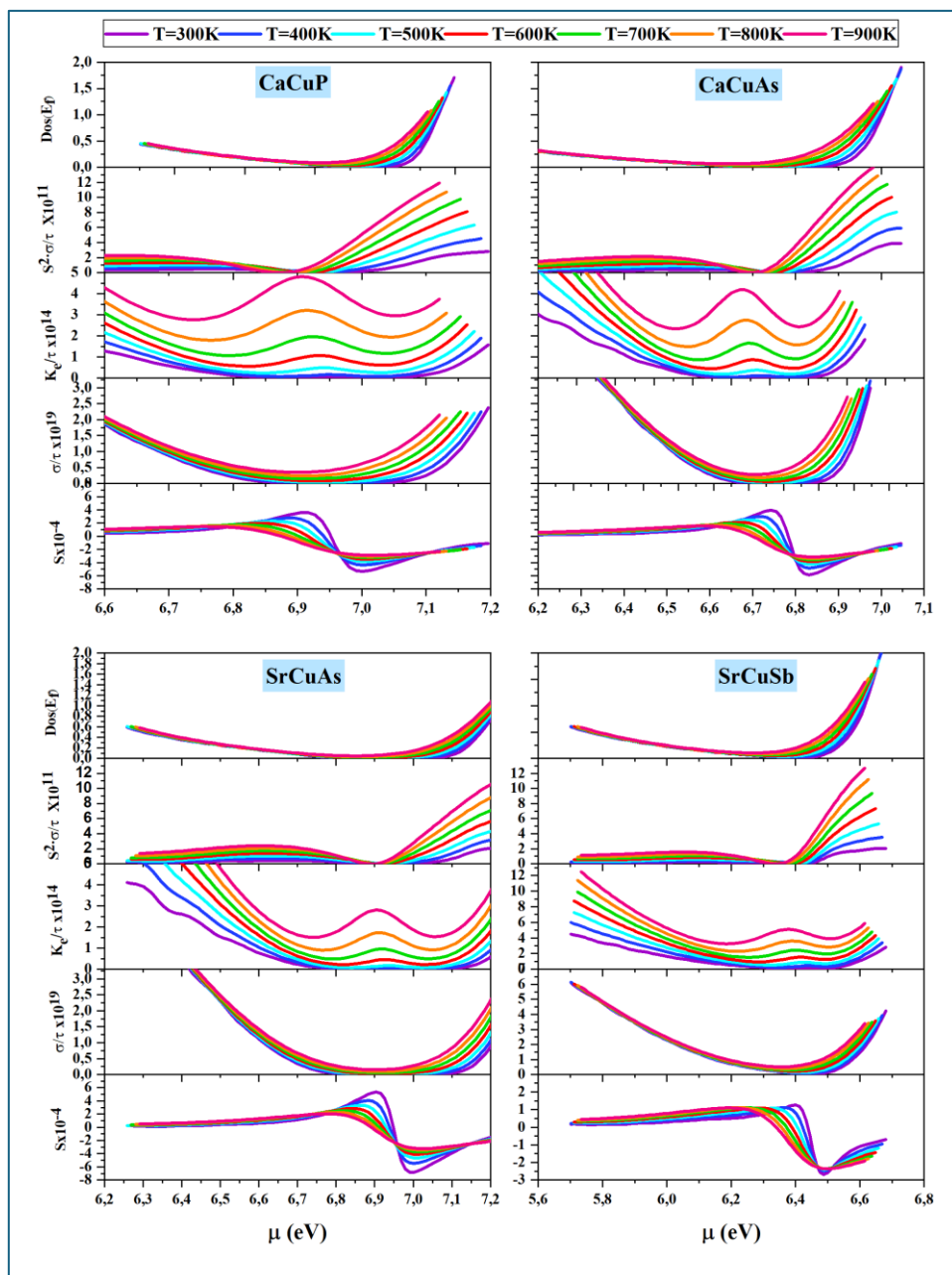


Figure III.12: Evolution des coefficients thermoélectriques en fonction du potentiel chimique et de la température.

