

N° d'ordre :

**Université de Saida- Dr. Moulay Tahar
Faculté de Technologie**

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat 3ième Cycle

Spécialité : Technologies de la Communication

Filière : Télécommunication

Par :

CHIBANI Said

Thème :

**Contributions à l'étude des propriétés structurales,
optoélectroniques et thermoélectriques des matériaux demi-
Heusler de la famille ABX**



Thèse soutenue le Jeudi 28 Février 2019 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	DJELLOULI Bouazza	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Président
02	ARBOUCHE Omar	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Rapporteur
03	DRISS KHODJA Fatima Zohra	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Co-rapporteur
04	LASRI Boumediene	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur
05	BOUDIA Keltouma	MCA.	Centre Universitaire de Tissemsilt	Examinatrice
06	BENSAID Djillali	MCA.	Centre Universitaire de Aïn Témouchent	Examineur
07	AMERI Mohammed	Prof.	Université de Sidi Bel Abbès	Invité



Remerciements

Je remercie tout d'abord Dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage, la force et la patience d'achever cette thèse.

Je remercie mes très chers parents, qui ont toujours été là pour moi. Je remercie mes sœurs et mon frère pour leurs encouragements. Je remercie également mes grands-parents pour leurs encouragements, en particulier mon grand-père qui m'a donné le goût de la compréhension.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Technologies de Communications de l'université Dr Tahar Moulay de Saida sous la direction du docteur Omar ARBOUCHE, que je tiens à remercier de m'avoir encadré et soutenu tout au long de mon doctorat, et de m'avoir proposé un sujet aussi passionnant qu'intéressant. Je remercie aussi mon co-encadreur la docteur Fatima Zohra DRISS KHODJA pour ses précieux aides et conseils.

Mes vifs remerciements vont également aux membres du jury. J'adresse toute ma reconnaissance à M. Djellouli BOUAZZA, Professeur à l'Université de Saida, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de cette thèse. Je tiens à exprimer ma gratitude à M. Boumediene LASRI, Professeur à l'Université de Saida, Mme. Keltouma BOUDIA Maître, de Conférences au centre universitaire de Tissemsilt et M. Djillali BENSALIM, Maître de Conférences au centre universitaire de Aïn Témouchent, d'avoir accepté d'examiner et juger ce travail et également pour le profond intérêt qu'ils ont exprimés à l'égard de mes recherches. Je remercie également le professeur Mohammed AMERI de l'université de Sidi Bel-Abbes d'avoir accepté notre invitation.

Enfin, mes sincères remerciements s'adressent à tous ceux qui m'ont aidé à la réalisation de ce modeste travail.

RÉSUMÉ

Cette thèse porte sur l'étude des propriétés physiques des composés demi-Heusler $HfIrX$ ($X = As, Sb$ et Bi) pour les applications optoélectroniques et thermoélectriques dans le domaine de télécommunication. Nous avons systématiquement étudié les propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermoélectriques de ces composés qui appartiennent à la famille ABX à 18 électrons de valence en utilisant des calculs de premier principe. En raison de la présence d'éléments lourds dans nos composés, un couplage spin-orbite s'avère nécessaire pour les calculs des propriétés électroniques, optiques et thermoélectriques. Nos résultats sont comparés à d'autres données théoriques et expérimentales et fournissent des indications pour des applications pratiques dans les domaines de l'optoélectronique et de la thermoélectricité. Cette thèse se termine avec un nombre considérable d'ouvrages publiés qui viennent renforcer la validité de la recherche.

ABSTRACT

This thesis focuses on the study of the physical properties of Half-Heusler compounds HfIrX ($X = \text{As, Sb et Bi}$) for optoelectronic and thermoelectric applications in the field of telecommunication. We have systematically investigated the structural, elastic, electronic, optical and thermoelectric properties of HfIrX ($X = \text{As, Sb and Bi}$) belonging to the 18 valence electron ABX family using first-principles calculations. Because of the existence of heavy elements in our compounds, spin-orbit coupling is necessary for electronic, optical and thermoelectric. Our results are compared with other theoretical and experimental data and provide guidance for practical applications in the fields of optoelectronics and thermoelectrics. This thesis ends with a considerable number of published works that come reinforced the validity of such researches.

المخلص

تركز هذه المذكرة على البنية الإلكترونية والخصائص الفيزيائية لمركبات نصف هيوسلر للتطبيقات الكتروضوئية والكهرو حرارية في مجال الاتصالات. قد درسنا بشكل منهجي الخصائص البنيوية، المرنة، الكتروضوئية والكهرو حرارية لمركبات $HfIrX$ ($X = As, Sb \text{ et } Bi$) التي تنتمي إلى عائلة ABX مع 18 إلكترون تكافؤ باستخدام حسابات المبدأ الأول. بسبب وجود عناصر ثقيلة في مركباتنا، يضاف اقتران المدور الدوراني للحسابات الإلكترونية والبصرية والكهرو حرارية. تتم مقارنة نتائجنا مع البيانات النظرية والتجريبية الأخرى وتوفر هذه الأخيرة مؤشرات للتطبيقات العملية في مجالات الكتروضوئية والكهرو حرارية. تنتهي هذه الأطروحة بعدد معتبر من الأعمال المنشورة التي تعزز صحة هذا البحث.

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES	viii
LISTE DES FIGURES	xi
LISTE DES TABLEAUX	xii
LISTE DES ABRÉVIATIONS	xiii
LISTE DES SYMBOLES	xiv
LISTE DES PUBLICATIONS ET CONFÉRENCES	xv
Introduction Générale	1
Bibliographie	4
1 Optoélectronique et thermoélectricité pour la télécommunication	6
1.1 Introduction	6
1.2 Optoélectronique	6
1.2.1 Définition de l'optoélectronique	6
1.2.2 Interaction rayonnement matière	7
1.2.2.1 Transitions électroniques	7
1.2.2.2 Absorption	8
1.2.2.3 Émission spontanée	9
1.2.2.4 Émission stimulée	9
1.2.3 Matériaux pour l'optoélectronique	10
1.2.3.1 Propriétés optiques des métaux	10
1.2.3.2 Propriétés optiques des matériaux non métalliques	10
1.2.4 Applications de l'optoélectronique en télécommunications	12
1.2.4.1 Émetteurs (les sources)	12
1.2.4.2 Fibre optique	14

1.2.4.3	Cellules solaires	15
1.2.4.4	Photodiode	16
1.2.5	Étude des propriétés optiques linéaires et non linéaires	16
1.2.6	Propriétés optiques linéaires	18
1.2.6.1	Réponse linéaire au champ électrique	18
1.3	Thermoélectricité	20
1.3.1	Introduction	20
1.3.2	Généralités sur la thermoélectricité	21
1.3.3	Application potentielles	22
1.3.4	Effets thermoélectriques	22
1.3.4.1	Effet Seebeck	22
1.3.4.2	Effet Peltier	23
1.3.4.3	Effet Thomson	24
1.3.5	Grandeurs caractéristiques d'un matériau thermoélectrique	24
1.3.5.1	Coefficient Seebeck	24
1.3.5.2	Conductivité électrique	24
1.3.5.3	Conductivité thermique	25
1.3.5.4	Facteur de mérite	25
1.3.6	Formalisme théorique et résolution	27
1.3.6.1	La théorie semi-classique de transport	27
1.3.7	Conclusion	31
	Bibliographie	32
2	Cadre théorique sur les méthodes de calcul	34
2.1	Introduction	34
2.2	Equation de Schrödinger d'un solide cristallin	35
2.3	Approximation de Born-Oppenheimer	36
2.4	Approximation de Hartree et correction de Hartree-Fock	37
2.5	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	39
2.5.1	Théorème de Hohenberg-Kohn	40
2.5.1.1	Approche de Kohn-Sham	41
2.5.2	Potentiel d'échange-corrélation	43
2.5.2.1	Approximation de la densité locale (LDA)	43
2.5.2.2	L'approximation de gradient généralisé (GGA)	44
2.5.2.3	Approximation du gradient généralisé de Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE)	45
2.5.2.4	Approximation du gradient généralisé de Perdew, Burke et Ernzerhof pour les solides (GGA-PBESol)	46
2.5.2.5	Approximation de Tran et Blaha modifiée de Becke et Johnson (TB-mBJ)	46
2.5.2.6	Couplage spin orbit	47

2.5.3	Résolution des équations de Kohn-Sham	48
2.5.3.1	Cycle auto-cohérent	48
2.6	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	50
2.6.1	Introduction	50
2.6.2	Méthode des ondes planes augmentées (APW)	50
2.6.3	Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)	52
2.6.4	Développement en orbitales locales	53
2.6.5	Méthode LAPW+lo	54
2.6.6	Méthode APW+lo	54
2.6.7	Principe de la méthode FP-LAPW	55
2.7	Implémentation de la FP-LAPW dans le Code Wien2k	56
2.7.1	Initialisation	56
2.7.2	Calcul auto-cohérent (SCF)	56
2.7.3	Détermination des propriétés	57
2.8	Calcul des propriétés optiques linéaires	58
2.9	Calcul des propriétés thermoélectriques	59
2.9.1	Description des variables inputs de BoltzTraP	61
	Bibliographie	63
3	Généralités sur les demi-Heusler	68
3.1	Introduction	68
3.2	Structure cristalline des alliages Heusler	69
3.2.1	Alliages demi-Heusler (Half-Heusler)	70
3.2.1.1	Origine de gap des alliages demi-Heusler	71
3.2.1.2	Rôle des éléments <i>sp</i>	71
3.2.2	Alliages rempli-Heusler Ordinaires (Full-Heusler)	72
3.2.3	Alliages Inverse -Heusler	72
3.2.4	Alliages quaternaire -Heusler	73
3.3	Alliages demi-Heusler à base de Hafnium HfIrX (X=As, Bi et Sb)	74
	Bibliographie	75
4	Résultats et discussion	78
4.1	Introduction	78
4.2	Details de calcul	78
4.3	Propriétés structurales	79
4.4	Propriétés élastiques	82
4.4.1	Introduction	82
4.5	Propriétés électronique	86
4.5.1	Structure de bandes	86
4.5.2	Densité d'états électronique	89
4.6	Propriétés optiques	90

4.6.1	Introduction	90
4.6.2	Fonction diélectrique	90
4.6.3	Indice de réfraction complexe	91
4.6.4	Réfectivité	95
4.6.5	Coefficient d'absorption optique	97
4.6.6	Conductivité optique	98
4.7	Propriétés thermoélectriques	100
4.7.1	Introduction	100
4.7.2	Coefficient de Seebeck	100
4.7.3	Conductivité électrique	102
4.7.4	Conductivité thermique	104
4.7.5	Facteur de puissance	104
4.7.6	Figure de mérite	105
4.7.7	Facteur de puissance thermique et dopage optimal	107
	Bibliographie	109
	Conclusion générale et perspectives	112

TABLE DES FIGURES

1.1	Spectre du rayonnement électromagnétique indiquant notamment les plages de longueurs d'onde des différentes lumières visibles [2].	8
1.2	Représentation schématique de l'absorption d'un photon par un électron d'un atome isolé, qui devient excité et passe d'un état d'énergie à un autre. L'énergie du photon ($h\nu_{42}$) doit être exactement égale à la différence d'énergie entre ces deux états [3].	9
1.3	Absorption (a), émission spontanée (b) et émission stimulée (c) d'un photon par un semi-conducteur.	9
1.4	Diode électroluminescente [5].	13
1.5	Diodes laser [5].	13
1.6	Fibre optique.	14
1.7	Cellules solaires [5].	15
1.8	Photodiode.	16
1.9	Expérience originale de Thomas Johann Seebeck [18].	21
1.10	Illustration schématique de a) réfrigérateur thermoélectrique(effet Peltier) et b) générateur thermoélectrique (effet Seebeck).	22
1.11	Principe de l'effet Seebeck.	23
1.12	Principe de l'effet Peltier.	23
1.13	Conductivité électrique σ , coefficient Seebeck S , conductivité thermique κ , facteur de puissance $S^2\sigma$ et facteur de mérite ZT en fonction de la concentration des porteurs de charge [24].	26
1.14	Phénomène de transport de Boltzmann.	27
2.1	(a) : Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle; (b) système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel [17].	41
2.2	illustration de cycle self-consistent (SCF) dans le calcul de la fonctionnelle de densité.	49

2.3	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.	51
2.4	L'organisation des programmes dans le code Wien2k [12].	57
2.5	Schéma des différentes étapes du calcul de la fonction diélectrique.	58
2.6	Schéma représente le fichier d'entrée case.intrans.	62
2.7	Schéma représente le fichier de sortie case.trace.	62
3.1	Tableau périodique des éléments montrant les combinées possible des alliages Heusler.	69
3.2	Structure Cristalline de demi-Heusler et rempli-Heusler Ordinaire.	69
3.3	Tableau périodique des éléments comprenant la structure cristalline $F\bar{4}3m$ du composé demi-Heusler HH. Le nombre différent ces composés peut être formé en combinant les différents éléments selon le schéma de couleurs.	70
3.4	Illustration schématique de l'origine du gap dans la bande minoritaire dans les alliages demi-Heusler et dans les composés semiconducteurs : Les niveaux d'énergie inférieurs des hybrides liants sont séparés des niveaux d'énergie des hybrides anti-liants par un gap, autant que les états liants sont occupés. Pour des raisons de lisibilité, nous utilisons d1, d2 et d3 pour désigner respectivement les orbitales d_{xy} , d_{yx} et d_{zx} , et d4, d5 pour les orbitales d_{r2} , d_{x2-y2} [12].	71
3.5	Comparaison des structures $C1_b$ (T_d) (a) et $L2_1$ (O_h) (c) des composés de Heusler et de leurs cellules primitives (b) et (d) respectivement. Notez le centre d'inversion manquant dans la structure $C1_b$ avec la symétrie T_d	72
3.6	Structure cristalline d'Inverse-Heusler et de rempli-Heusler.	73
3.7	Structure cristalline de quaternaire-Heusler et de rempli-Heusler.	73
4.1	Structure cristalline pour la structure cubique de type $LiAlSi$ des composés HfIrX (X=As, Bi et Sb).	80
4.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour la structure cubique de type $LiAlSi$ des composés (a) (HfIrAs), (b) (HfIrBi) et (c) (HfIrSb).	81
4.3	Tracés de contour du module de Young pour les composés (a) HfIrAs, (b) HfIrBi, et (c) HfIrSb dans l'espace 3D.	85
4.4	Projections planaires du module de Young des composés HfIrX (X = As, Bi et Sb) sur les plans cristallographiques (a) (001) et (b) (110).	86
4.5	Structures de bandes calculées avec le potentiel TB-mBJ sans SOC (lignes noires) et avec couplage spin-orbital SOC (lignes rouges) pour les composés (a) HfIrAs, (b) HfIrBi et (c) HfIrSb.	88
4.6	Densité d'états partielles calculées des composés HfIrX (X= As, Bi et Sb) avec et sans couplage spin-orbite.	89
4.7	Parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique des composés HfIrX (X=As, Bi et Sb) respectivement, obtenu avec et sans couplage spin orbite.	92

4.8	Indice de réfraction et coefficient d'extinction pour les composés (a) HfIrAs, (b) HfIrBi et (c) HfIrSb.	94
4.9	Variation de la réflectivité pour les composés (a) HfIrAs, (b) HfIrBi et (c) HfIrSb.	96
4.10	Variation du coefficient d'absorption optique pour les composés (a) HfIrAs, (b) HfIrBi et (c) HfIrSb.	97
4.11	Variation de la conductivité optique pour les composés (a) HfIrAs, (b) HfIrBi et (c) HfIrSb.	99
4.12	Densité d'états et coefficients de Seebeck (S) ($\mu\text{V}/\text{K}$) en fonction du potentiel chimique (μ) à température ambiante. (a) HfIrAs, (b) HfIrBi et (c) HfIrSb.	101
4.13	Variation de la conductivité électrique (σ / τ) ($10^{20} / \Omega \text{ m s}$) et de la conductivité thermique (κ_e / τ) (en $10^{14} \text{ W} / \text{ m K s}$) en fonction du potentiel chimique (μ) à température ambiante. (a) HfIrAs, (b) HfIrBi et (c) HfIrSb.	103
4.14	Variation du facteur de puissance thermoélectrique S^2 (σ / τ) (en $10^{14} \mu\text{W} / \text{ cm K}^2 \text{ s}$) et de la figure de mérite (ZT) en fonction du potentiel chimique (μ) à température ambiante. (a) HfIrAs, (b) HfIrBi et (c) HfIrSb.	106
4.15	Variation des facteurs de puissance thermoélectrique S^2 (σ / τ) (en $10^{14} \mu\text{W} / \text{ cm K}^2 \text{ s}$) en fonction de la concentration des porteurs (porteur/unit. Cell.) à température ambiante. (a) HfIrAs, (b) HfIrBi et (c) HfIrSb pour dopage de type p et n avec et sans couplage spin-orbite.	108

LISTE DES TABLEAUX

1.1	Diverses fonctions de susceptibilité avec leurs applications.	18
1.2	Valeurs des grandeurs thermoélectriques, à la température ambiante pour : isolants, semiconducteurs et métaux [25].	27
3.1	Les sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages demi-Heusler.	70
3.2	Différents ordres de sites atomiques des alliages Heusler et pseudo-Heusler avec leurs groupes d'espaces.	74
4.1	Paramètres structuraux tels que le paramètre de maille (a_0), le module de compressibilité (B) et sa dérivé (B') des composés HfIrX ($X = \text{As}, \text{Bi}, \text{Sb}$) dans la structure cubique de type $LiAlSi$ calculés par GGA-PBEsol.	82
4.2	Constantes élastiques calculées C_{ij} (GPa), module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson ν , facteur d'anisotropie A et rapport B/G au volume d'équilibre pour les composés HfIrX ($X = \text{As}, \text{Bi}$ et Sb).	84
4.3	Gaps d'énergie (eV) calculés par le potentiel TB-mBJ avec et sans couplage spin orbite SOC pour les composés HfIrAs, HfIrBi et HfIrSb.	87
4.4	Comparaison des gaps optiques prédits et mesurés, les énergies de points critiques calculées (en eV) de $\epsilon_2(\omega)$ et paramètres statiques optiques pour les composés HfIrX ($X = \text{As}, \text{Bi}$ et Sb).	95
4.5	Facteurs de puissance thermoélectrique $S^2(\sigma/\tau)$ calculé et niveau optimal de dopage correspondant N (porteur/unit. Cell.) pour le type de dopage p et n à température ambiante pour HfIrAs, HfIrBi et HfIrSb avec les mé- thodes mBJ et mBJ + SOC.	107

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Les acronymes sont indiqués dans leur langue d'origine.