III.7.2 Conductivité électrique σ/τ

Tous nos matériaux présentent une conductivité électrique dont la tendance est similaire en fonction de la température et du dopage comme le montre la **Figure III.12**. Contrairement au coefficient de Seebeck S , la conductivité électrique σ/τ augmente proportionnellement à l'augmentation de la concentration des porteurs de charge. Pour les quatre composés étudiés, les courbes mettent en évidence de manière explicite que l'effet de la température est relativement insignifiant. Cette conclusion découle du fait que l'influence du temps de relaxation est négligée dans

l'approximation du temps de relaxation constant. En d'autres termes, les variations de température n'ont qu'un impact mineur sur les propriétés étudiées. Une observation notable concerne les valeurs de la conductivité électrique σ/τ pour un dopage de type p, qui se révèlent nettement supérieures à celles observées pour le dopage de type n, à la même température. Cette observation suggère que le transport électrique est principalement influencé par la faible masse effective des trous par rapport à celle des électrons. En conséquence, les trous présentent une mobilité plus élevée. Ces résultats témoignent donc en faveur d'un dopage de type p pour améliorer les propriétés de transport électrique des composés **ACuPn**.

III.7.3 Pouvoir thermoélectrique PF

Le facteur de puissance **FP** ($FP = S^2\sigma$) mesure la capacité de production d'électricité du matériau TE. Malheureusement, le coefficient de Seebeck et la conductivité électrique ne sont pas indépendants l'un de l'autre et varient de manière opposée en fonction de la concentration en porteurs de charge et de la masse effective. Les pouvoirs thermoélectriques optimaux sont observés dans des matériaux présentant une faible concentration en porteurs de charge, tandis que les conductivités électriques maximales se manifestent dans des matériaux à forte concentration en porteurs de charge. Ainsi, le pic du facteur de puissance émerge d'une contrebalance entre ces deux tendances antagoniques. La **Figure III.12**, montrent clairement que le composé **CaCuAs** possède un pouvoir thermoélectrique nettement supérieur aux autres matériaux étudiés. Plus important encore, un dopage en électrons serait plus approprié pour l'optimisation globale du pouvoir thermoélectrique des composés **ACuPn**.

III.7.4 Conductivité thermique k

La conductivité thermique **k** est définie comme la somme des contributions électronique k_e et de réseaux k_L . On rappelle que le code BoltzTraP2 ne calcule que la contribution électronique.

III.7.4.1 La conductivité thermique du réseau

Afin de prédire la conductivité thermique totale **k**, nous calculons la conductivité thermique du réseau k_L en utilisant l'équation de Slack donnée par [35]:

$$k_L = A \frac{\overline{M}\theta_D\delta^3}{\gamma^2 T n^3} \quad \text{III.37)}$$

Où \overline{M} est la masse atomique moyenne en (u.m.a), δ^3 est le volume par atome (A^3), **n** est le nombre d'atomes dans la cellule unitaire, γ est le paramètre de Grüneisen et θ_D est la température de Debye et **A** est une constante donnée par :

$$A = \frac{2.43 \cdot 10^{-8}}{1 - \frac{0.514}{\gamma} + \frac{0.288}{\gamma^2}} \quad \text{III.38)}$$

Les résultats montrent une décroissance de la conductivité du réseau lorsque l'on passe de **CaCuP** à **CaCuAs**, puis à **SrCuAs**, et enfin à **SrCuSb** (voir **Figure III.13**). Cette tendance indique que le remplacement des atomes pnictogènes **Pn** légères par des atomes plus lourds entraîne une diminution de la conductivité thermique du réseau. Ce résultat est en parfait accord avec les règles empiriques établies dans la référence [34]. Plus encore, selon les auteurs de cette référence, une observation pertinente émerge lorsqu'on procède à la substitution des atomes **A** au sein de la structure cristalline. En effet, les composés à base d'atomes **A** plus lourds présentent une valeur plus élevée de k_L que ceux contenant des atomes **A** plus légers (par exemple, BaAgSb vs. SrAgSb). Cette différence s'explique par la nature relativement isolée de l'atome **A** au sein de la structure cristalline hautement symétrique. La position de l'atome **A** influence considérablement les vibrations du réseau, jouant un rôle crucial dans la faible valeur intrinsèque de k_L . De manière encore plus intrigante, lorsque des atomes **A** légers sont substitués par des atomes plus lourds, cela entraîne des interactions de plus en plus faibles avec le bloc anionique. Cette diminution d'interaction conduit à une anharmonicité accrue des vibrations du réseau, ce qui finalement se traduit par une réduction de la conductivité thermique.