DFT	: Density Functional Theory
ZB	: Brillouin zone
BTS	: Base Transceiver Station
HF	: Hartree-Fock
HK	: Hohenberg-Kohn
KS	: Kohn-Sham
LDA	: Local Density Approximation
LSDA	: Local Spin Density Approximation
GGA	: Generalized Gradient Approximation
PBE	: Perdew Burke Ernzerhof
TB-mBJ	: Tran-Blaha modified Becke-Johnson exchange potential approximation
SOC	: Spin Orbit Coupling
LAPW+lo	: Linear Augmented Plane Wave + Local Orbitals
FP-LAPW	: Full Potential Linearized Augmented Plane Wave
SCF	: Self-Consistent Field
LED	: Light Emitting Diode
BoltzTraP	: Boltzmann Transport Properties
FFT	: Fast Fourier Transform
HH	: Half Heusler
VEC	: Valence Electron Count
HSE06	: Hybrid functionals Heyd-Scuseria-Ernzerhof
TDOS/PDOS	: Total/Partial density of states
IR	: infrared radiation
UV	: Ultraviolet
PF	: Power Factor
ZT	: Device figure of merit

LISTE DES SYMBOLES

Symboles couramment utilisés :

Constantes physiques

- $|e|$: Charge élémentaire : 1.602×10^{-19} C
 \hbar : Constante de Planck réduite : 6.58×10^{-16} eV·s
 K_B : Constante de Boltzmann : 8.617×10^{-5} eV/K
 m_e : Masse d'électron : 9.109×10^{-31} kg

Variables

- $\psi(r)$: Fonction d'onde
 E_{XC} : Énergie d'échange-corrélation
 $V_{XC}(r)$: Potentiel d'échange-corrélation
 $\rho(r)$: Densité électronique
 λ : Longueur d'onde
 ν : Fréquence
 E_g : Bande interdite
 E_F : Niveau de Fermi
 E : Champ électrique
 B : Champ magnétique
 μ : Potentiel chimique

LISTE DES PUBLICATIONS ET CONFÉRENCES

Publications

- [1] **S. Chibani**, O. Arbouche, K. Amara, M. Zemouli, Y. Benallou, Y. Azzaz, B. Belgoumène, M. Elkeurti, and M. Ameri, "A computational study of the optoelectronic and thermoelectric properties of HfIrX (X= As, Sb and Bi) in the cubic LiAlSi-type structure," *Journal of Computational Electronics*, vol. 16, pp. 765-775, 2017.
- [2] **S. Chibani**, O. Arbouche, M. Zemouli, K. Amara, Y. Benallou, Y. Azzaz, B. Belgoumène, A. Bentayeb, and M. Ameri, "Ab Initio Prediction of the Structural, Electronic, Elastic, and Thermoelectric Properties of Half-Heusler Ternary Compounds TiIrX (X= As and Sb)," *Journal of Electronic Materials*, vol. 47, pp. 196-204, 2018.
- [3] **S. Chibani**, O. Arbouche, M. Zemouli, Y. Benallou, K. Amara, N. Chami, M. Ameri, and M. El Keurti, "First-principles investigation of structural, mechanical, electronic, and thermoelectric properties of Half-Heusler compounds RuVX (X= As, P, and Sb)," *Computational Condensed Matter*, p. e00312, 2018.

Conférences

- [1] **S. Chibani**, O. ARBOUCHE, Y. Benallou, M. belabbas, Structural, electronic, elastic and thermoelectric properties of half-Heusler compounds HfIrX (X= As and Sb) : An Ab initio study, 1st International Workshop on Multifunctional Materials (IW2M-2017), October 10-12, 2017, Mostaganem, Algeria. <https://sites.google.com/view/iw2m-2017>

- [2] **S. Chibani**, O. ARBOUCHE, N. Chami, Efficacité thermoélectrique élevée des composés demi-Heusler, 9^{me} Journée Doctorale de Physique du 29-12-2018, Saida, Algérie.
- [3] **S. Chibani**, O. ARBOUCHE, FZ. Driss Khodja, Contributions à l'étude des propriétés structurales, optoélectroniques et thermoélectriques des matériaux demi-Heusler HfIrX (X=As,Sb,Bi), 6^{me} Journée Doctorale de Physique du 08-07-2017, Saida, Algérie.
- [4] A. Bentayeb, FZ. Driss Khodja, **S. Chibani**, Thermoelectric and Electronic Properties of $InAs_{0.125}Sb_{0.875}$ Alloy, Séminaire International de mécanique le 15-11-2017, Relizane, Algérie.
- [5] M. BELABBAS, O. ARBOUCHE, A. Bentayeb, **S. Chibani**, First principle investigation of the structural, mechanical, electronic and thermal properties of HfNiPb and HfPdPb compound, 3rd International Workshop on Thermodynamic of Metallic Alloys "WITAM2017" November 28-30 2017, Batna, Algeria.
- [6] M. BELABBAS, O. ARBOUCHE, FZ. Driss Khodja, **S. Chibani**, Predicting structural, electronic and elastic properties of HfXPb (X : Ni, Pd) from computational study, 1st International Workshop on Multifunctional Materials (IW2M-2017), October 10-12, 2017, Mostaganem, Algeria.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Dans l'ère actuelle d'utilisation redondante des ressources naturelles, telles que le pétrole, le gaz naturel et le charbon, il existe une demande excessive sur les ressources énergétiques renouvelables. En fait, l'une des principales solutions du problème énergétique consiste à trouver des matériaux fonctionnels et des technologies innovantes, capables de convertir la lumière en électricité ou bien permettant la conversion directe de la chaleur en électricité, en utilisant des dispositifs optoélectroniques ou des générateurs thermoélectriques.

Ces dispositifs peuvent également être utilisés pour des applications purement télécommunications tel que les systèmes de communication d'urgence, ou l'alimentation de stations de base (BTS) dans les endroits éloignés, refroidissement de cellules de détection dans l'infrarouge, refroidissement de diodes lasers d'émission utilisées dans les supports optiques, et imageries thermiques etc. . . .

L'optoélectronique est une discipline qui associe l'optique à la technologie de l'électronique et qui consiste à la conception et la fabrication d'un dispositif à base de semi-conducteurs permettant de convertir l'énergie électrique en lumière et vice versa. Un dispositif optoélectronique est essentiellement un système électronique mettent en jeu de la lumière, qui peut être utilisé dans de nombreux domaines tels que les télécommunications, les systèmes de contrôle d'accès automatique, les équipements médicaux et les applications militaires.

Le monde actuel tente de résoudre les problèmes énergétiques tels que la pollution de l'air, le réchauffement de la planète et la demande croissante de l'énergie, d'où le fort besoin de nouvelles ressources d'énergie. Ainsi, le domaine de la thermoélectricité (TE) représente une solution possible à une partie des besoins d'augmentation de la demande en énergie. Le domaine est très prometteur, mais son rendement est relativement faible (de 5% à 7%) d'où la nécessité de trouver de nouveaux matériaux plus efficaces. C'est pour ses raisons, qu'au cours des dix dernières années, la technologie s'intéresse de plus en plus aux matériaux thermoélectriques, qui ont la propriété particulière de convertir la chaleur en électricité, et vice-versa.

De nombreux matériaux possédant des propriétés thermoélectriques intéressantes ont été découverts et développés au cours de la période de 1950 à 1960 tels que le tellure de bismuth (Bi_2Te_3), les skutterudites, les clathrates, les oxydes et les demi-Heusler.

Depuis leur découverte en 1903 [1], les composés Heusler suscitent un intérêt croissant en raison de leurs propriétés multiples pour la spintronique [2], l'optoélectronique [3], la supraconductivité [4], les isolateurs topologiques [5] et les applications thermoélectriques [6]. Les composés Heusler sont des composés intermétalliques ternaires formés généralement de deux métaux de transition (X et Y) et d'un élément (Z) des groupes principaux III-V. Ils peuvent être classés en deux groupes : Composés de formule chimique X_2YZ ayant quatre sous-réseaux cfc (également appelé «Full-Heusler») et composés de formule XYZ , consistant en trois sous-réseaux cfc (appelé alliages «Half-Heusler»).

Les composés demi-Heusler cristallisent dans la structure cubique de type MgAgAs (C1_b , groupe spatial $F\bar{4}3m$ (216)) [7, 8]. Les propriétés de ces composés dépendent fortement de la concentration des électrons de valence (VEC) ou du nombre des électrons de valence (N_v) dans la maille primitive, qui déterminent la structure de bande et en conséquence les propriétés physiques des composés [9, 10]. Les composés avec $N_v = 21$ ou 22 ont été suggérés comme étant des demi-métalliques ferromagnétiques [11]. En particulier, les composés avec $N_v=18$ présentent un comportement de couche fermée avec des bandes pleines et sont donc semi-métalliques ou semi-conducteurs [9]. Ainsi, ils ont attiré une attention remarquable en tant que candidats potentiels à la fois pour les applications de cellules photovoltaïques et thermoélectriques.

Plusieurs études sur HfIrX ($X = \text{As}, \text{Bi}$ et Sb) appartenant à la famille ABX de 18 électrons de valence sont disponibles dans la littérature consacrées aux propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques. Lee et al. [12] ont étudié les propriétés électroniques et thermoélectriques des composés HfIrSb . Une évaluation théorique des propriétés structurales, phononiques et électroniques de HfIrX ($X = \text{As}, \text{Bi}$ et Sb) a été réalisée par Gautier et al. [13], qui ont également mesuré la constante de réseau, la bande interdite optique, le coefficient de Seebeck, le facteur de puissance et la conductivité électrique par la diffraction des rayons X sur poudre pour le composé HfIrSb . La transition de phase topologique dans les composés demi-Heusler HfIrX ($X = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) a été examinée par Guangtao Wang et al. [14].

Cette étude théorique est réalisée à l'aide de calcul ab-initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [15] qui est une méthode appropriée à la modélisation computationnelle des solides pour calculer les propriétés structurales, électroniques, optiques, et fondamentales des matériaux réels à partir du premier principe.

L'objectif de cette thèse est de modéliser à partir des calculs de premier principe les propriétés physiques remarquables des matériaux demi-Heusler HfIrX ($X = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$) les plus prometteurs en optoélectronique et thermoélectricité susceptible de produire l'énergie renouvelables pour les applications de télécommunications dans les endroits éloignés.

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres :

Le premier chapitre est composé de deux parties. La première partie présente l'état de l'art concernant les applications optoélectroniques dans le domaine des télécommunications. Pour cela un rappel des définitions et des propriétés générales des processus et la théorie de l'optique linéaire et non linéaire, en se basant sur les équations de Maxwell est établi. Après avoir décrit la partie théorique des propriétés optiques, nous présenterons le principe et les diverses applications technologiques des dispositifs optoélectroniques tels que la photodiode, les cellules solaires, les diodes électroluminescentes, la fibre optique et les diodes laser. La deuxième partie est consacrée à la thermoélectricité, commençant par un bref historique de la thermoélectricité. Ensuite nous décrirons brièvement les effets thermoélectriques : Seebeck, Peltier et Thomson. Après une brève description des matériaux thermoélectriques et de leurs possibles applications, nous présenterons les critères de bon choix des matériaux thermoélectrique tel que : grand coefficient de Seebeck et conductivité électrique avec une faible conductivité thermique. Cela nous amènera à définir la figure de mérite ZT .

Le deuxième chapitre détaille les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) utilisée dans cette étude. Dans un premier temps, on décrit la formulation de la DFT et son intégration dans le code de calcul Wien2k ainsi que les approximations utilisées (GGA-PBEsol, TB-mBJ) [16, 17] lors de la détermination du terme d'échange-corrélation de l'énergie et le couplage spin orbite SOC [18].

Le troisième chapitre porte sur les propriétés spécifiques des alliages Heusler. Nous détaillerons la structure cristalline du composé puis sa structure électronique à travers la structure de bande. Ensuite, nous définirons les deux grandes familles des alliages Heusler, les demi Heusler (Half-Heusler) et les rempli-Heusler (full-Heusler). On terminera cette partie par la présentation des matériaux étudiés $HfIrX$ ($X=As, Bi$ et Sb), ainsi que leurs avantages qui mettent en valeur l'intérêt de travail effectué.

Dans le quatrième chapitre une simulation numérique des différents composés est mise en œuvre. Les résultats obtenus sont interprétés et comparés avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature. Cette partie de cette thèse est composée d'étude de cinq propriétés : structurale, élastiques, électroniques, optiques et thermoélectriques.

Finalement, ce travail se termine par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de cette thèse, et les perspectives.

Bibliographie

- [1] F. Heusler, "Magnetic manganese alloys," *Verhandl Deuts Phys Ges*, vol. 5, p. 219, 1903.
- [2] C. Felser, G. H. Fecher, and B. Balke, "Spintronics : a challenge for materials science and solid-state chemistry," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, no. 5, pp. 668–699, 2007.
- [3] S. Kacimi, H. Mehnane, and A. Zaoui, "I–ii–v and i–iii–iv half-heusler compounds for optoelectronic applications : Comparative ab initio study," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 587, pp. 451–458, 2014.
- [4] J. Winterlik, G. H. Fecher, and C. Felser, "Electronic and structural properties of palladium-based heusler superconductors," *Solid State Communications*, vol. 145, no. 9-10, pp. 475–478, 2008.
- [5] S. Chadov, X. Qi, J. Kübler, G. H. Fecher, C. Felser, and S. C. Zhang, "Tunable multifunctional topological insulators in ternary heusler compounds," *Nature materials*, vol. 9, no. 7, p. 541, 2010.
- [6] S. Chen and Z. Ren, "Recent progress of half-heusler for moderate temperature thermoelectric applications," *Materials Today*, vol. 16, no. 10, pp. 387–395, 2013.
- [7] W. Jeitschko, "Transition metal stannides with mgagas and mncu 2 al type structure," *Metallurgical Transactions*, vol. 1, no. 11, pp. 3159–3162, 1970.
- [8] H. C. Kandpal, C. Felser, and R. Seshadri, "Covalent bonding and the nature of band gaps in some half-heusler compounds," *Journal of Physics D : Applied Physics*, vol. 39, no. 5, p. 776, 2006.
- [9] J. Tobola, J. Pierre, S. Kaprzyk, R. Skolozdra, and M. Kouacou, "Crossover from semiconductor to magnetic metal in semi-heusler phases as a function of valence electron concentration," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 10, no. 5, p. 1013, 1998.
- [10] J. Tobola and J. Pierre, "Electronic phase diagram of the xtz (x= fe, co, ni ; t= ti, v, zr, nb, mn ; z= sn, sb) semi-heusler compounds," *Journal of alloys and compounds*, vol. 296, no. 1-2, pp. 243–252, 2000.
- [11] R. De Groot, F. Mueller, P. Van Engen, and K. Buschow, "New class of materials : half-metallic ferromagnets," *Physical Review Letters*, vol. 50, no. 25, p. 2024, 1983.
- [12] M.-S. Lee, F. P. Poudeu, and S. Mahanti, "Electronic structure and thermoelectric properties of sb-based semiconducting half-heusler compounds," *Physical Review B*, vol. 83, no. 8, p. 085204, 2011.
- [13] R. Gautier, X. Zhang, L. Hu, L. Yu, Y. Lin, T. O. Sunde, D. Chon, K. R. Poeppelmeier, and A. Zunger, "Prediction and accelerated laboratory discovery of previously unknown 18-electron abx compounds," *Nature chemistry*, vol. 7, no. 4, p. 308, 2015.

- [14] G. Wang and J. Wei, "Topological phase transition in half-Heusler compounds HfX₃ (X = As, Sb, Bi)," *Computational Materials Science*, vol. 124, pp. 311–315, 2016.
- [15] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [16] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, "Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces," *Physical Review Letters*, vol. 100, no. 13, p. 136406, 2008.
- [17] F. Tran and P. Blaha, "Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential," *Physical Review Letters*, vol. 102, no. 22, p. 226401, 2009.
- [18] A. MacDonald, W. Pickett, and D. Koelling, "A linearised relativistic augmented-plane-wave method utilising approximate pure spin basis functions," *Journal of Physics C : Solid State Physics*, vol. 13, no. 14, p. 2675, 1980.

CHAPITRE 1

OPTOÉLECTRONIQUE ET THERMOÉLECTRICITÉ POUR LA TÉLÉCOMMUNICATION

1.1 Introduction

LA couverture du réseau GSM dans un pays comme l'Algérie avec sa vaste superficie (plus de 2 millions km^2) et ses zones géographiques compliquées telles que le Sahara, est très difficile en terme de fourniture d'électricité pour les stations de bases émettrices-réceptrices (BTS) et les relais de communication. Mais l'avantage est que l'Algérie est très riche en énergie solaire de point de vue lumière (optoélectronique) ou chaleur (thermoélectricité). Le problème qui se pose c'est comment alimenter et refroidir les relais de communication ou les émetteurs et les détecteurs de station de base dans les endroits éloignés. Il existe deux méthodes, la première avec l'utilisation de la lumière (domaine optoélectronique) et le deuxième par l'utilisation de la chaleur (la thermoélectricité).

Dans ce chapitre nous présenterons une introduction générale sur les dispositifs opto-électroniques et thermoélectriques ainsi que leurs propriétés.

1.2 Optoélectronique

1.2.1 Définition de l'optoélectronique

C'est l'étude et l'application de dispositifs électroniques qui interagissent avec la lumière. Un dispositif optoélectronique est essentiellement un dispositif électronique incorporant la lumière. Dans ce contexte, la lumière comprend souvent des formes de rayonnement invisibles tels que les rayons gamma, les rayons X, les ultraviolets et les infra-

rouges. Les interactions rayonnement électromagnétique – semi-conducteurs sont le principe des composants optoélectroniques dont le rôle est la conversion d'un signal optique en un signal électrique ou réciproquement. Ce sont donc des transducteurs électrique vers optique ou optique vers électrique. Suivant leur mode opératoire, on distingue deux types de composants optoélectroniques. Les photodétecteurs qui sont des composants qui convertissent le signal optique en un signal électrique et les photoémetteurs qui convertissent le signal électrique en un signal optique.

Ces deux types de composants sont élaborés à partir de matériaux semi-conducteurs et leurs principes de fonctionnement sont basés sur les interactions rayonnement matière.

1.2.2 Interaction rayonnement matière

Les interactions rayonnement-matière, et plus particulièrement lorsqu'il y a échange d'énergie, comme c'est le cas dans les composants optoélectroniques, la représentation corpusculaire du rayonnement est mieux adaptée. Einstein a suggéré que l'énergie du rayonnement n'était pas étalée dans tout l'espace mais concentrée dans certaines régions se propageant comme des particules qu'il a appelées des photons. L'énergie du photon est donnée par [1, 2] :

$$E = h\nu \quad (1.1)$$

h : constante de Plank

ν : est la fréquence.

En outre, la fréquence ν et la longueur d'onde λ du rayonnement électromagnétique varient aussi en fonction de la vitesse, comme le montre l'équation suivante :

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (1.2)$$

L'énergie d'un photon est donc proportionnelle à la fréquence du rayonnement et inversement proportionnelle à sa longueur d'onde. Le spectre électromagnétique présenté à la figure (1.1). indique aussi les valeurs de l'énergie des photons.

1.2.2.1 Transitions électroniques

L'absorption et l'émission d'un rayonnement électromagnétique peuvent provoquer des transitions d'électrons les faisant passer d'un niveau d'énergie à un autre. Examinons le cas d'un atome isolé, dont le diagramme d'énergie des électrons est présenté à la figure (1.2). Un électron qui absorbe un photon d'énergie devient excité et passe d'un état d'énergie occupé, E_2 , à un état supérieur inoccupé, E_4 . L'ampleur du changement d'état d'énergie de cet électron, ΔE , est proportionnelle à la fréquence du rayonnement selon l'équation suivante [2, 3] :

$$\Delta E = h\nu \quad (1.3)$$

Il importe ici de bien comprendre plusieurs concepts fondamentaux à ce sujet. D'abord,

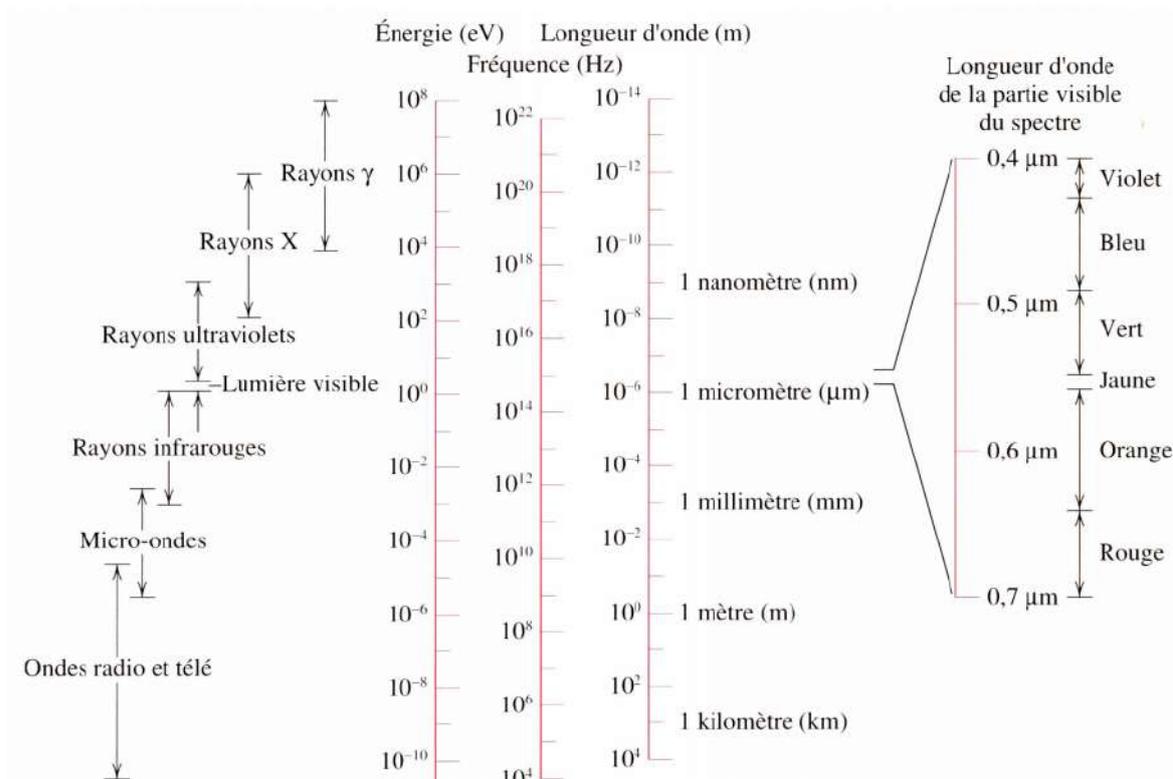


FIGURE 1.1 – Spectre du rayonnement électromagnétique indiquant notamment les plages de longueurs d’onde des différentes lumières visibles [2].

il faut savoir que les états d’énergie d’un atome ne peuvent prendre que des valeurs discrètes et que ΔE ne peut donc avoir que certaines valeurs spécifiques [2, 3]. Autre concept essentiel : un électron ne peut rester indéfiniment dans un état excité. Après un court moment, il revient à son état fondamental (état non excité) et émet lui-même un rayonnement électromagnétique. Le retour à l’état fondamental peut s’effectuer de diverses façons, qui seront décrites ultérieurement. Dans tous les cas, les phénomènes d’absorption et d’émission se caractérisent par une conservation de l’énergie. Les trois processus d’interaction entre le rayonnement et le semi-conducteur d’énergie de gap E_g (bande interdite) étant [4] :

1.2.2.2 Absorption

L’absorption du photon par un électron de la bande de valence et son passage vers la bande de conduction, entraînant l’apparition d’un trou dans la bande de valence (figure (1.3-a)); c’est un processus de génération radiative.

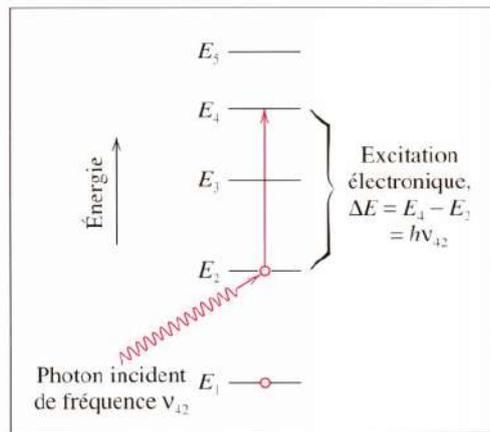


FIGURE 1.2 – Représentation schématisée de l’absorption d’un photon par un électron d’un atome isolé, qui devient excité et passe d’un état d’énergie à un autre. L’énergie du photon ($h\nu_{42}$) doit être exactement égale à la différence d’énergie entre ces deux états [3].

1.2.2.3 Émission spontanée

L’émission spontanée d’un photon par retour de l’électron excité de la bande de conduction vers la bande de valence et sa recombinaison avec le trou (figure (1.3-b)), dans le cas où l’énergie cédée par l’électron est de type radiatif ; c’est un processus de recombinaison radiative.

1.2.2.4 Émission stimulée

L’émission stimulée d’un photon avec retour de l’électron excité vers la bande de valence et sa recombinaison avec un trou (figure (1.3-c)). Le photon émis est identique, en longueur d’onde et en phase, au photon incident, il est dans le même état de polarisation. Ce dernier processus est à la base de l’effet laser.

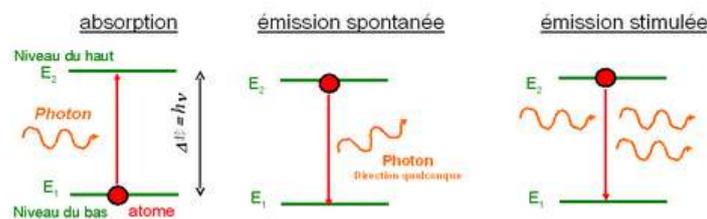


FIGURE 1.3 – Absorption (a), émission spontanée (b) et émission stimulée (c) d’un photon par un semi-conducteur.

1.2.3 Matériaux pour l'optoélectronique

1.2.3.1 Propriétés optiques des métaux

Les métaux sont constitués de bande de conduction à haute énergie partiellement remplie. La réponse optique des métaux provient principalement des électrons de conduction. Lorsque les photons sont dirigés sur des métaux, leur énergie est utilisée pour exciter des électrons dans des états inoccupés. Les métaux sont opaques parce que le rayonnement incident dont les fréquences se situent dans la partie visible du spectre excite des électrons et les fait passer à des états d'énergie inoccupés se trouvant au-delà de l'énergie de Fermi. Il s'ensuit alors que le rayonnement incident est absorbé, conformément à l'équation (1.3). Le rayonnement absorbé est émis par la surface métallique sous la forme d'une lumière visible de la même longueur d'onde que la lumière réfléchie. La réflectivité des métaux est d'environ 0,95 [2, 3].

1.2.3.2 Propriétés optiques des matériaux non métalliques

Les matériaux non métalliques sont constitués de diverses structures de bande d'énergie conduit à un certain nombre de phénomènes. Les photons peuvent donner leur énergie au matériau (absorption); les photons donnent leur énergie, mais les photons d'énergie identique sont immédiatement émis par le matériau (réflexion); les photons peuvent ne pas interagir avec la structure du matériau (transmission); ou pendant la transmission, les photons sont des changements de vitesse (réfraction) [2, 3].

1.2.3.2.1 Réfraction

Lorsque les photons lumineux sont transmis à travers un matériau, ils provoquent la polarisation des électrons et la vitesse de la lumière est réduite et le faisceau de lumière change de direction. : il s'agit du phénomène de réfraction. L'indice de réfraction n d'un matériau exprime le rapport entre sa vitesse de déplacement dans le vide, c , et sa vitesse de déplacement dans un milieu, v , soit :

$$n = \frac{c}{v} \quad (1.4)$$

La vitesse de la lumière peut être liée à ses propriétés électriques et magnétiques, une expression équivalente permet de calculer la vitesse de la lumière v dans un milieu donné :

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon\mu}} \quad (1.5)$$

Où ϵ et μ sont respectivement la permittivité et la perméabilité propres de ce milieu. À partir de l'équation (1.4), nous obtenons :

$$n = \frac{c}{v} = \frac{\sqrt{\epsilon\mu}}{\sqrt{\epsilon_0\mu_0}} = \sqrt{\epsilon_r\mu_r} \quad (1.6)$$

Où ϵ_r et μ_r représentent la constante diélectrique et la perméabilité magnétique relative, respectivement. Puisque la plupart des substances ne sont que légèrement magnétiques, $\mu_r \cong 1$ et

$$n \cong \sqrt{\epsilon_r} \quad (1.7)$$

Il existe donc, dans le cas des matériaux transparents, une relation entre l'indice de réfraction et la constante diélectrique.

1.2.3.2.2 Réflexion

La réflectivité est définie comme la fraction de la lumière réfléchie sur une interface.

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (1.8)$$

Où I_0 et I_R représentent l'intensité respective du faisceau incident et du faisceau réfléchi. Lorsque le matériau est dans un autre matériau avec indice de réfraction et la lumière est normale (ou perpendiculaire) à la surface, alors :

$$R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} \right)^2 \quad (1.9)$$

Où n_1 et n_2 sont les indices de réfraction des deux milieux.

Dans les métaux, la réflectivité est typiquement de l'ordre de 0,90-0,95, alors que pour les verres elle est proche de 0,05. La haute réflectivité des métaux est une des raisons pour lesquelles ils sont opaques. Une réflectivité élevée est souhaitée dans de nombreuses applications, y compris les miroirs, les revêtements sur les verres, etc.

1.2.3.2.3 Absorption

Lorsqu'un faisceau lumineux frappe la surface d'un matériau, une partie du faisceau incident qui n'est pas réfléchi par le matériau est absorbée ou transmise à travers le matériau. Les matériaux non métalliques sont opaques ou transparents à la lumière visible et prennent une apparence colorée lorsqu'ils sont transparents.

L'absorption d'un photon de lumière amène l'électron ainsi excité à passer de la bande de valence presque remplie à un état inoccupé de la bande de conduction, au-delà de la bande interdite. Elle donne lieu à un électron libre dans la bande de conduction et à un trou dans la bande de valence. De nouveau, l'énergie d'excitation ΔE est liée à la fréquence du photon absorbé, conformément à l'équation (1.3). L'excitation d'un électron et l'absorption qui l'accompagne ne sont possibles que si l'énergie du photon est supérieure à l'énergie de la bande interdite [2, 3], E_g , soit si

$$h\nu > E_g \quad (1.10)$$

ou, par rapport à la longueur d'onde, si

$$\frac{hc}{\lambda} > E_g \quad (1.11)$$

1.2.3.2.4 Transmission

La fraction du faisceau lumineux qui n'est pas réfléchi ou absorbée est transmise à travers le matériau. Dans le cas d'un faisceau incident d'une intensité I_0 qui frappe la surface avant d'un échantillon dont l'épaisseur est l et le coefficient d'absorption est β , l'intensité du rayonnement transmis à la surface arrière I_T , est la suivante :

$$I_T = I_0(1 - R)^2 e^{-\beta l} \quad (1.12)$$

où R représente la réflectivité. Cette équation ne s'applique que lorsque les surfaces avant et arrière se trouvent dans un même milieu.

1.2.4 Applications de l'optoélectronique en télécommunications

Les dispositifs optoélectronique sont classés en différents types tels que : les diodes électroluminescentes, les diodes laser, la fibre optique, les cellules solaires et la Photodiode

1.2.4.1 Émetteurs (les sources)

1.2.4.1.1 Généralités sur les émetteurs de lumières

Les émetteurs optiques à semi-conducteurs, utilisés dans les liaisons par fibres optiques, sont très utilisés du fait de leur : petite taille, émission à des longueurs d'onde couvrant le visible et l'infrarouge et même l'ultraviolet, bon rendement, possibilité de modulation par le courant et intégration facile. Les matériaux semi-conducteurs utilisés pour leur développement sont à gap direct, donc à transitions radiatives [5]. On distingue deux types d'émetteurs à semi-conducteurs :

1.2.4.1.2 Diode électroluminescence (DEL)

Une diode électroluminescente est une diode semi-conductrice P-N dans laquelle la recombinaison d'électrons et de trous donne un photon. Lorsque la diode est polarisée électriquement dans le sens direct, elle émet une lumière à spectre étroit incohérent. Lorsqu'une tension est appliquée aux fils de la DEL, les électrons se recombinent avec les trous dans le dispositif et libèrent de l'énergie sous la forme de photons. Cet effet est appelé comme électroluminescence. C'est la conversion de l'énergie électrique en lumière. La couleur de la lumière est déterminée par la bande interdite d'énergie du ma-

tériau. L'origine de l'émission de lumière dans la DEL est la recombinaison spontanée des paires électrons-trous, qui constituent les éléments les plus simples. Elles couvrent tous le spectre visible et peuvent être modulées par le courant jusqu'à 100 MHz. Les DEL produisent un rayonnement monochromatique incohérent de faible puissance [5].

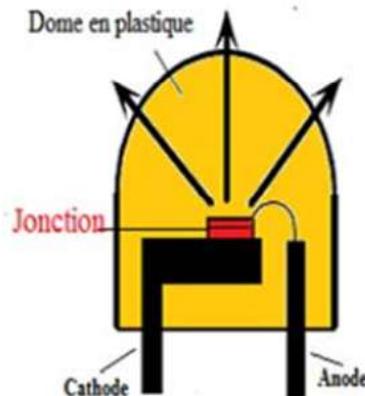


FIGURE 1.4 – Diode électroluminescente [5].

L'utilisation de DEL est avantageuse car elle consomme moins d'énergie et produit moins de chaleur. Les DEL durent plus longtemps que les lampes à incandescence. Les DEL pourraient devenir la prochaine génération d'éclairage et être utilisées partout comme dans les lampes indicatrices, les composants informatiques, les dispositifs médicaux, les montres, les tableaux de bord, les commutateurs, la communication par fibre optique, l'électronique grand public, appareils ménagers, etc.

1.2.4.1.3 Diode laser

Le laser (amplification optique par l'émission stimulée du rayonnement) est une source de lumière hautement monochromatique, cohérente et directionnelle. Il fonctionne en condition d'émission stimulée.

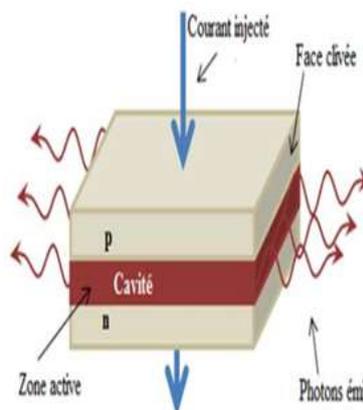


FIGURE 1.5 – Diodes laser [5].

La fonction d'une diode laser est de convertir l'énergie électrique en énergie lumineuse comme les diodes infrarouges ou les DEL. Le faisceau d'un laser typique a $4 \times 0,6$ mm s'étendant à une distance de 15 mètres. Les lasers les plus couramment utilisés sont les lasers à injection ou les lasers à semi-conducteurs. Le laser à semi-conducteur change d'autres lasers comme les lasers à solide, à liquide et à gaz. Elles sont des composants essentiels dans les transmissions par fibres optiques, et présentent un rayonnement cohérent et une bande passante de modulation de plusieurs GHz, avec une puissance optique émise pouvant atteindre quelques Watts [5].

1.2.4.2 Fibre optique

Une fibre optique est une fibre plastique et transparente faite de plastique ou de verre. Il peut fonctionner comme un conduit de lumière ou un guide d'ondes pour transmettre la lumière entre les deux extrémités de la fibre. Les fibres optiques comprennent généralement trois couches concentriques : un noyau, un revêtement et une gaine. Le noyau, une région de transmission de la lumière de la fibre, est la section centrale de la fibre, qui est faite de silice. Le revêtement est une couche protectrice autour du noyau, fabriquée en silice. Ceci crée un guide d'onde optique qui limite la lumière dans le cœur par réflexion totale à l'interface du cœur-gaine. La gaine, la couche non optique entourant la gaine, consiste typiquement en une ou plusieurs couches d'un polymère qui protège la silice des dommages physiques ou environnementaux [5].

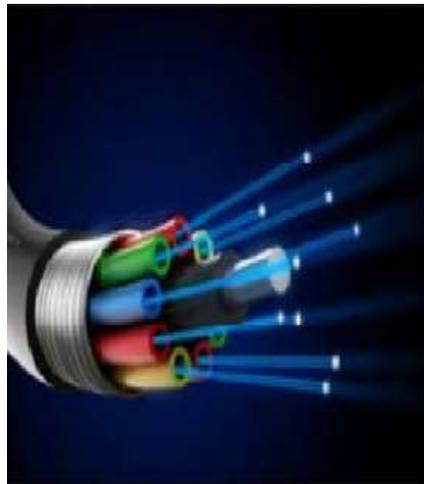


FIGURE 1.6 – Fibre optique.

Avec le câble à fibre optique, les vestes sont disponibles en différentes couleurs. Ces couleurs permettant la reconnaissance du câble à fibre optique et du type de câble auquel on a affaire. Par exemple, un câble de couleur orange indique clairement une fibre monomode, tandis qu'un câble jaune indique une fibre multimode. Dans la fibre monomode, un mode se propage et les rayons lumineux traversent le câble. Dans un câble multimode, les rayons lumineux traversent le câble selon différents modes.

Ces câbles sont utilisés dans les télécommunications, les capteurs, les lasers à fibre optique, les biomédicaments et dans de nombreuses autres industries. Les avantages de l'utilisation de câbles à fibres optiques comprennent une bande passante plus élevée, moins de dégradation du signal, une rentabilité et une flexibilité, et sont donc utilisés dans les systèmes d'imagerie médicale et mécanique.

1.2.4.3 Cellules solaires

Une cellule solaire ou photovoltaïque est un dispositif électronique qui convertit directement l'énergie du soleil en électricité. Lorsque la lumière du soleil tombe sur une cellule solaire, elle produit à la fois un courant et une tension pour produire de l'énergie électrique. La lumière du soleil, composée de photons, rayonne du soleil. Lorsque les photons frappent les atomes de silicium de la cellule solaire, ils transfèrent leur énergie pour perdre des électrons ; et puis, ces flux d'électrons à haute énergie couler vers un circuit externe [5].



FIGURE 1.7 – Cellules solaires [5].

La cellule solaire est composée de deux couches qui sont frappées ensemble. La première couche est chargée d'électrons, de sorte que ces électrons sont prêts à sauter de la première couche à la deuxième couche. La deuxième couche a des électrons enlevés et donc, il est prêt à prendre plus d'électrons. Les avantages des cellules solaires sont qu'il n'y a pas des problèmes énergétiques tels que la pollution de l'air, le réchauffement de la planète. Et elle est gratuite est modulable, et permet de répondre à tous les besoins.

Les cellules solaires sont applicables à l'électrification rurale, aux systèmes de télécommunication, aux aides à la navigation océanique, au système de production d'énergie électrique dans l'espace et aux systèmes de surveillance et de contrôle à distance.

1.2.4.4 Photodiode

Une photodiode est un capteur de lumière à semi-conducteur qui génère une tension ou un courant lorsque la lumière tombe sur la jonction. Il est constitué d'une jonction P-N active, qui fonctionne en polarisation inverse. Quand un photon avec beaucoup d'énergie frappe le semi-conducteur, une paire d'électrons ou de trous est créée. Les électrons diffusent à la jonction pour former un champ électrique [5].

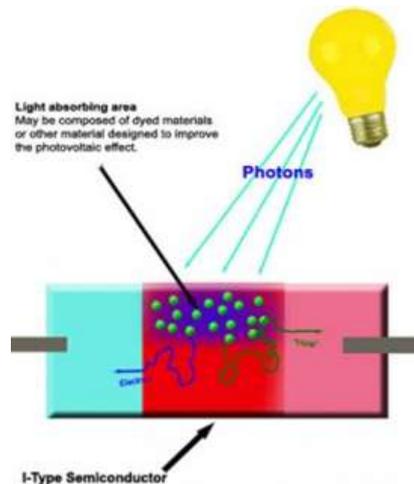


FIGURE 1.8 – Photodiode.

Ce champ électrique à travers la zone d'appauvrissement est égal à une tension négative à travers la diode sans biais. Cette méthode est également connue sous le nom d'effet photoélectrique interne. Ce dispositif peut être utilisé dans trois modes : photovoltaïque comme cellule solaire, polarisée en direct en tant que DEL et polarisée en inverse en tant que photo-détecteur. Les photodiodes sont utilisées dans de nombreux types de circuits et dans différentes applications telles que les caméras, les instruments médicaux, les équipements de sécurité, les industries, les dispositifs de communication et les équipements industriels.

1.2.5 Étude des propriétés optiques linéaires et non linéaires

Le domaine de la physique appelé optique traite l'interaction de la lumière avec la matière. Dans la nature, on observe, en général, que cette interaction ne dépend pas de l'intensité de l'illumination. Les ondes lumineuses sont alors de faible intensité et n'interagissent pas entre elles lorsqu'elles pénètrent et se propagent dans un milieu. Ceci est le domaine de l'optique dite linéaire. Lorsque la lumière devient plus intense, les propriétés optiques commencent à dépendre de l'intensité et d'autres caractéristiques de l'illumination. C'est le domaine de l'optique non linéaire noté aussi ONL [6].