Ces constatations unies, confirment le comportement atypique du transport des phonons dans les composés de Zintl ABX (où A = Ca, Sr et Ba ; B = Cu, Ag et Au ; X = As, Sb et Bi) et ouvrent de nouveaux horizons pour la conception et l'optimisation de dispositifs thermoélectriques à base ces matériaux.

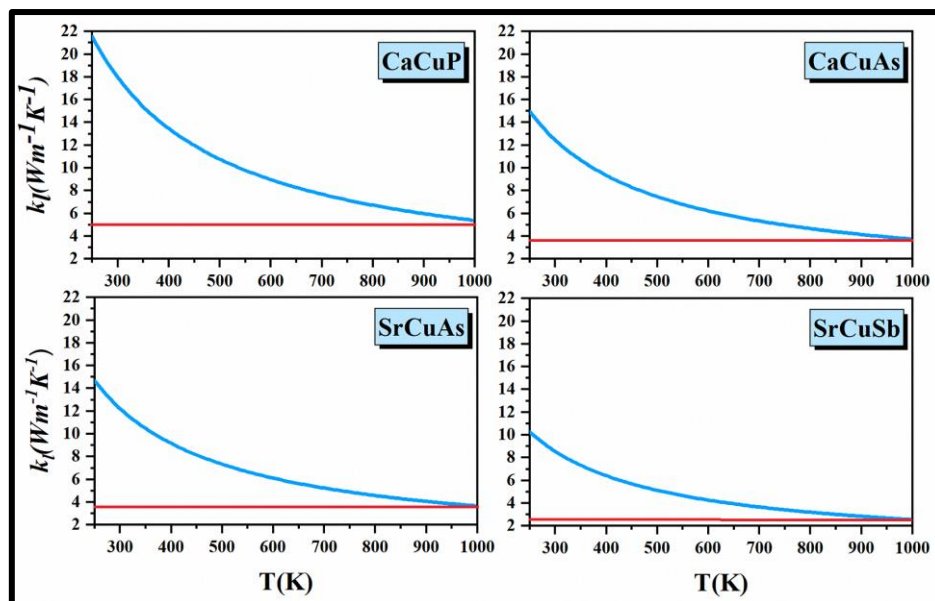


Figure III.13: Conductivité thermique du réseau en fonction de la température pour les composés $ACuPn$.

III.7.5 La conductivité thermique électronique (k_e/τ)

Dans le code BoltztraP, la conductivité thermique électronique k_e est calculée à l'aide de la loi de Weidemann-Franz :

$$k_e = L\sigma T \quad \text{III.39)}$$

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

L'évolution du rapport k_e/τ en fonction du potentiel chimique, comme illustré dans la **Figure III.12**, présente des tendances similaires à celles observées pour le rapport σ/τ . Cependant, contrairement à σ/τ , le rapport k_e/τ dépend fortement de la température et augmente avec celle-ci.

III.7.6 Facteur de mérite zT

Le facteur de mérite zT est un nombre sans dimension qui caractérise l'efficacité d'un matériau thermoélectrique. Il combine les propriétés électriques et thermiques pour évaluer la performance globale du matériau dans la conversion d'énergie thermique en électricité. Plus précisément, zT est défini comme :

$$zT = S^2\sigma T/k \quad \text{III.40)}$$

où σ est la conductivité électrique, S est le coefficient de Seebeck, T est la température absolue, et k est la conductivité thermique totale.

Tableau III.13: Les valeurs maximales de zT et les températures qui leurs correspondent pour les deux types de dopage.

Matériau	Dopage	$S_{max}@T_{max}$	$zT@T_{max}$
CaCuP	Type p	3.58 @300	0.21@900
	Type n	-5.32@300	1.10@900
CaCuAs	Type p	3.95@300	0.27@900
	Type n	-5,84@300	1.54@900
SrCuAs	Type p	5.32@300	0.34@900
	Type n	-6.82@300	1.23@900
SrCuSb	Type p	1.26@300	0.20@900
	Type n	-2.68@300	1.32@900

En utilisant le facteur de puissance et les résultats de la conductivité thermique totale, nous avons calculé le facteur de mérite zT en fonction du potentiel chimique pour différentes températures (voir **Figure III.14**). Les valeurs du facteur de mérite obtenues pour un dopage de type n sont nettement supérieures à celles observées pour le dopage de type p. À une température de 900 K, les valeurs maximales de zT enregistrées pour un dopage de type n sont respectivement de 1,10, 1,54, 1,23 et 1,32 pour les composés CaCuP, CaCuAs, SrCuAs et SrCuSb. Ces résultats mettent en évidence un

fort intérêt pour ces matériaux dans le domaine des applications thermoélectriques. En effet, les facteurs de mérite élevés, observés sur une large plage de températures, indiquent que ces composés peuvent être optimisés par un dopage de type n modéré pour atteindre des performances thermoélectriques remarquables. Ces conclusions renforcent l'idée que ces matériaux méritent une attention particulière dans la recherche sur les dispositifs thermoélectriques.

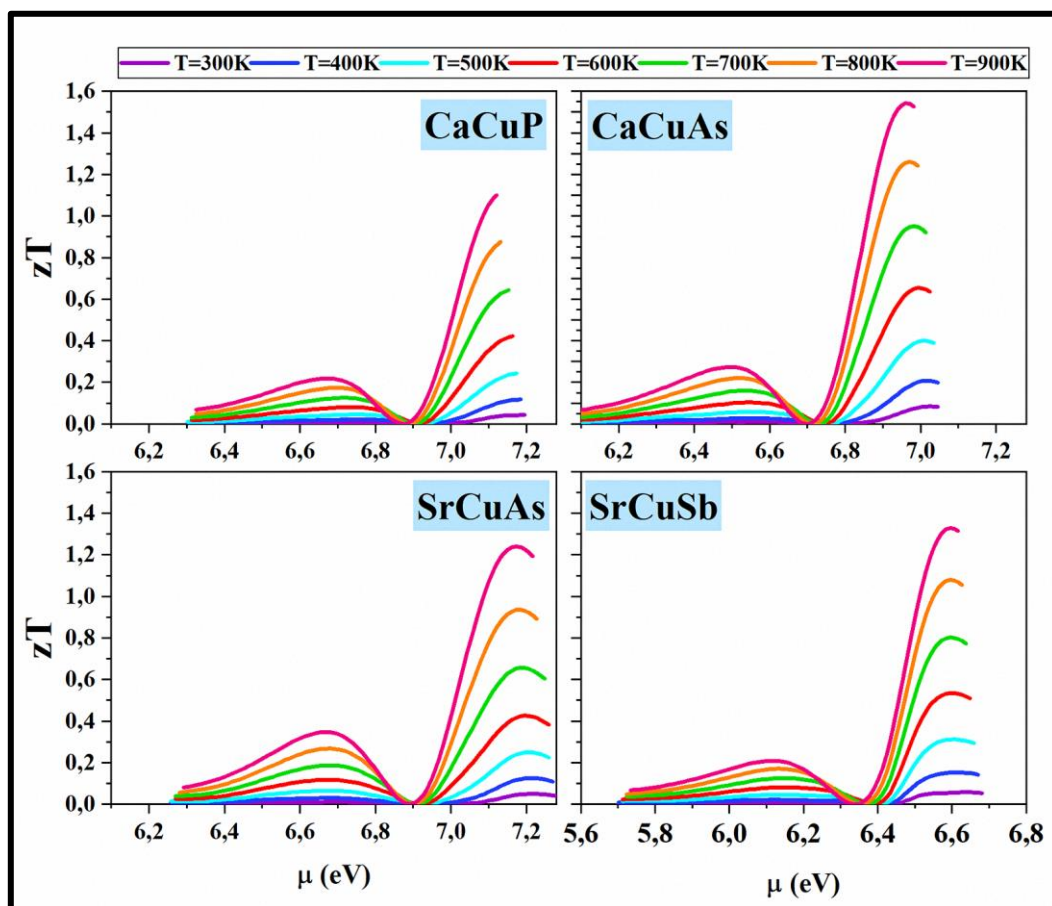


Figure III.14: Variation du facteur de mérite en fonction du potentiel chimique et de la température.