Le domaine de la croissance des cristaux est maintenant reconnu comme un champ alternatif à l'électronique pour les futures technologies photoniques. Le développement

rapide des systèmes de communication à fibres optiques a inspiré les chercheurs pour la recherche de nouveaux matériaux hautement linéaire ou non linéaires capables de traiter rapidement et efficacement les signaux optiques. Avec l'introduction des lasers, le champ électrique qui peut-être généré avec un milieu est de l'ordre des champs interatomiques à l'intérieur même de ce milieu. À de tels champs élevés, la relation entre la polarisation électrique P et la force de champ E cesse d'être linéaire et de nombreux effets non linéaires intéressants viennent au premier plan. Normalement, le milieu diélectrique placé dans un champ électrique est polarisé, à condition que le milieu n'ait pas de transition à la fréquence du champ. Chaque molécule constituante agit alors comme un dipôle avec un moment dipolaire P_i . Le moment dipolaire par unité de volume P est donné par [7] :

$$P = \sum_i P_i \quad (1.13)$$

où la somme est sur les dipôles dans le volume unitaire. L'effet d'orientation du champ externe sur les dipôles moléculaires dépend non seulement des propriétés du milieu mais aussi de la force du champ. Donc l'équation (1.13) devient

$$P = \varepsilon_0 \chi E \quad (1.14)$$

où χ est la susceptibilité linéaire du matériau

E est le vecteur du champ électrique

ε_0 est la permittivité dans l'espace libre.

L'équation (1.14) est valable pour l'intensité de champ des sources conventionnelles. La quantité ' χ ' est une constante uniquement dans le sens d'être indépendant de E . Avec un rayonnement laser suffisamment intense, la relation doit être généralisée

$$P = \varepsilon_0 \left[\chi^{(1)} E^1 + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots \right] \quad (1.15)$$

où $\chi^{(1)}$ est identique à χ dans l'équation (1.14). Les coefficients $\chi^{(2)}, \chi^{(3)}, \dots$ définissent le degré de non-linéarité et sont connus comme des susceptibilités non-linéaires.

Lorsque l'intensité de champ du rayonnement utilisé est suffisamment faible, seul le premier terme de l'équation (1.15) doit être conservé et le phénomène qui montre un tel comportement correspond à l'optique linéaire. En d'autres termes, si la force du champ augmente, les termes d'ordre supérieur deviennent de plus en plus significatifs et cette caractéristique constitue la base de l'optique non linéaire. Le milieu dont la polarisation est décrite par une relation non linéaire de l'équation de type (1.15) est appelé un milieu non linéaire.

Le coefficient de $\chi^{(1)}, \chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ produit de nombreux effets optiques, qui sont énumérés dans le tableau (1.1).

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux propriétés particulières des susceptibilités linéaires du premier ordre des composés demi-

Ordre	Susceptibilité	Effets	Applications
Effet linéaire			
1	$\chi^{(1)}$	Réfraction	Fibres optiques
		Transmission	Photolithographie
		Absorption	Filtre de couleur
Effet non linéaire			
2	$\chi^{(2)}(0; \omega, -\omega)$	Rectification optique	Dispositif bistable hybride
	$\chi^{(2)}(-\omega; \omega, 0)$	Effet électro-optique (Pockels)	Modulateurs, retardateurs de phase variables
	$\chi^{(2)}(-2\omega; -\omega, \omega)$	Doublage de fréquence	Dispositif de génération d'harmonique
	$\chi^{(2)}(-\omega c; \omega a, \omega b)$	Mélange de fréquence	Amplificateurs paramétriques, convertisseurs
3	$\chi^{(3)}(-\omega; \omega, \omega, -\omega)$	effet ac électro-optique ac effet Kerr	Bistabilité optique Phase conjugaison
	$\chi^{(3)}(-3\omega; \omega; \omega, \omega)$	Triplage de fréquence	Deep UV conversion

TABLE 1.1 – Diverses fonctions de susceptibilité avec leurs applications.

Heusler qui seront détaillés dans ce chapitre et les chapitres qui suivent.

1.2.6 Propriétés optiques linéaires

Lorsqu'une onde électromagnétique vient exciter un matériau, elle induit des effets de polarisation ainsi que le déplacement des électrons de conduction. Ces processus constituent la réponse optique du matériau et peuvent être caractérisés par la fonction diélectrique qui est déterminée en adoptant l'approximation dipolaire. L'étude des propriétés optiques d'un matériau peut se réaliser en étudiant sa réponse à différentes sollicitations extérieures. Expérimentalement, lorsque l'excitation est électrique, nous parlons d'électroluminescence, lorsqu'elle est optique, nous parlons de photoluminescence et lorsqu'elle est réalisée en bombardant l'échantillon par un faisceau d'électrons nous parlons de cathodoluminescence. Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, par exemple l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux. Dans ce qui suit nous allons particulièrement s'intéresser à la réponse d'un système au rayonnement lumineux et voir les propriétés optiques qui en résultent.

1.2.6.1 Réponse linéaire au champ électrique

Les propriétés optiques dans la physique de l'état solide décrivent l'interaction des radiations électromagnétiques avec un matériau et elles induisent des effets de polarisation ainsi que le déplacement des électrons de conduction. Ces processus constituent la réponse optique du matériau et peuvent être caractérisés par la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$ qui joue un rôle important dans l'étude des propriétés optiques.

1.2.6.1.1 La fonction diélectrique complexe $\varepsilon(\omega)$

La fonction diélectrique est déterminée par les transitions électroniques entre la bande de valence et la bande de conduction. Et elle est définie comme un tenseur tridimensionnel ($\varepsilon^{\alpha\beta}(\omega) = \varepsilon_1^{\alpha\beta}(\omega) + i\varepsilon_2^{\alpha\beta}(\omega)$ où $\alpha, \beta = x, y$ ou z), pouvant être utilisé pour décrire la réponse linéaire du système aux rayonnements électromagnétiques, qui se rapporte à l'interaction des photons et des électrons. Elle est calculée en évaluant les éléments matriciels en représentation de l'impulsion. Elle met en contribution une partie réelle (la partie dispersive) et une partie imaginaire (partie absorptive). Les calculs ignorent les effets excitoniques et les champs locaux. Cette fonction est constituée de deux contributions distinctes, à savoir les transitions intra-bande et inter-bandes. La contribution des transitions intra-bande n'est importante que pour les métaux. Les transitions inter-bandes peuvent également être divisées en transitions directes et indirectes. Les transitions inter-bandes indirectes impliquant la diffusion des phonons ont été ignorées, en utilisant le formalisme de Ehrenreich et Cohen [8], sous forme de la formule suivante :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (1.16)$$

la contribution inter-bandes à la partie imaginaire des composantes du fonction diélectriques est calculée en sommant les transitions des états occupés de la bande de valence $E_v(\vec{k}_v)$ vers les états inoccupés de la bande de conduction $E_c(\vec{k}_c)$ sur la zone de Brillouin, pondérés avec les éléments de la matrice du moment dipolaire, tels que donnés par [9, 10].

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\varepsilon_0} \sum_{k,c,v} \int |\psi_k^c \langle \hat{u}r \rangle \psi_k^v|^2 \delta [E_k^c - E_k^v - E] \quad (1.17)$$

où e est la charge d'électrons, \hat{u} est le vecteur indiquant la polarisation du champ électrique incident, \vec{k} est le vecteur d'onde dans la zone irréductible, ω est la fréquence de la lumière, et ψ_k^c et ψ_k^v sont les fonctions d'onde de conduction et de bande de valence à le vecteur d'onde k , respectivement. E_i et E_f sont les énergies de liaison des états initial et final, respectivement.

Puisque la fonction diélectrique décrit la réponse causale, les parties réelles et imaginaires sont liées en utilisant la transformée de Kramers-Kronig. En outre, les autres paramètres optiques dépendant de l'énergie, tels que l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et la conductivité optique $\sigma(\omega)$, peuvent être dérivés de $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ [9, 10].

La partie réelle de la fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ peut être écrite en fonction de la partie imaginaire à l'aide de la transformation de Kramers-Kronig [11, 12]

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} M \int_0^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (1.18)$$

La connaissance des parties réelles et imaginaires du tenseur diélectrique permet de

calculer de fonctions optiques importantes. Le spectre de réflectivité est dérivé de la formule de Fresnel pour l'incidence normale en supposant une orientation de la surface du cristal parallèle à l'axe optique en utilisant la relation [13, 14]

$$R(\omega) = \left| \frac{(\varepsilon(\omega)^{1/2} - 1)}{(\varepsilon(\omega)^{1/2} + 1)} \right|^2 \quad (1.19)$$

De même, les fonctions optiques telles que l'indice de réfraction, $n(\omega)$, et le coefficient d'extinction, $k(\omega)$, sont calculés en fonction des composantes de la fonction diélectrique complexe [14] :

$$n(\omega) = \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} / \sqrt{2} \quad (1.20)$$

$$K(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (1.21)$$

Nous calculons le coefficient d'absorption, $\alpha(\omega)$ et la partie réelle de la conductivité optique, $Re[\sigma(\omega)]$, en utilisant les expressions suivantes [14] :

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\omega \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (1.22)$$

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \hat{V}_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (1.23)$$

1.3 Thermoélectricité

1.3.1 Introduction

Avec les problèmes énergétiques et les principaux défis auxquels le monde est actuellement confronté dans le domaine de l'énergie, la nécessité de moyens nouveaux et innovants et la recherche de ressources énergétiques alternatives pour conserver et recycler l'énergie est primordiale dans de nombreux esprits [15]. Le domaine de la thermoélectricité (TE) est une solution possible à une partie des besoins d'augmentation de la demande en énergie. C'est pourquoi, au cours des dix dernières années, on s'est intéressé de plus en plus aux matériaux thermoélectriques, qui ont la propriété particulière de convertir la chaleur en électricité et vice-versa, offrant ainsi une alternative pour la production d'énergie et la réfrigération.

1.3.2 Généralités sur la thermoélectricité

Un nouveau phénomène physique a mis en évidence par la découverte des trois effets thermoélectriques par Seebeck, Peltier et Thomson dans la première partie du XIX^e siècle, présent dans certain matériau, qui permet de convertir un flux de chaleur en puissance électrique et réciproquement. Les différentes avancées qui ont marqué l'histoire de la thermoélectricité peuvent être divisées en deux grandes périodes [16, 17].

La première époque, comprise entre les trois décennies de 1821 à 1851, les trois effets thermoélectriques (Seebeck, Peltier et Thomson) ont été découverts et compris du point de vue macroscopique. Les applications potentielles à la mesure de température, à la réfrigération ou encore la production d'électricité des matériaux thermoélectriques sont alors mises en évidence par les scientifiques. Ensuite, il faudra attendre la fin des années 1930 pour qu'il soit déroulé et le domaine de la thermoélectricité connaisse une période de progrès important dans la compréhension des phénomènes physique. En effet, cette période est caractérisée par la découverte et l'optimisation de nouveaux matériaux qui sont, à l'heure actuelle, toujours utilisés dans les dispositifs thermoélectriques.

Le premier des effets thermoélectriques est observé par Thomas Johann Seebeck [18] En 1821. Celui-ci remarqua qu'un circuit fermé formé de deux matériaux de nature différente faisait dévier l'aiguille d'une boussole quand l'une des jonctions est placée à une température différente. Seebeck pense à tort que cet effet est dû au champ magnétique induit par la différence de température et qu'il doit être relié au champ magnétique terrestre.

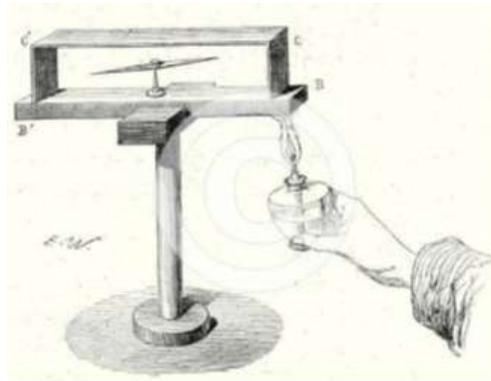


FIGURE 1.9 – Expérience originale de Thomas Johann Seebeck [18].

Quelques années après la découverte de Seebeck, en 1834, Jean Peltier [19] découvre l'effet opposé et le second effet thermoélectrique, cet effet est utilisé pour produire du froid (la réfrigération).

En 1851, William Thomson [20] (Lord Kelvin), montra l'existence d'une relation thermodynamique liant les effets Seebeck et Peltier. Ce dernier prédit même un troisième effet thermoélectrique connu sous le nom d'effet Thomson qui ne nécessite pas l'existence

de deux matériaux et d'une jonction. à savoir le dégagement ou l'absorption de chaleur dans un matériau soumis à une différence de température et parcouru par un courant électrique, effet qu'il parvient à confirmer par l'expérience quelques années plus tard.

1.3.3 Application potentielles

Les applications actuelles et potentielles des matériaux thermoélectriques tirent partie des deux aspects de l'effet Thomson : d'une part, l'établissement d'un flux de chaleur, opposé à la diffusion thermique, lorsqu'un matériau soumis à un gradient thermique est parcouru par un courant permet d'envisager des applications de réfrigération thermoélectrique (figure (1.10-a)). D'autre part, la possibilité de convertir un flux de chaleur en courant électrique permet d'envisager des applications de génération d'électricité par effet thermoélectrique (figure (1.10-b)), notamment à partir de sources de chaleur perdue comme les pots d'échappements de voiture, les cheminées d'incinérateur, les circuits de refroidissement de centrales nucléaires..etc [16].

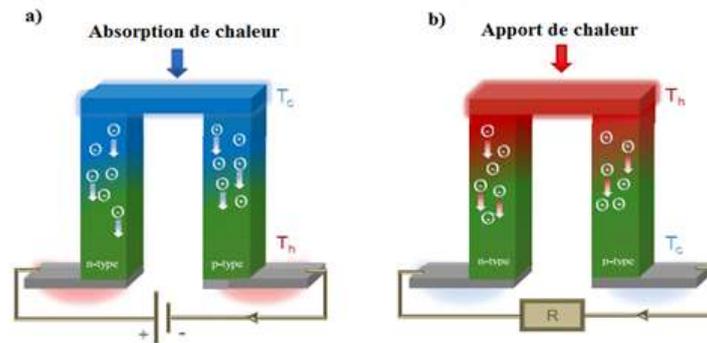


FIGURE 1.10 – Illustration schématique de a) réfrigérateur thermoélectrique(effet Peltier) et b) générateur thermoélectrique (effet Seebeck).

1.3.4 Effets thermoélectriques

1.3.4.1 Effet Seebeck

Lorsqu'on applique un gradient de température le long d'un circuit électrique constitué de conducteurs électriques dissemblables A et B. La tension générée était alors proportionnelle à la différence de température développée. Les porteurs de charges du côté chaud ayant plus d'énergie cinétique que ceux du côté froid, ont tendance à diffuser vers le côté froid et donc une différence de potentiel ΔV apparaît entre les deux extrémités proportionnelle à la différence de température (figure (1.11)). Le rapport de $\Delta V / \Delta T$ est défini comme le coefficient de Seebeck, ou thermopower, qui est défini par :

$$S_{AB} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (1.24)$$

où S_{AB} est la différence entre les coefficients Seebeck absolus des matériaux A et B défini par :

$$S_{AB} = S_A - S_B \quad (1.25)$$

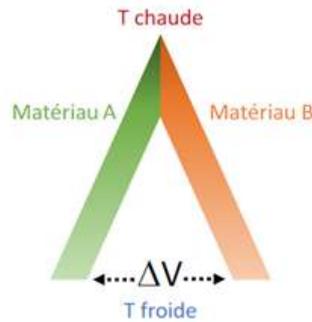


FIGURE 1.11 – Principe de l'effet Seebeck.

1.3.4.2 Effet Peltier

Peltier a montré qu'un courant électrique I appliqué à travers un thermocouple génère un petit effet de chauffage ou de refroidissement en fonction de sa direction (figure (1.12)), où le quotient de la chaleur transportée Q vers le courant externe I à travers la jonction est défini comme le coefficient de Peltier :

$$\pi_{ab} = \frac{Q}{I} \quad (1.26)$$

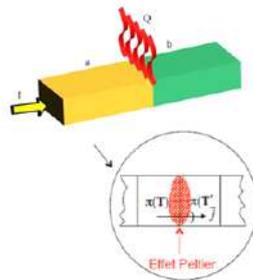


FIGURE 1.12 – Principe de l'effet Peltier.

où π_{ab} représente le coefficient Peltier relatif des matériaux a et b. Comme pour le coefficient Seebeck, le coefficient Peltier relatif est défini par la différence des coefficients absolus de deux matériaux selon :

$$\pi_{ab} = \pi_a - \pi_b \quad (1.27)$$

1.3.4.3 Effet Thomson

William Thomson a montré qu'il y a une relation entre les deux effets décrits précédemment et a établi le troisième effet thermoélectrique, maintenant connu sous le nom de l'effet Thomson. Lorsqu'un matériau soumis à un gradient de température ΔT et parcouru par un courant électrique I , échange de la chaleur (absorption ou dégagement) avec le milieu extérieur. L'effet Thomson relie cette quantité de chaleur ΔQ au courant électrique et au gradient thermique selon :

$$\Delta Q = \tau I \Delta T \quad (1.28)$$

où $\tau [V/K]$ est le coefficient Thomson.

1.3.5 Grandeurs caractéristiques d'un matériau thermoélectrique

1.3.5.1 Coefficient Seebeck

Il est défini comme étant le rapport entre le gradient de potentiel électrochimique développé entre deux bornes à différentes températures. Cette grandeur caractérise l'efficacité thermoélectrique d'un matériau. Pour son calcul on doit intervenir la masse effective des porteurs et leur concentration (électrons ou trous), la température, et la mobilité des porteurs à travers la conductivité thermique et électrique du matériau considéré. A partir de l'équation de Mott, on obtient :

$$s = \frac{dV}{dT} = \frac{8\pi^2 K_B^2}{3e\hbar^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3} \quad (1.29)$$

où m^* est la masse effective des porteurs de charge, K_B la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, e la charge élémentaire et T la température. Le coefficient Seebeck est exprimé en fonction de l'énergie moyenne des porteurs, et donc de leur masse effective et leur concentration.

1.3.5.2 Conductivité électrique

La conductivité électrique est la mesure de la quantité de courant électrique qu'un matériau peut transporter ou de sa capacité à transporter un courant. La conductivité électrique est également appelée conductance spécifique. La conductivité est une propriété intrinsèque d'un matériau, qui caractérise l'aptitude d'un matériau ou d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer librement et donc permettre le passage d'un courant électrique. Cependant, il faut prendre en compte l'influence, inverse, de la concentration des porteurs sur la conductivité électrique du matériau ou :

$$\sigma = ne\mu \quad (1.30)$$

avec :

μ : est la mobilité des porteurs, qui varie en sens inverse de leur masse effective.

n : la concentration en porteurs libres dans le matériau.

La conductivité électrique est désignée par le symbole σ et a des unités SI de siemens par mètre (S/m). Les métaux et le plasma sont des exemples de matériaux à haute conductivité électrique. L'élément qui est le meilleur conducteur électrique est l'argent (un métal). Les isolants électriques, tels que le verre et l'eau pure, ont une faible conductivité électrique. La plupart des non-métaux sur la table périodique sont de mauvais conducteurs électriques et thermiques. La conductivité des semi-conducteurs est intermédiaire entre celle d'un isolant et celle d'un conducteur.

1.3.5.3 Conductivité thermique

La conductivité thermique κ est définie comme la capacité d'un matériau à transférer de la chaleur. Elle représente l'énergie (quantité de chaleur) transférée par unité de surface et de temps sous un gradient de température de 1 Kelvin ou 1 degré Celsius par mètre. La conductivité thermique est mesurée en watts par kelvin-mètre ($W.K^{-1}.m^{-1}$). Dans les matériaux solides, la conductivité thermique est causée par deux contributions :

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_l \quad (1.31)$$

κ_e : La contribution des porteurs à la conductivité thermique, elle est directement liée à la concentration de porteurs (électrons et trous) à l'intérieur du matériau, à la température et à la mobilité des porteurs à travers son expression :

$$\kappa_e = ne\mu LT \quad (1.32)$$

Où

L : est le facteur de Lorenz, constant et égal à $2,4.10^{-8} J^2 K^{-2} C^{-2}$ pour les métaux. Cette composante est donc prédominante dans les métaux et quasiment insignifiante dans les semi-conducteurs.

κ_l : est la conductivité thermique du réseau cristallin par vibrations (phonons). Cette conductivité est généralement majoritaire dans les semi-conducteurs, tandis que la conductivité due aux porteurs est dominant dans les composés métalliques.