Bibliographie

- [1]. P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G.K. Madsen et L.D. Marks, *WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids*. The Journal of chemical physics, 2020. **152**(7)
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5143061>.
- [2]. S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.I. Probert, K. Refson et M.C. Payne, *First principles methods using CASTEP*. Zeitschrift für kristallographie-crystalline materials, 2005. **220**(5-6): p. 567-570
DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.567.65075>.
- [3]. A. Otero-De-La-Roza, E.R. Johnson et V. Luaña, *Critic2: A program for real-space analysis of quantum chemical interactions in solids*. Computer Physics Communications, 2014. **185**(3): p. 1007-1018
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cpc.2013.10.026>.
- [4]. G.K. Madsen et D.J. Singh, *BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities*. Computer Physics Communications, 2006. **175**(1): p. 67-71
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2006.03.007>.
- [5]. H.a.A. Khan, S. Ullah, G. Rehman, S. Khan et I. Ahmad, *First principle study of band gap nature, spontaneous polarization, hyperfine field and electric field gradient of desirable multiferroic bismuth ferrite (BiFeO3)*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2021. **148**: p. 109737
DOI:
10.1016/j.jpcs.2020.109737.
- [6]. D. Koller, F. Tran et P. Blaha, *Improving the modified Becke-Johnson exchange potential*. Physical review B, 2012. **85**(15): p. 155109.
- [7]. D. Vanderbilt, *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*. Physical review B, 1990. **41**(11): p. 7892
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>.
- [8]. H.J. Monkhorst et J.D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*. Physical review B, 1976. **13**(12): p. 5188
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [9]. F.D. Murnaghan, *The compressibility of media under extreme pressures*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 1944. **30**(9): p. 244-247
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.809>.
- [10]. P. Mori-Sánchez, A.M. Pendás et V. Luaña, *A classification of covalent, ionic, and metallic solids based on the electron density*. Journal of the American Chemical Society, 2002. **124**(49): p. 14721-14723
DOI: 10.1021/ja027708t.
- [11]. F. Wang et G.J. Miller, *Revisiting the zintl–klemm concept: A2aubi (a= li or na)*. 2011, Wiley Online Library.
- [12]. J.F. Nye, *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*. 1985, Oxford university press
ISBN: 0198511655.
- [13]. A.N. Rima, M.A. Rahman, R. Ferdous, M.N.M. Nobin et M.F. Rahman, *DFT simulation to study the physical properties of ternary intermetallic materials ACuSb (A= Ca, Sr, Ba) for solar cell and TBC materials*. Computational Condensed Matter, 2024. **39**: p. e00900.
- [14]. S.-F. Wang, J.-R. Zhang et F.-W. Wang, *Acoustic phonon softening enhances phonon scattering in Zintl-phase II-IV compounds*. Physical review B, 2023. **108**(23): p. 235213
DOI: 10.1103/PhysRevB.108.235213.
- [15]. M. Born et K. Huang. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. 1954.