1.3.5.4 Facteur de mérite

Pour le dispositif thermoélectrique, l'efficacité de tous les matériaux peut être déterminée par le facteur de mérite ou (la figure de mérite) sans dimension [21] qui est caractérisée par ZT et donnée par :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (1.33)$$

Où :

T la température absolue (K).

S le pouvoir thermoélectrique ou coefficient de Seebeck (V/K).

σ la conductivité électrique ($\Omega^{-1}.m^{-1}$).

κ la conductivité thermique (W/m.K).

Une figure de mérite ZT supérieure ou égale à l'unité indique un bon dispositif thermoélectrique [22, 23], c'est-à-dire, un fort pouvoir thermoélectrique pour générer les effets attendus, une bonne conductivité électrique σ et une conductivité thermique κ la plus faible possible. Ces deux valeurs varient en général dans le même sens, car dans les matériaux conducteurs, les porteurs de charge (électrons ou trous) assurent la plus grande partie de la conduction de la chaleur. Le coefficient Seebeck doit être élevé (influence au carré), la résistivité électrique et la conductivité thermique doivent être faibles. Malheureusement ces deux caractéristiques sont fortement corrélées et les bons conducteurs thermiques sont également les bons conducteurs électriques. La Figure (1.13) donne un aperçu de l'évolution des caractéristiques physiques en fonction de la concentration de charges.

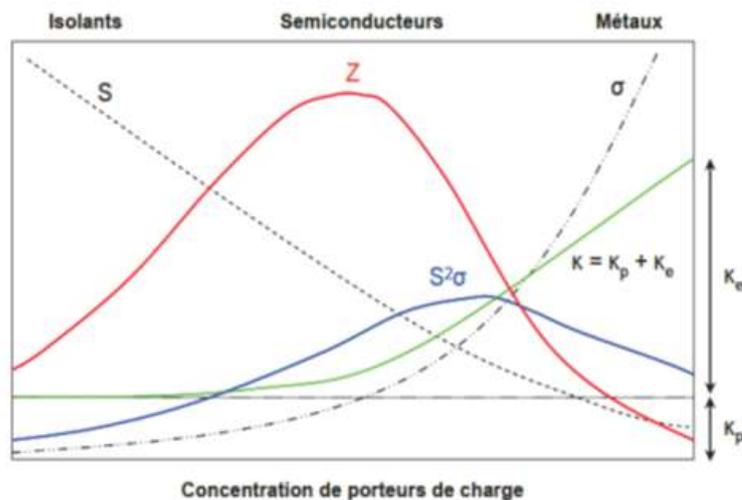


FIGURE 1.13 – Conductivité électrique σ , coefficient Seebeck S , conductivité thermique κ , facteur de puissance $S^2\sigma$ et facteur de mérite ZT en fonction de la concentration des porteurs de charge [24].

Le tableau (1.2) indique les valeurs typiques des grandeurs thermoélectriques pour les trois catégories de matériaux : isolants, semiconducteurs et métaux.

Grandeur	Isolants	Semiconducteurs	Métaux
S ($\mu\text{V}/\text{K}$)	~ 1000	~ 200	~ 5
σ ($1/\Omega \text{ m}$)	$\sim 10^{-10}$	$\sim 10^5$	$\sim 10^8$
κ (W/mK)	0,1 - 1	1-100	10-1000
Z ($1/\text{K}$)	$10^{-16} - 10^{-15}$	$\sim 10^{-5} - \sim 10^{-3}$	$\sim 10^{-6} - \sim 10^{-4}$

TABLE 1.2 – Valeurs des grandeurs thermoélectriques, à la température ambiante pour : isolants, semiconducteurs et métaux [25].

1.3.6 Formalisme théorique et résolution

1.3.6.1 La théorie semi-classique de transport

La théorie semi-classique de transport est basée sur la solution directe ou approximative de l'équation de transport de Boltzmann qui peut être appliquée à un grand nombre de types de particules, comme les électrons, les ions, les phonons, etc... qui interagissent les uns avec les autres par des forces à courte portée et qui suivent une certaine distribution statistique. Malgré cela, ce traitement semi-classique est conservé pour deux raisons : on souhaite comprendre toute l'information que l'on peut tirer d'une approche classique du transport électronique et présenter une méthode générale qui peut être adaptée à d'autres types de problèmes pour lesquels les effets quantiques ne sont pas prépondérants.

1.3.6.1.1 Équation de Transport de Boltzmann

L'équation de transport de Boltzmann [26, 27] est basée sur la fonction de distribution $f(\vec{r}, \vec{p}, t)$ qui représente à l'instant t la probabilité de présence d'un électron aux points \vec{r} de l'espace réciproque et \vec{p} de l'espace réel.

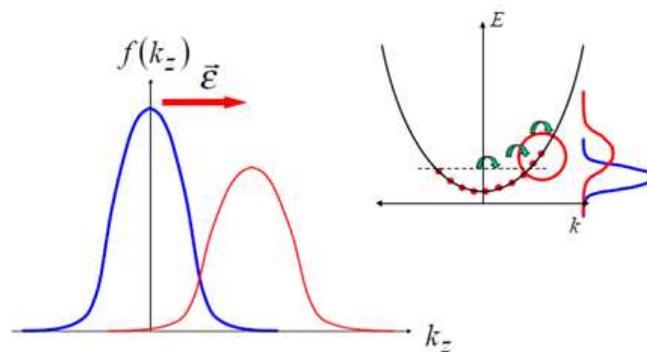


FIGURE 1.14 – Phénomène de transport de Boltzmann.

Cette fonction est donnée par la fonction de Fermi où les électrons sont dans leurs états d'équilibre. Elle est explicitement dépendante de la bande n et du vecteur d'onde k

qui sont les nombres quantiques des états électroniques. Dans les états hors équilibre, la fonction de distribution peut dépendre des coordonnées spatiales r et le temps t , et sera caractérisée par $f_n(r, k, t)$.

Cette distribution est la probabilité de trouver une particule avec un moment donné dans une position spécifique à un certain moment.

Donc :

$$\int f(r, p, t) dr^3 dp^3 / (2\pi\hbar)^3 = N \quad (1.34)$$

où N est le nombre de particules dans le système.

La fonction de distribution f nécessite un traitement semi-classique, car nous devons spécifier l'impulsion et la position des particules individuelles. L'équation qui décrit le changement de la fonction de distribution avec le temps est la contrepartie de l'équation de Schrödinger qui spécifie le changement de la fonction d'onde avec le temps [28] L'évolution dans le temps de la probabilité de trouver une particule avec un moment p et une position r obéit à l'équation de transport Boltzmann. Supposons que la particule se déplace avec une trajectoire bidimensionnelle $T[x(t); P_X(t)]$.

Maintenant, en l'absence de diffusion, la probabilité de trouver la particule dans une telle trajectoire est donnée par $f_0(x, p_x, t)$ et cette probabilité reste constante avec le temps. Si nous suivons l'état occupé à travers la trajectoire caractéristique de la particule, cet état reste occupé dans le temps. Nous devrions obtenir le même résultat si nous suivons un état inoccupé, où f reste zéro avec le temps. Avec cela, nous obtenons l'équation de transport :

$$\frac{df}{dt} = 0 \quad (1.35)$$

En d'autres termes, la probabilité de trouver une particule dans un état avec la position $r + \Delta r$ et avec l'impulsion $p + \Delta p$ à l'instant $t + \Delta t$ est égale à la probabilité de trouver la même particule dans l'état $f(r, p, t)$:

$$f(r, p, t) = f(r + \Delta r, p + \Delta p, t + \Delta t) \quad (1.36)$$

Les équations (1.35) et (1.36) négligent la possibilité de dispersion. Si les particules interagissent et que les événements de dispersion se produisent, nous pouvons écrire en six dimensions (trois spatiales et trois d'impulsion) que :

$$\frac{df}{dt} + \frac{df}{dr} \frac{dr}{dt} + \frac{df}{dp} \frac{dp}{dt} = \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll} \quad (1.37)$$

où le terme à droite est l'évolution de la fonction de distribution en raison de collisions.

Avec l'utilisation d'équations semi-classiques :

$$\frac{dr}{dt} = v \quad (1.38)$$

$$\frac{dp}{dt} = F \quad (1.39)$$

on peut avoir :

$$\frac{df}{dt} = -\frac{df}{dr} \cdot v - \frac{df}{dp} \cdot F + \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll} \quad (1.40)$$

Selon l'équation (1.40), il y a trois contributions principales au changement de la fonction de distribution de transport avec le temps. Le premier terme du côté droit fait référence aux électrons sortant de cette région spécifique dans l'espace avec une vitesse caractéristique égale à v . Si la fonction de distribution varie dans l'espace, le nombre de particules entrant dans la région dans l'espace sera différent de celui des particules quittant cette région. Le second terme vient du fait que les particules se déplacent dans des états d'impulsion différents similaire au premier terme, si la fonction de distribution varie avec l'impulsion, le nombre de particules transférées dans cette région d'impulsion spécifique sera différent de les particules qui quittent cette région. Enfin, le dernier terme inclut la probabilité que les électrons se dispersent plus rapidement dehors qu'ils ne se dispersent dedans. Le terme de collision rend l'équation de transport de Boltzmann difficile à résoudre. D'autre part, pour obtenir une solution analytique de l'équation de transport de Boltzmann, il est nécessaire de simplifier considérablement le terme de collision [28].

1.3.6.1.2 Approximation de temps de relaxation

La solution stationnaire sous un gradient de température et un champ électrique appliqué de l'équation de Boltzmann [26, 27, 29] est représentée par une distribution qui est la fonction de Fermi Dirac :

$$f(\vec{r}, \vec{p}, t) \rightarrow f_0(\vec{r}, \varepsilon_p) = \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon_p - \mu(\vec{r})}{k_B T(\vec{r})}}} \quad (1.41)$$

avec :

μ : est le potentiel chimique.

τ : est le temps de relaxation.

Le moyen le plus simple de décrire cette relaxation est de supposer que le nombre de particules dans chaque élément de volume, $f d\Omega$ relaxe vers $f_0 d\Omega$ selon un processus de Poisson de paramètre $\tau(\vec{r}, \vec{p})$ on a alors :

$$(f(t + dt) - f_0) = (f(t) - f_0) \left(1 - \frac{dt}{\tau(\vec{r}, \vec{p})} \right) \quad (1.42)$$

$\frac{dt}{\tau(\vec{r}, \vec{p})}$ représente la probabilité qu'un électron subisse une collision pendant dt .

A partir de l'équation (1.42) on a :

$$df = -\frac{f - f_0}{\tau(\vec{r}, \vec{p})} dt \quad (1.43)$$

d'où :

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll} = -\frac{f - f_0}{\tau(\vec{r}, \vec{p})} \quad (1.44)$$

L'approximation du temps de relaxation n'est justifiée que lorsque la diffusion est homogène. Si la fonction de distribution est inhomogène différente densité électronique en différents points, la fonction de distribution d'équilibre doit être écrite en termes de densité locale, sinon nous introduirons des événements de diffusion que de transférer instantanément des électrons d'une position à une autre. Néanmoins, l'approximation du temps de relaxation conduit à une bonne description de nombreux propriétés. Par la combinaison des équations (1.40) et (1.44), on obtient l'équation de transport de Boltzmann avec le terme de collision dans l'approximation du temps de relaxation.

$$\frac{df}{dt} = -\frac{df}{dr} \cdot v - \frac{df}{dp} \cdot F - \frac{f - f_0}{\tau} \quad (1.45)$$

Maintenant, si nous prenons l'équation (1.45) et nous supposons que $\frac{\partial f}{\partial r} = 0$ et dans l'absence du champ ($F = 0$) on obtient :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial f}{\tau} \quad (1.46)$$

avec $\partial f = f - f_0$. La solution de l'équation est :

$$\delta f(t) = \delta f(0) e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1.47)$$

Cette équation signifie que, si le système est hors d'équilibre, il va décroître exponentiellement avec un seul temps τ . C'est une hypothèse très raisonnable et cela fonctionne pour de nombreux systèmes.

Enfin l'équation (1.45) peut être réécrite en terme de f_0 et $(f - f_0)$:

$$\frac{\partial f_0}{\partial t} + \frac{\partial (f - f_0)}{\partial t} + \frac{\partial f_0}{\partial r} \cdot v + \frac{\partial (f - f_0)}{\partial r} \cdot v + \frac{\partial f_0}{\partial p} \cdot F + \frac{\partial (f - f_0)}{\partial p} \cdot F = \frac{(f - f_0)}{\tau} \quad (1.48)$$

Pour linéariser cette équation, d'autres approximations sont nécessaires :

1. $|f - f_0| \ll f_0$
2. le gradient de $f - f_0$ est beaucoup plus petit que le gradient de f_0 .
3. les changements dans les champs externes se produisent beaucoup plus lentement que τ .

Avec ces considérations, de nombreux termes de l'équation (1.48) disparaissent et l'équa-

tion de transport de Boltzmann linéarisée est :

$$f = f_0 + \tau \left(v \cdot \frac{\partial f_0}{\partial r} + \frac{\partial f_0}{\partial P} \cdot F \right) \quad (1.49)$$

Avant de passer aux coefficients de transport nous rappelons la relation entre : le courant électrique J , le champ électrique E et le gradient de température T , qui est donnée par :

$$J = \sigma E + S\sigma \Delta T \quad (1.50)$$

où σ est la conductivité électrique et S est le coefficient Seebeck, pour le modèle de transport microscopique, en général, le courant électrique des porteurs est défini par :

$$J = e \sum_K f_K v_K \quad (1.51)$$

où e est la charge des porteurs (électrons, trous) et v_K est la vitesse de groupe qui est donné par :

$$v_K = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon}{\partial K} \quad (1.52)$$

La population des états K est donnée par la solution de l'équation de transport de Boltzmann. Le changement dans la population dépend de la diffusion, le champ électrique (E) et le champ magnétique (B) :

$$\frac{df_K}{dt} = -v_K \cdot \frac{\partial f_K}{\partial r} - \frac{e}{\hbar} \left(E + \frac{1}{c} v_K \times B \right) \cdot \frac{\partial f_K}{\partial K} + \left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll} \quad (1.53)$$

1.3.7 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté une petite introduction sur l'optoélectronique et la thermoélectricité. L'optoélectronique se base sur l'interaction rayonnement-matière. L'interaction des photons avec la structure électronique ou cristalline d'un matériau conduit à un certain nombre de phénomènes. En outre, nous avons exposé les principes de fonctionnement des sources et des détecteurs, et quelques notions générales sur les effets et les applications des dispositifs optoélectroniques. De plus, nous avons abordé brièvement au cours de ce chapitre différentes approches rapportées dans la littérature portant sur les phénomènes de l'optique linéaire et non linéaire en introduisant la notion de polarisation et de susceptibilité, et les différents types d'interaction linéaire et non linéaire. Cela nous a ramené à l'étude d'optique linéaire du matériau.

Après avoir fourni un aperçu historique de la thermoélectricité, nous avons introduit quelques notions générales sur les effets thermoélectriques (Seebeck, Peltier, Thomson), ainsi que les grandeurs physiques principales intervenant (le coefficient Seebeck, la conductivité électronique, la conductivité thermique et le facteur de mérite.). Ce chapitre permet également de comprendre les notions fondamentales de la théorie semi-classique de transport.

Bibliographie

- [1] A. K. Walton and T. S. Moss, "Determination of refractive index and correction to effective electron mass in pbte and pbse," *Proceedings of the Physical Society*, vol. 81, no. 3, p. 509, 1963.
- [2] "Optical properties," https://nptel.ac.in/courses/112108150/pdf/PPTs/MTS_17_m.pdf.
- [3] D. nadheer J.mohammed, "optical properties," https://uomustansiriyah.edu.iq/media/lectures/6/6_2018_05_19!02_26_44_AM.pdf.
- [4] B. Ouafa, *les semi-conducteurs binaires utilisés dans les composants optoélectronique*. PhD thesis, Université Kasdi Merbah Ouargla UKMO, 2014.
- [5] T. Agarwal, "Types of optoelectronics devices with applications," <https://www.elprocus.com/optoelectronics-devices-with-their-applications/>.
- [6] T. OUAHRANI, *CALCUL DES PROPRIETES STRUCTURALES, THERMIQUES ET OPTIQUES DES COMPOSES CHALCOPYRITES PAR LA METHODE FP-LAPW*. PhD thesis, Université Tlemcen, 2011.
- [7] D. S. Chemla, *Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals*. Elsevier, 2012.
- [8] H. Ehrenreich and M. H. Cohen, "Self-consistent field approach to the many-electron problem," *Phys. Rev.*, vol. 115, pp. 786–790, Aug 1959.
- [9] C. M. I. Okoye, "Theoretical study of the electronic structure, chemical bonding and optical properties of knbo 3 in the paraelectric cubic phase," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 15, no. 35, p. 5945, 2003.
- [10] J. O. Claudia Ambrosch-Draxl, "Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method," *Computer Physics Communications*, vol. 175, no. 1, pp. 1 – 14, 2006.
- [11] J. D, S. C. L, C. L. C, and C. K. H, "Effect of chemical doping of boron and nitrogen on the electronic, optical, and electrochemical properties of carbon nanotubes," *Progress in Materials Science*, vol. 58, no. 5, pp. 565 – 635, 2013.
- [12] Y. M. N, C. B, and W. M. Hao G, Guo J Wang H, "Comparison of optical properties between wurtzite and zinc-blende ga_{0.75}al_{0.25}n," *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, vol. 125, no. 1, pp. 424 – 427, 2014.
- [13] M. Fox, "Optical properties of solids," *American Journal of Physics*, vol. 70, no. 12, pp. 1269–1270, 2002.
- [14] A. Delin, O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, M. S. S. Brooks, T. Gasche, S. Auluck, and J. M. Wills, "Optical properties of the group-ivb refractory metal compounds," *Phys. Rev. B*, vol. 54, pp. 1673–1681, Jul 1996.

- [15] B. Edwards, "Comparison of thermoelectric properties of arc-melted and hot-pressed half-heuslers," Master's thesis, Clemson University, 2007.
- [16] B. D, *Etude de skutterudites de terres-rares (R) et de métaux d (M) du type Rm4Sb12 : de nouveaux matériaux thermoélectriques pour la génération d'électricité*. PhD thesis, Université Paris XII Val de Marne, 2004.
- [17] B. C, *Matériaux céramiques thermoélectriques pour la production d'électricité propre*. PhD thesis, Université Paris Sud-Paris XI, 2013.
- [18] S. T, "The magnetic polarization of metals and ores produced by temperature difference," *Proceedings of Prussian Academy of Sciences*, pp. 265–273, 1822.
- [19] P. J. C, "Nouvelles expériences sur la calorité des courants électrique," *Ann. Chim. Phys*, vol. 56, pp. 371–386, 1834.
- [20] T. William, "4 on a mechanical theory of thermo-electric currents," *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*, vol. 3, pp. 91–98, 1857.
- [21] L. Joo-Hyoung, W. Junqiao, and G. J. C, "Enhancing the thermoelectric power factor with highly mismatched isoelectronic doping," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, p. 016602, Jan 2010.
- [22] L. Y. Ming, C. S. B, R. O, Y. J. Y, and D. M. S, "Transport properties of bi1-xsbx alloy nanowires synthesized by pressure injection," *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 5, pp. 677–679, 2001.
- [23] T. Takeuchi, "Conditions of electronic structure to obtain large dimensionless figure of merit for developing practical thermoelectric materials," *MATERIALS TRANSACTIONS*, vol. 50, no. 10, pp. 2359–2365, 2009.
- [24] G. J. SNYDER and E. S. TOBERER, *Complex thermoelectric materials*, pp. 101–110.
- [25] J.-P. Fleurial, "Design and discovery of highly efficient thermoelectric materials," 1998.
- [26] G. Henryk, "Integration of the boltzmann equation in the relaxation time approximation," *Journal of Statistical Physics*, vol. 29, no. 10, pp. 617–622, 1982.
- [27] Z. J. M, "Electrons & phonons oxford," *London (i960). a rZ*, vol. 1, 2001.
- [28] *Solid state theory*. Courier Corporation, 1980.
- [29] J. Sharp, Jeffrey Goldsmid, *Thermoelectrics : basic principles and new materials developments*, vol. 45. Springer Science & Business Media, 2013.