- [16]. F. Mouhat et F.-X. Coudert, *Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems*. Physical review B, 2014. **90**(22): p. 224104
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.224104>.
- [17]. R. Hill, *The elastic behaviour of a crystalline aggregate*. Proceedings of the Physical Society. Section A, 1952. **65**(5): p. 349
DOI: 10.1088/0370-1298/65/5/307.
- [18]. S. Pugh, *XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1954. **45**(367): p. 823-843
DOI: <https://doi.org/10.1080/14786440808520496>.
- [19]. J. Haines, J. Leger et G. Bocquillon, *Synthesis and design of superhard materials*. Annual Review of Materials Research, 2001. **31**(1): p. 1-23
DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.31.1.1>.
- [20]. Y. Tian, B. Xu et Z. Zhao, *Microscopic theory of hardness and design of novel superhard crystals*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012. **33**: p. 93-106
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.02.021>.
- [21]. H. Niu, S. Niu et A.R. Oganov, *Simple and accurate model of fracture toughness of solids*. Journal of Applied Physics, 2019. **125**(6)
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5066311>.
- [22]. Y. Pan, P. Wang et C.-M. Zhang, *Structure, mechanical, electronic and thermodynamic properties of Mo₅Si₃ from first-principles calculations*. Ceramics International, 2018. **44**(11): p. 12357-12362
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.023>.
- [23]. S.I. Ranganathan et M. Ostoja-Starzewski, *Universal elastic anisotropy index*. Physical review letters, 2008. **101**(5): p. 055504
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.055504>.
- [24]. W.-C. Hu, Y. Liu, D.-J. Li, X.-Q. Zeng et C.-S. Xu, *First-principles study of structural and electronic properties of C14-type Laves phase Al₂Zr and Al₂Hf*. Computational materials science, 2014. **83**: p. 27-34
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.10.029>.
- [25]. O.L. Anderson, *A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1963. **24**(7): p. 909-917
DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(63\)90067-2](https://doi.org/10.1016/0022-3697(63)90067-2).
- [26]. F. Li, Y.-H. Man, C.-M. Li, J.-P. Wang et Z.-Q. Chen, *Mechanical properties, minimum thermal conductivity, and anisotropy in bc-structure superhard materials*. Computational materials science, 2015. **102**: p. 327-337
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.02.022>.
- [27]. A.K. Chandran, V.K. Gudelli, P. Sreeparvathy et V. Kanchana, *Structural and thermoelectric properties of zintl-phase CaLiPn (Pn= As, Sb, Bi)*. Journal of Solid State Chemistry, 2016. **243**: p. 198-206
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.08.030>.
- [28]. L.B. Guo, Y.X. Wang, Y.L. Yan, G. Yang, J.M. Yang et Z.Z. Feng, *Electronic structure and thermoelectric properties of orthorhombic SrLiAs*. Journal of Applied Physics, 2014. **116**(3).
- [29]. S. Maabed, *Modélisation par les calculs des premiers principes " abinitio" des propriétés physiques des composés ternaires ABX_n (A= métal de transition, B=métalloïde, X= élément non-métallique)*. 2023, Université Amar thelidji - Laghouat
- [30]. B.A. Williamson, J. Buckeridge, J. Brown, S. Ansbro, R.G. Palgrave et D.O. Scanlon, *Engineering valence band dispersion for high mobility p-type semiconductors*. Chemistry of Materials, 2017. **29**(6): p. 2402-2413.

- [31]. S. Zheng, K. Peng, S. Xiao, Z. Zhou, X. Lu, G. Han, B. Zhang, G. Wang et X. Zhou, *Planar Zintl-phase high-temperature thermoelectric materials $XCuSb$ ($X= Ca, Sr, Ba$) with low lattice thermal conductivity*. Journal of Advanced Ceramics, 2022. **11**(10): p. 1604-1612.
- [32]. A. Moll, A. Hamidou, J.-C. Crivello, J.-M. Joubert, E. Alleno et C. Barreteau, *SrCuP and SrCuSb Zintl phases as potential thermoelectric materials*. Journal of Alloys and Compounds, 2023. **942**: p. 169123.
- [33]. Y. Oumelkheir, *Etude ab-Initio des propriétés structurales, électroniques magnétiques et thermodynamiques des matériaux antipérovskites*. 2019, Université Abdelhamid Ibn Badis De Mostaganem.
- [34]. Z. Zhou, K. Peng, H. Fu, H. Wu, G. Wang et X. Zhou, *Abnormally low lattice thermal conductivity in ABX honeycomb compounds*. Physical Review Applied, 2021. **16**(6): p. 064034
DOI: 10.1103/PhysRevApplied.16.064034.
- [35]. D.T. Morelli et G.A. Slack, *High lattice thermal conductivity solids*, in *High thermal conductivity materials*. 2006, Springer. p. 37-68.

Conclusion générale

"Dans la vie, rien n'est à craindre, tout est à comprendre."

-Marie Curie, 1867- 1934.