CHAPITRE 2

CADRE THÉORIQUE SUR LES MÉTHODES DE CALCUL

2.1 Introduction

L'étude au niveau quantique des propriétés électroniques, magnétiques, optique et autres d'un cristal périodique est l'un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide. Actuellement, de nombreux schémas théoriques ont été proposés pour interpréter les mesures expérimentales, prédire les nouveaux effets et concevoir de nouveaux matériaux à partir du premier principe (*ab initio*). Un calcul est dit *ab initio* s'il part des équations de base du mouvement (équation de Schrödinger ou de Dirac) sans utiliser des paramètres empiriques.

Avec les performances très avancées des technologies de calcul d'aujourd'hui, nous sommes en mesure de calculer diverses propriétés de matériaux à partir de premier principe, c'est-à-dire, basé sur la physique fondamentale au niveau atomique sans recourir à tous les paramètres libres. Cet objectif ambitieux n'a pu être atteint sans l'aide de la théorie fonctionnelle de densité (DFT) [1, 2], le principe de ce dernier consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono-corps.

D'un point de vue chronologique, les premiers à avoir exprimé l'énergie en fonction de la densité furent L. H. Thomas (1927) [3], E. Fermi (1927) [4] et P. A. Dirac (1930) [5] qui ont fondé leurs théories sur le modèle du gaz d'électrons non interagissant. Mais, c'était qu'au milieu des années 60, que la théorie de la fonctionnelle de la densité a été introduite dans deux articles fondateurs Hohenberg-Kohn(1964) [6] et Kohn-Sham(1965) [7] qui permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT. Et en particulier avec l'apparition de l'B3LYP fonctionnelle dans les années 1990, que l'application généralisée de la (DF) formalisme en chimie et en science des matériaux est devenu une réalité et la demande sur cette théorie a augmenté de manière impressionnante [8].

Dans ce chapitre, une introduction aux calculs ab initio et les concepts de base qui s'y rattachent seront donnés. Le reste du chapitre est consacré à l'achèvement du approximations et les méthodes utilisés pour simplifier la complexité des équations de la DFT.

L'étude des propriétés macroscopiques (mécaniques, électriques, optiques et thermiques) des solides à partir du comportement microscopique des atomes et des électrons représente le sujet important de la physique du solide. Un solide quelconque peut être considéré comme une collection d'un grand nombre M de noyaux atomiques et N électrons de masse m_e . Dans une telle image, chaque électron a son propre orbital ou fonction d'onde. Généralement, les orbitales de différents électrons dans les molécules se chevauchent fortement. Les électrons interagissent les uns avec les autres par la force de répulsion de Coulomb et avec les noyaux fixes par la force d'attraction de Coulomb. La description de la structure électronique d'un solide est donc un problème de la mécanique quantique. L'étude d'un tel problème dit à plusieurs corps (many-body problem) est une tâche souvent trop compliquée. La DFT permet de découper ce problème en N équation à un seul corps, ce qui rend le problème soluble comme nous le verrons dans ce qui suit.

2.2 Equation de Schrödinger d'un solide cristallin

Les propriétés physiques d'un système solide, décrit par l'image d'électrons légers en mouvement autour de noyaux lourds, dépendent du comportement de sa structure électronique. La mécanique quantique fournit le cadre idéal à cette étude. D'un point de vue microscopique l'équation fondamentale à résoudre pour décrire la structure électronique d'un système à M noyaux et N électrons de spin σ_i est l'équation établie par Erwin Schrödinger en 1925 [9], appelée depuis équation de Schrödinger, et qui s'écrit :

$$H\psi(r, R, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(r, R, t) \quad (2.1)$$

Où H représente l'opérateur Hamiltonien du système et $\psi(r, R, t)$ est la fonction d'onde des coordonnées nucléaires $R = (R_I; I = 1, \dots, M)$ et des coordonnées électroniques $r = (r_i, \sigma_i; i = 1, \dots, N)$, aussi appelée l'état quantique du système. Pour un système non relativiste, indépendant du temps, on peut ramener l'équation de Schrödinger à un problème aux valeurs propres :

$$H\psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (2.2)$$

Où E représente l'énergie totale du système. La forme exacte de l'opérateur hamiltonien H associée à un système à M noyaux de charge Ze et de N électrons se compose d'une somme de cinq termes : les énergies cinétiques des noyaux et des électrons T_n et T_e , respectivement. Les trois autres termes représentent les différents potentiels d'interaction noyau-électron $V_{(n-e)}$, électron-électron $V_{(e-e)}$ et noyau-noyau $V_{(n-n)}$, et. L'hamiltonien

s'écrit alors :

$$H = T_n + T_e + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (2.3)$$

Tel que :

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 ; T_n = -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2$$

$$V_{n-e} = -\sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{r'_{iI}} , V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} , V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{R_{IJ}} \quad (2.4)$$

Où : ∇_i^2 est le laplacien : $\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

$r'_{iI} = |\vec{r}_i - \vec{R}_I|$; $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ et $R_{IJ} = |\vec{R}_I - \vec{R}_J|$ où \vec{r} et \vec{R} désignent les positions des électrons et des noyaux respectivement.

$\hbar = h/2\pi$, où h est la constante de planck, m_e la masse de l'électron et Z_J sa charge, M_I la masse du noyau et Z_I sa charge.

Malheureusement, pour un système possédant N atomes et M électrons, le degré de complexité augmente, il est donc impossible de résoudre cette équation sans introduire quelques approximations. Dans la suite du chapitre nous présentons différentes approches conduisant à la résolution de l'équation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

En principe, la résolution de l'équation de Schrödinger (2.2) avec l'hamiltonien (2.3) donne les valeurs propres de l'énergie et les états propres correspondants, et ainsi permettrait de prédire toutes les propriétés du système tel que : sa structure, son comportement thermodynamique, ses propriétés de transport électrique ou thermique et les propriétés optiques..etc. La solution complète d'un tel problème, connu sous le nom de "problème à N corps", avec un tel hamiltonien s'annonce une tâche difficile est de toute évidence inaccessible. L'introduction d'approximations est nécessaire. Cependant, il est possible de reformuler le problème (2.2) en employant des approximations basées sur des considérations physiques.

2.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Dans un solide, les noyaux sont en général 10^4 à 10^5 fois plus lourds que les électrons [10]. De ce fait, le mouvement électronique ($\approx 10^6 m/s$) est considérablement plus rapide que le mouvement nucléaire ($\approx 10^3 m/s$). Avec cette approximation, dite adiabatique¹ ou de Born-Oppenheimer [11], on peut considérer que les électrons dans un solide se déplacent dans un champ de noyaux fixes et le terme énergie cinétique des noyaux peut être négligé ($T_n = 0$). Dans ce cas le potentiel d'interaction noyau-noyau $V_{(n-n)}$ donne une contribution constante que l'on peut aussi omettre. L'expression de la fonction d'onde

1. Le traitement adiabatique consiste à négliger les termes couplés ($i \neq j$) non adiabatiques (interaction électron-phonon) qui proviennent de l'opérateur cinétique des noyaux agissant sur la fonction d'onde électronique.

globale du système ψ est alors simplifiée et s'exprime comme le produit d'une fonction d'onde décrivant les électrons ψ_e et d'une fonction d'onde décrivant les noyaux ψ_N , soit : $\psi = \psi_e \cdot \psi_N$. En conséquence, l'équation (2.3) se réécrit sous la forme plus réduite :

$$H_e = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{r_{iI}} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

Les deux premiers termes font intervenir les coordonnées spatiales d'un seul électron i , le troisième terme fait intervenir les coordonnées de deux électrons i et j . Avec l'hamiltonien (2.5) l'équation à résoudre s'écrit :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (2.6)$$

La solution de l'équation de Schrödinger (2.6) représente la fonction d'onde $\psi_e(r, R)$ décrivant le mouvement des électrons dans le champ des noyaux fixes. La valeur propre du Hamiltonien H_e est l'énergie électronique, elle dépend paramétriquement des coordonnées des noyaux $E_e = E_e(R)$. L'énergie totale pour les noyaux fixes est ainsi donnée par :

$$E_{tot} = E_e + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{R_{IJ}} \quad (2.7)$$

L'hypothèse de l'équilibre électronique instantané pour chaque configuration nucléaire implique que la fonction d'onde électronique est une solution de l'équation Schrödinger.

2.4 Approximation de Hartree et correction de Hartree-Fock

Le résultat de l'approximation de Born-Oppenheimer est un système traité la partie électronique seulement, c'est-à-dire à cause du terme d'interaction électron-électron nous sommes devant un problème à plusieurs corps. Elle ne peut pas être résolue exactement sauf pour un seul électron.

En 1927, Hartree proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'ondes et les énergies approchées d'ions et d'atomes. Selon Hartree, les variables électroniques peuvent être séparées en effectuant une autre approximation, dite de champ moyen, qui consiste à traiter l'interaction électron-électron de façon moyenne, dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons. Hartree exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions spin-orbitales mono-électroniques appelée produit de Hartree (Hartree Product (HP)) qui s'écrit :

$$\psi_e(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_i^N \psi_i(r_i) \quad (2.8)$$

L'Hamiltonien (2.5) devient séparable et s'écrit comme une somme de termes identiques

d'hamiltonien mono-électronique H_i qui contient les coordonnées et l'énergie d'un électron :

$$H_e = \sum H_i \quad (2.9)$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree s'écrivent :

$$H_i \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.10)$$

Avec :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff} \quad (2.11)$$

Le terme V_{eff} correspond à l'énergie potentielle que subit l'électron, il doit tenir en compte de l'interaction électron-noyau V_{n-e} et du potentiel moyen $V_H(r)$ produit par les autres électrons, appelé potentiel de Hartree. le potentiel de Hartree est exprimé par la relation :

$$V_H(r) = -e \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' \quad (2.12)$$

Le potentiel effectif V_{eff} s'exprime comme la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff} = V_{n-e}(r) + V_H(r) \quad (2.13)$$

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est non complètement décrit. Pour résoudre l'équation mono-électronique (2.10) [12], Vladimir Fock a construit une fonction d'onde à plusieurs électrons en introduisant le principe d'anti-symétrie de la fonction d'onde (2.8) dans la méthode de Hartree. Le principe d'exclusion de Pauli est respecté en remplaçant la fonction d'onde total par le déterminant de Slater [13] :

$$\psi_e(r_1\sigma_1, r_2\sigma_1, \dots, r_N\sigma_1) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1\sigma_1) & \psi_1(r_2\sigma_2) \cdots & \psi_1(r_N\sigma_N) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(r_1\sigma_1) & \psi_N(r_2\sigma_2) \cdots & \psi_N(r_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (2.14)$$

Où r et σ sont les variables d'espace et de spin respectivement. Cette écriture permet à la fonction d'onde du système de satisfaire la condition d'antisymétrie lors de l'échange de deux fermions et par suite au principe de Pauli. En effet, le déterminant (2.14) change de signe lors de la permutation de deux quelconques de ses colonnes ou lignes. Il est également nul si deux lignes ou colonnes sont identiques, donc physiquement si deux fermions sont dans le même état, conformément au principe de Pauli. L'équation (2.14) vérifie l'égalité :

$$\psi_e(r_1, \dots, r_i, r_j, \dots, r_N) = -\psi_e(r_1, \dots, r_j, r_i, \dots, r_N) \quad (2.15)$$

Le principe variationnel permet de calculer cette fonction en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes mono-électroniques ψ_i . On se ramène ainsi à une nouvelle équation d'onde qui prend en compte du terme d'échange V_{HF} . Ces équations appelées équations de Hartree-Fock (HF) s'écrivent :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{eff} + V_{HF} \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (2.16)$$

Avec :

$$V_{HF} = - \sum_j \left[\delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \frac{d^3}{|r-r'|} \psi_j^*(r') \psi_i(r) \right] \quad (2.17)$$

L'équation de (HF) (2.16) permet d'introduire des effets de nature quantique (terme V_{HF}) appelé terme d'échange ou chaque électron à tendance à s'entourer d'un trou d'électrons et cette répulsion diminue l'énergie du système. La différence entre l'énergie de l'état fondamental du système déterminée à partir (2.10) et celle déterminée à partir de (2.16) est l'énergie d'échange [14].

2.5 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La DFT (Density Functional Theory) a été introduit par Thomas [3] et Fermi [4]. Ces derniers ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. En 1951, J. C. Slater [15] a appliqué la même idée de base dans le développement de la méthode de Hartree-Fock-Slater, initialement vue comme une méthode approximative de la théorie de Hartree-Fock, de nos jours elle est considérée comme le prédécesseur de la théorie de la DFT [8].

Le concept fondamental de la fonctionnelle de la densité est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité $\rho(\vec{r})$, qui est la probabilité de trouver un électron quelconque des N électrons dans le volume $\dots d\vec{r}$, est une observable qui peut être mesurée expérimentalement, par exemple par la diffraction des rayons X [16]. $\rho(\vec{r})$ est définie comme l'intégral sur les coordonnées de spin $\vec{\sigma}$ de tous les électrons et sur l'ensemble des variables d'espaces \vec{r} :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N} \int |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (2.18)$$

$\rho(\vec{r})$ est une fonction positive de seulement trois variables d'espace qui disparaît à l'infini et qui s'intègre au nombre total d'électrons :

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (2.19)$$

2.5.1 Théorème de Hohenberg-Kohn

En 1964, Hohenberg et Kohn [6] publièrent un article qui donne pour la première fois les fondements de la DFT et qui s'applique à tout système de particules interagissant mutuellement qui évoluent dans un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ décrit par l'hamiltonien :

$$H = T_e + V_{ext} + V_{e-e} \quad (2.20)$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i v_{ext}(\vec{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_{ij}|}$$

La forme de l'hamiltonien (2.20) est particulièrement justifiée pour la description des systèmes électroniques dans un solide, où le premier et le dernier terme représentent l'énergie cinétique des électrons T_e et l'interaction électron-électron V_{e-e} , respectivement, et le terme du potentiel V_{ext} contient l'interaction attractive des électrons avec le fond nucléaire. Le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn qui sont :

Le premier théorème Hohenberg et Kohn ont montrés qu'il existe une correspondance biunivoque entre le potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ et la densité électronique $\rho(r)$. En conséquence, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental ρ_0 , dans la base des fonctions d'ondes $\psi(\vec{r})$, la densité de charge $\rho(\vec{r})$ est développée sous la forme :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N} \int |\psi(\vec{r}, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (2.21)$$

L'énergie $E = \langle \psi[\rho] | \hat{H} | \psi[\rho] \rangle$, en particulier, est donc une fonctionnelle de la densité :

$$E = E[\rho] = \psi[\rho] | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} | \psi[\rho] + \psi[\rho] | \hat{V}_{ext} | \psi[\rho] \quad (2.22)$$

Qui s'écrit encore :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \hat{V}_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (2.23)$$

$F[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn pour n'importe quel système à plusieurs électrons, contenant l'énergie cinétique des électrons et l'interaction électron-électron :

$$F[\rho] = T_e[\rho] + V_{e-e}[\rho] \quad (2.24)$$

Le deuxième théorème : La fonctionnelle de l'énergie totale $E[\rho]$ à plusieurs particules est minimum quand la densité d'électrons $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental ψ_0 . La densité de particules de l'état fondamental définie par :

$$E[\rho_0(\vec{r})] = \min E[\rho(\vec{r})] \quad (2.25)$$

Cependant, bien que le théorème de (HK) confirme l'existence d'une densité relative au fonctionnelle de l'énergie d'un système, il ne nous dit pas la forme de cette fonctionnelle. A ce niveau, la *DFT* permet de reformuler le problème, mais pas de le résoudre compte tenu de la méconnaissance de la forme de la fonctionnelle $F[\rho]$. Cette difficulté a été surmontée par Kohn et Sham.

2.5.1.1 Approche de Kohn-Sham

L'approche de Kohn et Sham [7] remplace le système réel par un système auxiliaire d'électrons sans interaction mutuelle et qui donne la même densité électronique de l'état fondamental que le vrai système où le potentiel extérieur $V_{ext}(r)$ est remplacé par un potentiel effectif $V_{eff}(r)$ (voir Fig.2.1). L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Le seul terme indéterminé est le plus petit de l'énergie totale c'est le terme d'échange-corrélation $V_{XC}(r)$.

La proposition de KS implique des équations de particules indépendantes pour le système non interagissant, en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}(\rho)$.

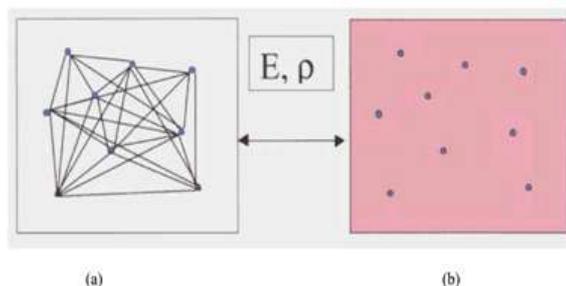


FIGURE 2.1 – (a) : Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle; (b) système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel [17].

Pour en faire, L'énergie cinétique T_e et l'énergie potentielle V_{e-e} des N électrons en interaction sont toutes deux scindées en deux parties que nous pouvons dénommé classique et non classique :

$$T_e[\rho] = T_s[\rho] + (T_e[\rho] - T_s[\rho]) \quad (2.26)$$

$T_s[\rho(r)]$ est l'énergie cinétique d'un système de particules indépendantes noyées dans un potentiel effectif qui n'est autre que celui du système. On ne connaît pas l'expression de T_s en fonction de $\rho(r)$, en revanche, on sait la calculer en réintroduisant une description orbitale.

$$T_s[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(r) \left[-\frac{\nabla^2}{2} \right] \psi_i(r) \quad (2.27)$$

Quant à l'expression du potentiel $V_{e-e}[\rho]$:

$$V_{e-e}[\rho] = E_H[\rho] + (V_{e-e}[\rho] - E_H[\rho]) \quad (2.28)$$

$E_H[\rho]$ est l'énergie coulombienne d'interaction électron-électron (apparaissant également en mécanique classique et décrite par l'énergie de Hartree) définie par l'équation :

$$E_H[\rho(r)] = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' \quad (2.29)$$

Finalement, $F[\rho]$ s'écrit comme la somme de trois termes :

$$F[\rho] = T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)] \quad (2.30)$$

Où on définit le terme d'échange et de corrélation :

$$E_{XC}[\rho(r)] = (V_{e-e}[\rho(r)] - E_H[\rho(r)]) + (T[\rho(r)] - T_s[\rho(r)]) \quad (2.31)$$

Le terme E_{XC} d'échange-corrélation, représente la correction à l'énergie cinétique résultante de la nature de l'interaction des électrons, et de toutes les corrections non classiques à l'énergie de répulsion électron-électron. Le plus grand défi de la *DFT* est la description de ce terme. La fonctionnelle de la densité définis par l'équation (2.23) s'écrit comme :

$$E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] + \int V_{ext}(r) d^3r \quad (2.32)$$

La densité d'électrons de l'état fondamental $\rho(r)$ à un emplacement r peut être écrite comme un ensemble d'orbitales à un électron (les orbitales de Kohn-Sham), donné par :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (2.33)$$

Maintenant, comme pour obtenir l'équation de Schrödinger stationnaire, nous devons minimiser l'énergie totale E_{KS} par l'application du principe variationnel au fonctionnelle d'énergie (2.32) pour déterminer les orbitales de Kohn-Sham. A l'exception de T_s qui est fonctionnelle des orbitales, tous les autres termes dépendent de la densité. Par conséquent il est possible de faire varier les fonctions d'onde et ainsi déduire l'équation variationnelle [18] :

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \psi_i^*(r)} = \frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^*(r)} + \left[\frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho(r)} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} \right] \frac{\delta \rho(r)}{\delta \psi_i^*(r)} \quad (2.34)$$

Sous contrainte de conservation de l'orthonormalisation $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$, on aboutit à la forme de Kohn-Sham pour les équations de Schrödinger :

$$H_{KS}\psi_i(r) = \epsilon_i\psi_i(r) \quad (2.35)$$

Dans cette équation ϵ_i représente les valeurs propres de l'énergie et H_{KS} est l'hamiltonien effectif de Kohn-Sham donnée par :

$$H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(r) \quad (2.36)$$

Les particules fictives subissent un potentiel effectif $V_{eff}(r)$ contient le potentiel externe V_{ext} , le potentiel de Hartree, ou la contribution classique à l'énergie potentielle des particules sans interaction V_H et le potentiel d'échange-corrélation V_{XC} :

$$V_{eff}(r) = V_H + V_{XC} + V_{ext} \quad (2.37)$$

$$V_{eff}(r) = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho(r)} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)}$$

La seule inconnue dans l'expression du Hamiltonien de Kohn-Sham est le potentiel d'échange-corrélation $V_{XC}[\rho(\vec{r})]$. Jusqu'ici, tous les termes de l'énergie et leurs potentiels associés, peuvent être calculés à l'exception de ce terme. Pour résoudre les équations de KS et obtenir l'énergie totale, il est nécessaire d'introduire une expression pour le terme E_{XC} que l'on ne connaît pas dans le cas général.

2.5.2 Potentiel d'échange-corrélation

L'énergie d'échange et de corrélation est la principale difficulté de la DFT, la complexité absolue de ce terme rend la résolution des équations de Kohn-Sham difficile. Les équations de KS sont beaucoup plus pratiques et les solutions qu'elles offrent s'améliorent à chaque nouvelle approximation. De plus, elles pourraient donner les valeurs exactes de la densité $\rho(r)$ et de l'énergie E si E_{XC} était connue avec précision. L'énergie d'échange-corrélation E_{XC} est alors calculée à l'aide de fonctionnelle et généralement séparé en deux termes distincts, l'un d'échange E_x et l'autre corrélation E_c

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (2.38)$$

Ainsi, pour trouver une expression du terme E_{XC} , diverses approximations d'échange-corrélation ont été mises en points par les chercheurs.

2.5.2.1 Approximation de la densité locale (LDA)

Historiquement, L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) [6, 7, 17, 19] est la première approximation qui a été envisagée dans la continuité de la démarche de Kohn et Sham pour résoudre le problème de la fonctionnelle d'échange et de corrélation.

L'idée générale consiste à définir le potentiel d'échange-corrélation comme une quantité locale définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité au-

tour de ce même point r . On peut dès lors exprimer l'énergie d'échange et corrélation $E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$ de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho) d^3r \quad (2.39)$$

Le terme d'énergie d'échange-corrélation par particule ε_{XC} , peut se décomposer comme la somme de l'énergie d'échange ε_x et de l'énergie de corrélation ε_c :

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c \quad (2.40)$$

La contribution de l'échange est donnée par la formule de Dirac [5] :

$$\varepsilon_x^{LDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \rho(r)^{\frac{1}{3}} \quad (2.41)$$

Pour les systèmes magnétiques où le spin électronique contenant des éléments de couche ouverte, qui possèdent un moment cinétique de spin non nul composée de deux termes, la LDA s'étend à l'approximation de la densité de spin local LSDA (Local Spin Density Approximation). La fonctionnelle d'échange-corrélation distingue les densités $\rho_{\uparrow}(\vec{r})$ et $\rho_{\downarrow}(\vec{r})$ sous la forme :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})) d^3r \quad (2.42)$$

2.5.2.2 L'approximation de gradient généralisé (GGA)

Dans l'approximation du gradient généralisé, des améliorations a été introduire sur la LDA. Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique $\rho(r)$ de chaque point mais aussi de son gradient $|\nabla\rho(r)|$ pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons. Ce type de fonctionnelle est donnée par l'équation [20, 21] :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r), |\vec{\nabla}\rho(r)|] d^3r \quad (2.43)$$

Où encore, en introduisant l'effet de spin :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \vec{\nabla}\rho_{\uparrow}, \vec{\nabla}\rho_{\downarrow}) d^3r \quad (2.44)$$

De nos jours, ils existent plusieurs fonctionnelles GGA, les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang (PW91) [22], Perdew, Burke, Ernzerhof (PBE) [23, 24], ainsi que la version révisée de (PBE) proposée par Hammer, Hansen et Norskov (RPBE) [25] et la fonctionnelle PBEsol, une version révisée du Perdew-Burke-Ernzerhof GGA qui améliore les propriétés d'équilibre des solides fortement dense [26]. Dans ce travail, on a systématiquement choisis de travailler avec la GGA-PBEsol.

Dans cette partie nous allons présenter et décrire la fonctionnelle GGA-PBEsol qui représente dans les dernières années beaucoup de succès pour le développement de la fonctionnel non empirique, et qui tente d'améliorer l'évaluation de l'énergie d'échange et corrélation afin d'améliorer les paramètres et les propriétés structurales. D'autre part la fonctionnelle Tran et Blaha modifiée de Becke et Johnson conçu pour pouvoir élargir les prédictions du calcul pour la bande interdite, vers des valeurs plus proches à l'expérience.

2.5.2.3 Approximation du gradient généralisé de Perdew, Burke et Ernzerhof (GGA-PBE)

La fonctionnelle d'échange GGA s'écrivent comme le produit de l'énergie d'échange par électron, le plus souvent dans l'approximation LSDA [29] (L'approximation LDA traitée en tant que spin-DFT) et d'un facteur \mathcal{F}_x dépendant du gradient réduit s de la densité :

$$E_x^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_x[\rho] \mathcal{F}_x(s) dr \quad (2.45)$$

$\varepsilon_x[\rho]$ est l'énergie d'échange par électron et s est le gradient réduit et s'écrit :

$$s[\rho] = \frac{|\nabla_r \rho(r)|}{2k_F(r)\rho(r)} \quad (2.46)$$

ρ est la densité électronique et k_F est le vecteur d'onde de Fermi :

$$k_F(r) = \left[3\pi^2\rho(r)\right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.47)$$

Un exemple simple de facteur correctif $\mathcal{F}_x(s)$ est celui proposé par Perdew, Burke et Ernzerhof [30]. En effet, ils utilisent pour \mathcal{F}_x , une forme mathématique en adéquation avec les conditions aux limites du gaz d'électron :

$$\mathcal{F}_x^{PBE}[s] = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu}{k}s^2} \quad (2.48)$$

μ se déduit grâce à la limite correcte du gaz uniforme d'électrons dans l'approximation locale [26, 30] :

$$\mathcal{F}_x^{PBE}[s] = 1 + \mu s^2 + \lim_{s \rightarrow 0} 0 \left(s^2\right) \quad (2.49)$$

Dans ces conditions μ s'écrit $\mu = \mu_{PBE} = 0,220$

$k = k_{PBE} = 0,804$ Se déduit de la limite asymptotique (correcte) imposée par Lieb et al [31].

2.5.2.4 Approximation du gradient généralisé de Perdew, Burke et Ernzerhof pour les solides (GGA-PBESol)

Perdew et al. [26] notent que pour atteindre des énergies d'échange atomiques précises, tout GGA doit fortement diminuer le gradient pour les densités variables lentement, ce qui est valable pour les matériaux solides et leurs surfaces [30].

La restauration du gradient d'expansion d'échange nécessite une modification complémentaire pour la corrélation. En tant qu'alternative, la fonctionnel GGA-PBESol maintient la forme de GGA-PBE, modifie le paramètre μ pour l'échange et le paramètre β en corrélation de manière à conserver de nombreuses conditions exactes satisfaites par la PBE, en plus de la récupération du gradient d'expansion d'échange pour une large gamme de gradients de densité [30]. Le facteur μ est réduit à la valeur $\mu_{GE} = \frac{10}{81} = 0.123457$ appropriée pour du gradient d'expansion du second ordre pour l'échange [32] dans le gaz d'électrons faiblement in-homogène.

La fonctionnelle de corrélation GGA qui récupère la limite uniforme du gaz s'écrit

$$E_c^{GGA}[\rho] = \int_r \rho^2(r) \left\{ \varepsilon_c[\rho(r)] + \beta t^2(sr) + \dots \right\} dr \quad (2.50)$$

Où β est un coefficient et t est le gradient réduit de la densité de corrélation appropriée (fixé par le vecteur d'onde écranté de Thomas-Fermi) et définit par :

$$t = \frac{|\nabla\rho|}{2k_{TF}\rho} \quad (2.51)$$

et

$$k_{TF} = \sqrt{4k_F/\pi} \quad (2.52)$$

Une Satisfaction exacte des études Perdew et al. [26] donnerait $\beta = 0,0375$ mais une valeur de compromis satisfera d'autres contraintes, plus pertinentes pour les applications l'état solide [33, 34].

2.5.2.5 Approximation de Tran et Blaha modifiée de Becke et Johnson (TB-mBJ)

Beaucoup de chercheurs ont montrés que l'introduction du potentiel d'échange et de corrélation de semi-locale de de Becke-Johnson (mBJ) et sa nouvelle forme modifié pour Tran et Blaha (TB-mBJ) donne des bons résultats pour les valeurs du gap énergétiques des semi-conducteur et les isolants. Tran et Blaha [35] présentent de manière succincte en 2009 une nouvelle mise au point de la densité fonctionnelle. Cette fonctionnelle notée (TB-mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke et Johnson. Elle a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA ou PBE (la version du GGA pour les solides), donnant ainsi des largeurs de bande avec une précision comparable aux approches qui conduisent à des calculs très coûteux (la GW par exemple [36]). Les auteurs proposent dans leur article une version modifiée de

la fonctionnelle de Becke et Johnson [37], sous la forme

$$v_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cv_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (2.53)$$

ou $\rho_\sigma(r)$ est la densité électronique

$$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\psi_{i,\sigma}|^2 \quad (2.54)$$

Et $t_\sigma(r)$ est la densité d'énergie cinétique

$$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} \nabla \psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma} \quad (2.55)$$

$v_{x,\sigma}^{BR}(r)$ est le potentiel de Becke-Roussel [38] donné par l'expression :

$$v_{x,\sigma}^{BR}(r) = \frac{1}{b_\sigma(r)} \left(1 - e^{-x_\sigma(r)} - \frac{1}{2} x_\sigma(r) e^{-x_\sigma(r)} \right) \quad (2.56)$$

x_σ dans l'équation (2.56). est déterminée à partir de l'équation impliquant les termes, ρ_σ , $\nabla \rho_\sigma$, $\nabla^2 \rho_\sigma$, t_σ et b_σ calculée à partir de

$$b_\sigma = \left[x_\sigma^3 e^{-x_\sigma} / (8\pi \rho_\sigma) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (2.57)$$

Le potentiel de Becke-Roussel proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de Slater [15] utilisé dans Becke et Johnson car pour les atomes ils sont quasiment identiques [37].

2.5.2.6 Couplage spin orbit

Le couplage spin-orbite (SOC) est l'interaction entre le mouvement orbital d'un électron et son spin dû à des effets relativistes, ce dernier couple le moment angulaire orbital au spin électronique dans les atomes, et peut souvent être traitée comme une petite perturbation dans la discussion des électrons dans les solides. Cependant, dans les éléments lourds, le SOC n'est pas faible et apporte des corrections à l'énergie totale et à ses dérivés. En fait, la force du couplage SO augmente rapidement et devient important avec l'augmentation de nombre atomique Z . Par conséquent, le terme spin-orbite est essentiel pour reproduire correctement la structure électronique des matériaux. la contribution la plus importante provient de l'interaction entre les moments de spin \vec{S} et celles d'orbitaux \vec{L} . La troisième règle de Hund donne une description du couplage entre les deux moments. La première et la deuxième règle impliquent une maximisation des deux moments séparément. Alors que, selon la troisième règle, \vec{S} et \vec{L} se couplent pour former un moment angulaire total \vec{J} .

Dans une description non relativiste, utilisant l'équation de Schrödinger, le couplage spin-orbite n'est pas pris en compte. Mais les interactions apparaissent dans la description relativiste total du système, donné par l'équation de Dirac qui peut être trouvée dans plusieurs manuels [39]. En général, cette description nécessite une fonction d'onde relativiste à quatre composés, mais pour des atomes de lumière suffisants (ce qui correspond à la limite de basse énergie), la fonction d'onde peut être presque entièrement décrite avec deux composantes. Cela permet une approximation de l'équation de Dirac :

$$\hat{H}^{sr}\Psi + \frac{1}{2}\zeta (\vec{\sigma} \cdot \vec{l}) \Psi = E\Psi \quad (2.58)$$

\hat{H}^{sr} est l'hamiltonien relativiste scalaire qui contient le non relativiste l'équation de Schrödinger, la correction de masse relativiste et le décalage de Darwin. Le dernier terme de l'équation (2.58) décrit le couplage spin-orbit pour un potentiel sphérique symétrique avec \vec{l} : le moment angulaire orbital, et ζ : le paramètre de spin orbit. Le couplage spin-orbit est particulièrement important pour les électrons de cœur des atomes lourds. Un calcul relativiste est donc nécessaire pour ces électrons de cœur. Pour les électrons de valence, le couplage spin-orbite est moins crucial et il est souvent suffisant de commencer par un calcul relativiste scalaire. Le couplage spin-orbit est ensuite ajouté dans une seconde étape variationnelle [40].

2.5.3 Résolution des équations de Kohn-Sham

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham (2.35) d'une façon itérative dans une procédure de cycle auto-cohérent plusieurs méthodes sont proposées, et la résolution nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn et Sham (KS) écrite sous forme :

$$\psi_j(k, r) = \sum C_{ji} \varphi_j(k, r) \quad (2.59)$$

Où les $\varphi_j(k, r)$ sont les fonctions de base et les C_{ji} les coefficients de développement. La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ji} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs.

2.5.3.1 Cycle auto-cohérent

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto-cohérent, Nous résumons ce cycle par les étapes suivantes (voir la figure 1.2)

1. En débutant par une certaine densité électronique initiale pour la première itération
2. Calculer la densité et du potentiel d'échange corrélation pour un point.
3. Résoudre l'équation de Kohn-Sham

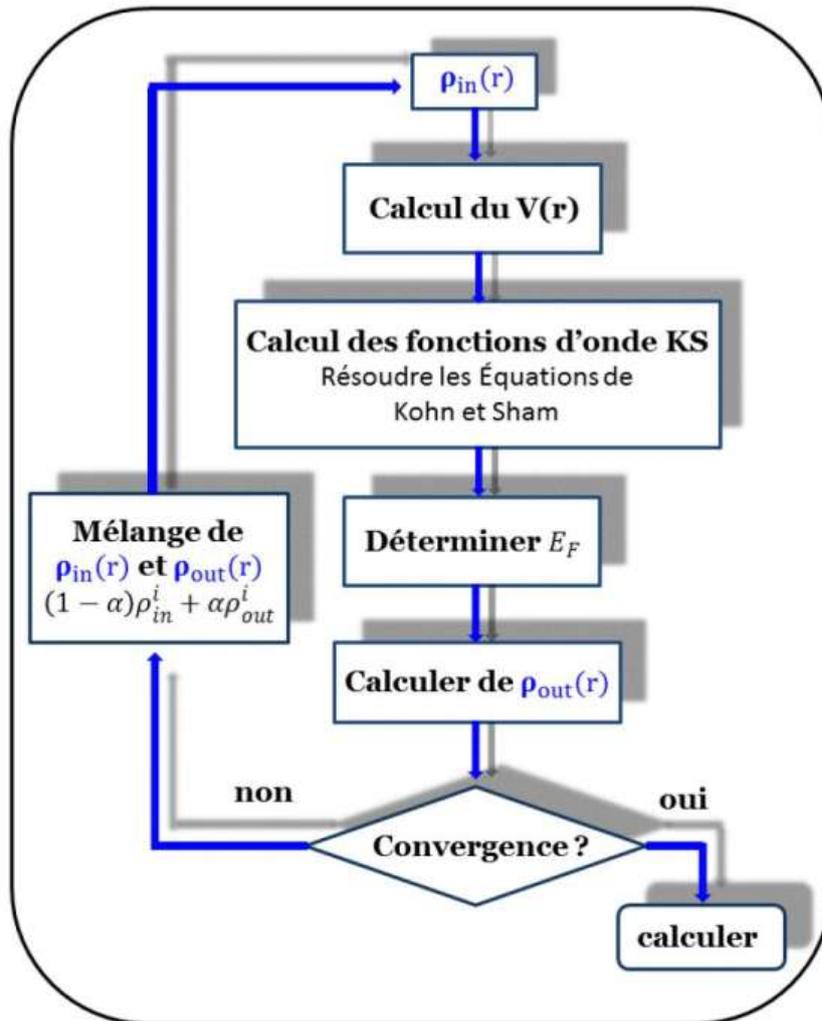


FIGURE 2.2 – illustration de cycle self-consistent (SCF) dans le calcul de la fonctionnelle de densité.

4. Calculer la nouvelle densité.
5. Vérifier le critère de convergence (en comparant l'ancienne et la nouvelle densité).
6. Calculer les différents grandeurs physiques (Énergie, forces, ...); Fin de calcul.

La procédure de résolution numérique consiste à résoudre les équations de Kohn-Sham pour une grille de points k et une énergie de coupure E_{cut} donnée en fixant un critère de convergence. Le calcul est supposé convergé si la différence d'énergie totale entre deux itérations successives est inférieure à une valeur seuil, ce qui est représenté sur la figure 1.2.

2.6 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

2.6.1 Introduction

Les ondes planes augmentées combinent les ondes planes simples avec les solutions exactes de l'équation de Schrödinger pour un potentiel sphérique. Cette combinaison donne un très bon ensemble de fonctions de base pour décrire la structure électronique partout dans un potentiel cristallin. Il existe plusieurs façon pour calculer les propriétés des solides et leur point commun est la détermination de l'équation de Kohn et Sham de manière auto-cohérente. Cette dernière est la base de plusieurs méthodes numériques, parmi ces méthodes qui sont utilisées dans le calcul ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Wave)

Dans cette section, les développements de l'onde plane augmentée linéarisées à potentiel total sont présentés.

2.6.2 Méthode des ondes planes augmentées (APW)

La méthode APW (Augmented Plane Wave) a été introduit par Slater en 1937 [41]. elle est basée sur la connaissance que la variation, presque sphériques, proches d'un noyau atomique sont très similaires à celles d'un atome isolé. Dans la région entre les atomes, le potentiel est presque constant et par conséquent les fonctions d'onde sont mieux décrites par des ondes planes qui sont la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant. Sur la base de cette observation, l'espace est donc divisé maintenant en deux régions : un ensemble de sphères non chevauchantes S_{MT}^α de rayon R_{MT}^α autour de chaque atome α . Ils sont appelés les "sphères de muffin tin " et définissent la première région (appelons S_α). La deuxième région correspond à l'espace restant à l'extérieur des sphères. Il est appelé la "région interstitielle" (appelons I) (voir figure 1.3). Nous pouvons maintenant définir une fonction de base APW comme suit :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \phi_I(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} u_l^\alpha(r, E_l) y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \\ \phi_s(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (2.60)$$

Où Ω est le volume de la cellule, $\phi(\vec{r})$ est La fonction d'onde, $u_l^\alpha(r, E_l)$ est La fonction radiale, $y_{lm}(r)$ est L'harmonique sphérique, C_G et A_{lm} sont des coefficients d'expansion, r est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère, \vec{k} est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ) et \vec{G} vecteur de l'espace réciproque. La fonction $u_l^\alpha(r)$ est une solution de l'équation de Schrödinger radiale avec un potentiel

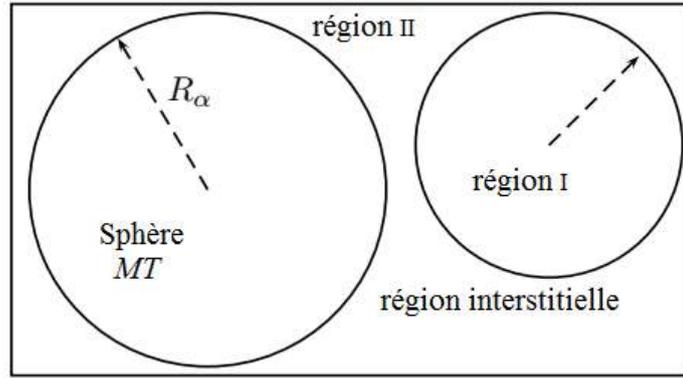


FIGURE 2.3 – Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

cristallin sphérique moyenné $v(r)$ centré sur l'atome, à une énergie donnée E :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v(r) - E_l \right] ru_l(r) = 0 \quad (2.61)$$

$v(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin, c'est la composante sphérique du potentiel dans la sphère et E_l est l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par cette équation sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [42] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1) ru_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 ru_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 ru_2}{dr^2} \quad (2.62)$$

Avec u_1 et u_2 sont les solutions radiales aux différentes énergies E_1 et E_2 respectivement. Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (2.61) et en l'intégrant par parties. Slater justifie le choix particulier de ces fonctions en notant que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant, tandis que les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est une valeur propre. Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et de moins en moins bonne lorsque la symétrie du matériau diminue.