Dans ce travail, nous avons réalisé une étude ab-initio sur les propriétés structurales, élastiques, électroniques ainsi que les propriétés de transport des phases de **Zintl ACuPn** ($A = \text{Ca, Sr}$; $\text{Pn} = \text{P, As, Sb}$) en utilisant la méthode **FP-LAPW** et la méthode **PP-OP** basées sur la **DFT** et les approximations **GGA-PBE** et **mBJ**. L'objectif principale des travaux entrepris était d'élargir notre compréhension des propriétés physiques de l'état fondamentale de ces matériaux et d'identifier les corrélations entre leurs structures à l'échelle atomique et leurs propriétés macroscopiques.

Après choix des paramètres des calculs dans une étude de convergence soignée, les propriétés structurales ont été déterminées dans un processus itératif de minimisation de l'énergie totale par relaxation des structures et optimisation des paramètres de maille. Les résultats trouvés sont en parfait accord avec les données expérimentales. En se référant aux calculs tout-électrons réalisés avec la méthode **FP-LAPW**, on déduit que les résultats obtenus à l'aide du code **CASTEP** sont pleinement cohérents et indiquent que les pseudopotentiels explicitement générés sont suffisamment précis pour décrire ce type de systèmes.

Lorsque nous avons calculé les constantes élastiques monocristallines C_{ij} , plusieurs observations importantes ont émergées. Tout d'abord, ces systèmes se sont révélés mécaniquement stables dans leur structure hexagonale ($P63/mmc$, $SG : 194$). Cette stabilité est essentielle pour garantir leur intégrité et leur durabilité. Ensuite, nous avons constaté que ces matériaux sont plus résistants à la compression uniaxiales qu'au cisaillement. Autrement dit, ils sont mieux adaptés pour résister à des forces appliquées dans une seule direction plutôt que des forces de cisaillement. Par ailleurs, il est intéressant de noter que ces systèmes présentent une certaine fragilité et souplesse structurale ainsi qu'une résistance modérée à l'usure et à l'indentation. Leur fragilité les rend susceptibles de se briser ou de se fissurer sous contraintes excessives, tandis que leur souplesse les rend facilement compressibles. Les valeurs réduites de la conductivité thermique minimale (K_{min}), obtenues à partir des modèles de Cahill et de Clarke, ainsi que les valeurs élevées du paramètre de Grüneisen (γ), qui témoigne de l'anharmonicité des vibrations du réseau, suggèrent que ces matériaux constituent de bons candidats pour des applications thermoélectriques. Enfin, le degré d'anisotropie élastique observé indique que leur réponse mécanique varie selon la direction dans laquelle les forces sont appliquées. En somme, ces propriétés élastiques complexes jouent un rôle crucial dans la compréhension du comportement mécanique de ces matériaux, et elles peuvent avoir des implications importantes pour leurs applications potentielles.

De plus, l'analyse topologique de la densité électronique, basée sur la théorie quantique des atomes dans les molécules (QTAIM), ainsi que l'analyse des spectres de densités d'états atomiques (PDOS), révèlent que les liaisons chimiques dans ces quatre composés sont une combinaison de liaisons

covalentes et ioniques. Cette caractéristique hybride de liaison est en accord parfait avec le comportement mécanique des composées ACuP et leurs aspects anisotropes déjà mis en évidence.

En fin, nous avons passé au crible les propriétés thermoélectriques de ces matériaux, en examinant leurs paramètres caractéristiques tels que le coefficient Seebeck (S), la conductivité électrique (σ/τ), la conductivité thermique électronique (K_e/τ), la conductivité thermique du réseau (k_L , modèle de Slack) et le facteur de mérite (ZT). Pour ce faire, nous avons utilisé l'équation de transport de Boltzmann avec deux approches spécifiques : l'approche des bandes rigides (RBA) et l'Approximation du Temps de Relaxation Constant (CRTA), implémentées dans le code BoltzTrap2. Les résultats obtenus indiquent que les phases de Zintl ACuPn constituent de bons candidats pour des applications thermoélectriques pour une large gamme de température et de dopage.

La cohérence remarquable des résultats détaillés présentés dans les différentes parties de ce travail, ainsi que leur concordance satisfaisante avec les données de la littérature, témoignent de la fiabilité et de la robustesse des analyses effectuées.

À la fin j'espère que le travail réalisé dans ce mémoire de master permettra d'ouvrir de nouvelles perspectives dans l'étude des matériaux des phases Zintl **ACuPn**.