L'origine est prise au centre de la sphère, les coefficients A_{lm} sont déterminés une fois donnés les coefficients C_G des ondes planes et les paramètres d'énergie E_l , ces deux derniers étant des coefficients variationnels dans la méthode APW. On impose la continuité de la fonction d'onde à la limite de la sphère muffin-tin. Pour ce faire on développe l'onde plane en fonction des fonctions de Bessel sphériques, et on obtient :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} u_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|k+g|R_\alpha) y_{lm}^*(k+g) \quad (2.63)$$

Où J_l sont les fonctions sphériques de Bessel, provient de la surface des sphères Muffin-Tin. [43].

A partir de cet équation (2.63), les A_{lm} coefficients sont déterminées à partir de ceux des ondes planes C_G et E_l (les paramètres d'énergie). Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie. La méthode APW ainsi construite représente quelques difficultés de calcul, dont celles liées au problème de l'asymptote, car les coefficients donnés par l'équation (2.64) contiennent le terme $u_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie pour lesquels la valeur $u_l(R_\alpha)$ s'annule à la limite de la sphère. C'est ce qu'on appelle le problème de l'asymptote. Les calculs deviennent plus compliqués quand les bandes apparaissent près de l'asymptote.

Donc, afin de surmonter ce problème, plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [44] et par Andersen [45]. Ces modifications donnant naissance à la méthode LAPW.

2.6.3 Méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)

La méthode LAPW est l'une des méthodes les plus précises pour effectuer des calculs de structure électronique pour les solides cristallins, La première méthode APW linéarisée, LAPW, a été développée par O. K. Andersen [45] au début des années 1970 pour éviter les problèmes liés à la méthode APW résultant de la dépendance énergétique de l'hamiltonien. Elle consiste à rendre l'énergie de l'APW indépendante dans une certaine région d'énergie. Dans la méthode LAPW les fonctions de base dans MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r) y_{lm}$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r) y_{lm}$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l comme dans la méthode APW (2.61) et la fonction $U_l(r) y_{lm}$ doivent satisfaire la condition suivante :

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v(r) - E_l \right] r u_l(r) = r u_l(r) \quad (2.64)$$

Les fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes. Les fonctions d'onde ainsi augmentées constituent les fonctions de base de la méthode LAPW [46]. Les fonctions de base LAPW sont sur la même forme que les fonctions de base APW dans Eqn. (2.60), mais avec une augmentation différente dans la région muffin tin, avec ce développement, la forme explicite des fonctions

de base est :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r, E_i) B_{lm} \dot{u}_l(r, E_i)] y_{lm} & \text{pour } r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (2.65)$$

Où E_l est l'énergie de linéarisation, B_{lm} sont les coefficients qui correspondent à la fonction $U_l(r)$ et de même nature que les coefficients A_{lm} . Ces derniers sont déterminés pour assurer la continuité du potentiel à la surface de la sphère « muffin tin ».

Dans la méthode LAPW, on utilise uniquement des ondes planes dans la zone interstitielle comme dans la méthode APW. Alors que à la région des sphères « Muffin-tin » les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. Par conséquent, les fonctions radiales obéissent à l'équation de linéarisation suivante qui se base sur la série de Taylor [46] où la fonction $U_l(r)$ peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ et de l'énergie E_l :

$$U_l(r, E) = U_l(r, E_l) + (E - E_l) \dot{U}_l(r - E_l) + O\left((E - E_l)^2\right) \quad (2.66)$$

Où

$$\dot{U}_l(r, E_l) = \frac{\partial U_l(r)}{\partial E} \quad (2.67)$$

$O\left((E - E_l)^2\right)$: représente l'erreur quadratique énergétique Dans ce traitement linéarisé, l'erreur introduite dans le calcul de la fonction d'onde est de second ordre dans $(E - E_l)^2$. En tenant compte du principe variationnel, cela conduit à une erreur de quatrième ordre, $(E - E_l)^4$, dans l'énergie de la bande. En d'autres termes, l'ensemble de base LAPW forme une bonne base sur une région d'énergie relativement large, peuvent être traitées typiquement avec une seule valeur de E_l dans le cas ou ceci est impossible, l'intervalle d'énergie peut être divisé en plusieurs fenêtres, ou la solution sera obtenue séparément (pour chaque fenêtre). En effet, la méthode a rapidement démontré sa puissance et sa précision. Il est même devenu la référence pour les calculs de structure électronique dans le cadre du système Kohn-Sham depuis des décennies.

2.6.4 Développement en orbitales locales

Les orbitales locales [47, 48] ont été introduites dans la méthode LAPW afin de traiter l'états semi-core. Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [49]. Pour de nombreux matériaux, cette condition peut être remplie en choisissant les valeurs d'énergie E_l au centre des bandes, mais ceci n'est pas toujours possible car il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l pour calculer toutes les bandes d'énergie n'est pas suffisant, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [50, 51] et les métaux de transition [52]. Pour pouvoir remédier cette situation, on a le choix : soit l'usage des fenêtres d'énergies

multiples, soit l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

2.6.5 Méthode LAPW+lo

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [48] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)] Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (2.68)$$

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 seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà d'un 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.

2.6.6 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+IO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+IO acquièrent toutes deux une limitation importante.

Sjösted, Nordström et Singh [53] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et celle de la méthode LAPW+IO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme était la méthode LAPW+IO) et qui ne requiert 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 $u_l(r)$ pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales. Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants :

Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} u_l^\alpha(r, E_l) y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (2.69)$$

Des orbitales locales différentes de celle de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} [A_{lm} u_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{u}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \\ 0 & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (2.70)$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [54].

2.6.7 Principe de la méthode FP-LAPW

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total combine le choix de groupe de base LAPW avec le traitement complet de potentiel et la densité de charge. Aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Il n'existe pas d'approximation de forme dans la région interstitielle et à l'intérieur des Muffin tin, i.e. le potentiel n'est pas contraint d'être sphérique dans les sphères et il est constant entre elles [55, 56].

Le potentiel et la densité de charge sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom « Full-Potential ».

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT qui se développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \\ \sum_K V_k(r) e^{iKr} & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (2.71)$$

de la même manière, la densité de charge est développée sous la forme suivante :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) y_{lm}(r) & \text{pour } r < R_\alpha \\ \sum_K \rho_k(r) e^{iKr} & \text{pour } r > R_\alpha \end{cases} \quad (2.72)$$

FP-LAPW est une méthode qui présente un double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des électrons. Elle sera une méthode de choix dès que les pro-

priétés visées feront intervenir les électrons de cœur et dès que la précision sur l'énergie devra être extrême.

2.7 Implémentation de la FP-LAPW dans le Code Wien2k

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code Wien2k. Ce programme a été élaboré par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [57]. Le code Wien2k est constitué de plusieurs programmes indépendants liés par le C-SHELL SCRIPT qui peuvent être exécutés en utilisant soit une architecture séquentielle ou parallèle. La procédure de calcul passe par trois étapes :

2.7.1 Initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin... etc. On commence dans un sous-répertoire correspondant à notre cas (de matériau étudié) et on définit la structure dans le fichier `.struct`. Toutes ces opérations sont illustrées dans la figure (2.4), et sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre les plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère. Le fichier de sortie de ce sous-programme est appelé « `case.outputnn` ».

SGROUP : Le SGROUP détermine le groupe spatial (space group) de la structure qui est définie dans le fichier `cas.struct`, et rend en sortie le fichier `cas.struct.sgroup`.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial de notre structure, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, et les matrices des opérations de rotation correspondantes.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

KGEN : Il génère une maille k dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (ZB).

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

2.7.2 Calcul auto-cohérent (SCF)

Un cycle auto-cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié (voir figure (2.4)).

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

2.7.3 Détermination des propriétés

Détermination des propriétés : une fois le calcul auto-cohérent achevé, les propriétés de l'état fondamental (densité de charge, propriétés électroniques, propriétés optiques... etc.) sont alors déterminées.

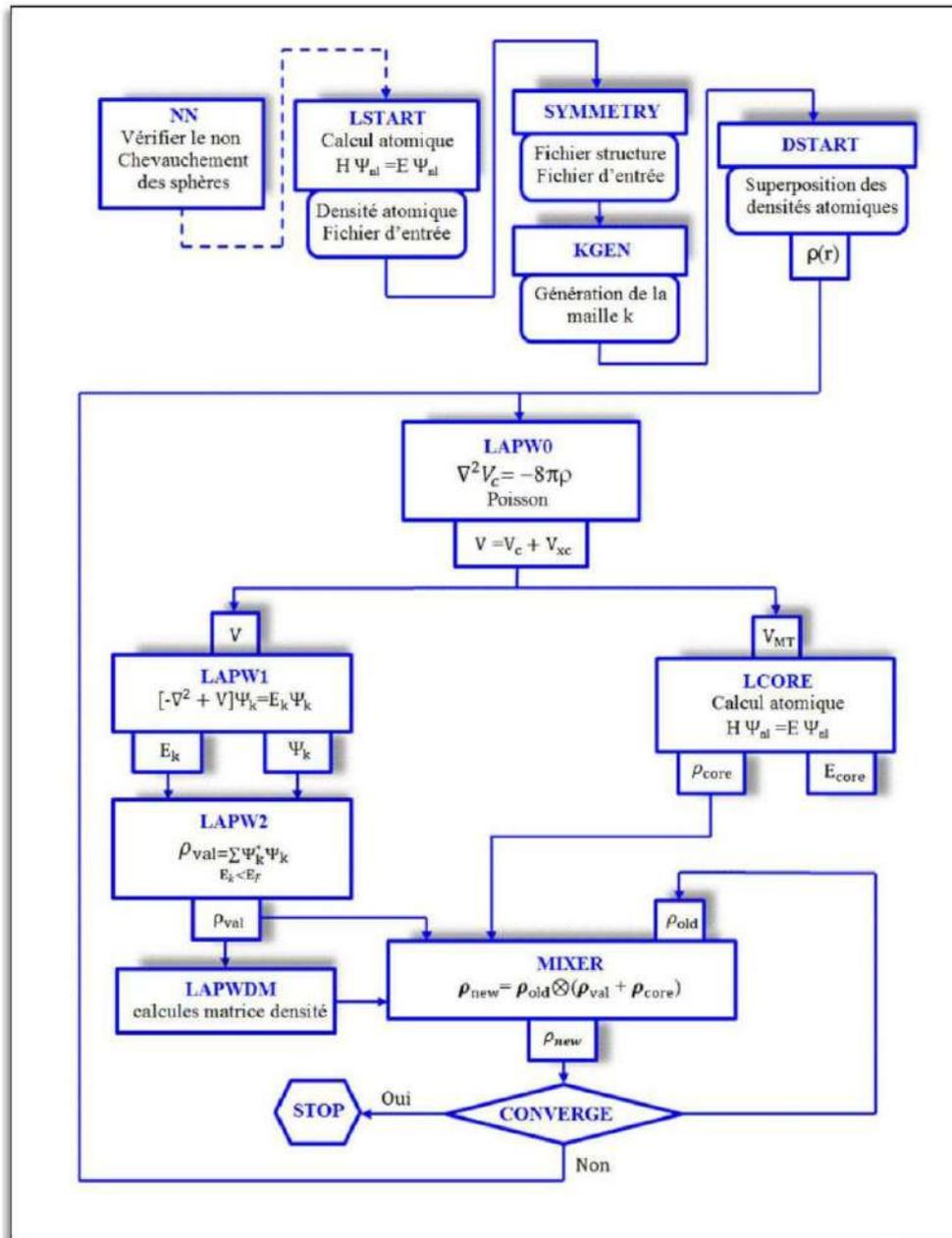


FIGURE 2.4 – L'organisation des programmes dans le code Wien2k [12].

2.8 Calcul des propriétés optiques linéaires

Nous allons maintenant détailler la méthode utilisée dans le code « WIEN2k » en nous aidant de la figure (2.5) [58, 59]. L'objectif de cette partie est de déterminer les principaux paramètres qui contrôlent la précision du calcul des grandeurs optiques, Pour bien représenter ces propriétés, il est nécessaire d'utiliser un échantillonnage le plus fin possible de la zone de Brillouin.

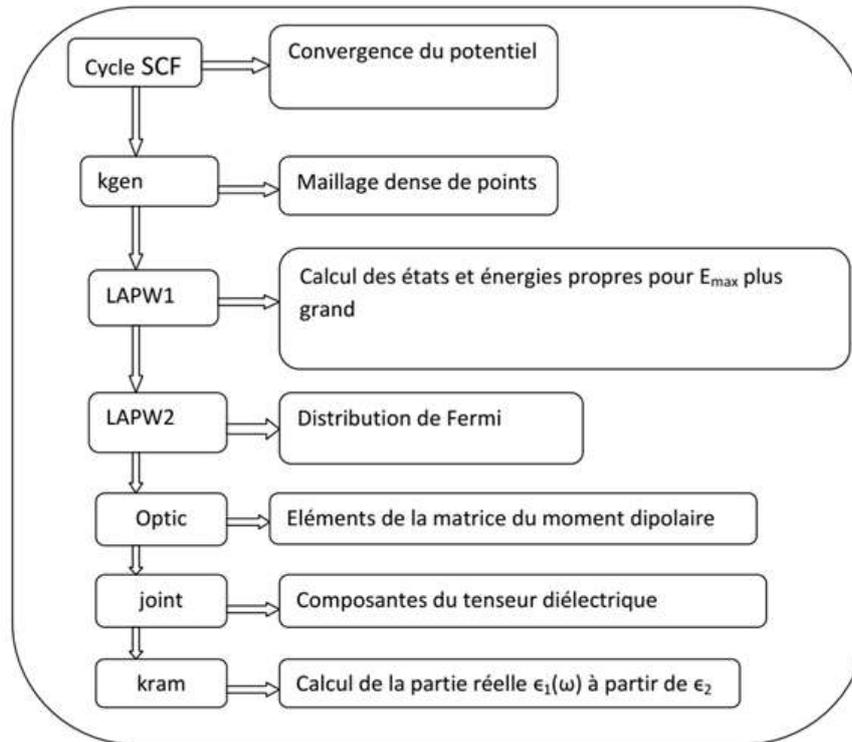


FIGURE 2.5 – Schéma des différentes étapes du calcul de la fonction diélectrique.

En première en effectuer un calcul SCF pour réaliser la convergence du potentiel. A cet effet, le calcul SCF (calcul de convergence du potentiel) des propriétés optiques nécessite un maillage dense de valeurs propres et les vecteurs propres correspondants. Pour cela, lancer kgen et générer un fin k-mesh (avec de nombreux points-k).

La sous-routine « optic » calcule alors, pour chaque point k et pour chaque combinaison (bande occupée/bande vide), les contributions inter-bandes ou intra-bandes pour une transition d'un état propre dans la sous-bande de valence à un autre état propre dans la sous-bande de conduction à la partie imaginaire du tenseur diélectrique. Les fichiers créés par cette sous-routine sont : case.symmat et case.mommat, qui contiennent les éléments de la matrice de quantité de mouvement entre les bandes i, j . Ensuite, la sous-routine « joint » utilise les fichiers case.symmat et case.mommat pour réaliser l'intégration sur la zone de Brillouin, et calculer la partie imaginaire du tenseur diélectrique complexe. Le fichier créé par cette sous-routine est : case.joint.

```

                                "optic"
99999 1      number of k-points, first k-point
-5.0 2.2    Emin, Emax for matrix elements
3          number of choices (columns in *outmat) - 0: MME into case.mme
1          Re xx
2          Re yy
3          Re zz
OFF        ON/OFF  writes MME to unit 4
    
```

```

1 9999 9999      : LOWER,UPPER and (optional) UPPER-VAL BANDINDEX
0.0000 0.00100 1.0000 : EMIN DE EMAX FOR ENERGYGRID IN ryd
eV           : output units eV / ryd / cm-1
4           : SWITCH
3           : NUMBER OF COLUMNS
0.1 0.1 0.3   : BROADENING (FOR DRUDE MODEL - switch 6,7 - ONLY)

                                "joint"
    
```

La partie réelle de la fonction diélectrique $\epsilon_1(\omega)$ peut être écrite en utilisant la sous-routine « kram » avec l'application de la formule de Kramers-Kronig. Ensuite, d'autres constantes optiques peuvent être déterminées comme l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$, la réflectivité $R(\omega)$, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$ et la conductivité optique $\sigma(\omega)$, Les fichiers créés par cette sous-routine sont : case.epsilon, case.sigmak, case.absorption, case.reflection, case.refraction, case.eloss.

```

                                "kram"
0.1      Gamma: broadening of interband spectrum
0.0      energy shift (scissors operator)
0        add intraband contributions? yes/no: 1/0
12.60    plasma frequencies (from joint, opt 6)
0.20     Gammas for Drude terms
    
```

2.9 Calcul des propriétés thermoélectriques

Le code BoltzTraP [60, 61] est un outil de calcul des coefficients thermoélectriques dans le cadre de la théorie semi-classique de transport basée sur la solution directe ou approximative de l'équation de Boltzmann et l'interpolation de Fourier des énergies de la bande. Les vitesses de groupe sont calculées comme des dérivés des énergies dans

l'approximation de temps de relaxation constante. En l'absence de champs, la solution stationnaire de l'équation de Boltzmann est la fonction de distribution $f_0(\varepsilon_K)$. Le fait que la population dans k et $-k$ soit la même rends $J = 0$. En l'absence de gradient de champ magnétique et de température, il est possible de linéariser l'équation (1.53) dans l'approximation du temps de relaxation l'équation (1.49), et nous obtenons la solution suivante :

$$f_K = f_0(\varepsilon_K) + e \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \tau_K v_K \cdot E \quad (2.73)$$

Maintenant que nous avons obtenu la densité d'états grâce à l'équation de transport de Boltzmann dans l'approximation de temps de relaxation, nous substituons l'équation (2.73) de (1.51) pour obtenir :

$$J = e \sum_K f_K v_K = e f_0(E_K) \sum_K v_K + e^2 \sum_K \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) v_K v_K \tau_K \cdot E \quad (2.74)$$

D'après l'équation (1.50), il est facile de voir qu'en l'absence d'un gradient de température, le courant électrique deviens $J = \sigma \cdot E$, donc :

$$J_i = \sigma_{ij} E_j + \sigma_{ijk} E_j B_k + v_{ij} \nabla_j T + \dots \quad (2.75)$$

En termes de vitesse de groupe :

$$v_\alpha(i, k) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_{i,k}}{\partial k_\alpha} \quad (2.76)$$

et le tenseur de masse inverse :

$$M_{\beta u}^{-1}(i, k) = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \varepsilon_{i,k}}{\partial k_\beta \partial k_u} \quad (2.77)$$

Les tenseurs de conductivité peuvent être obtenus :

$$\sigma_{\alpha, \beta}(i, k) = e^2 \tau_{i,k} v_\alpha(i, k) v_\beta(i, k) \quad (2.78)$$

En utilisant ε_{ijk} le symbole de Levi-Civita [62, 63] :

$$\sigma_{\alpha\beta\gamma}(i, k) = e^2 \tau_{i,k}^2 \varepsilon_{\gamma uv} v_\alpha(i, k) v_\nu(i, k) M_{\beta u}^{-1} \quad (2.79)$$

La notation utilisée dans équations (2.78-2.79) donne directement la symétrie de la conductivité dans une symétrie orthorhombique $\sigma_{\alpha, \beta}$ est diagonale avec les trois composants indépendants et $\sigma_{\alpha\beta\gamma}$ a trois composantes indépendantes et deviens nul sauf si α, β et γ sont tous différents. Le temps de relaxation τ , en principe, dépend à la fois de l'indice de bande et de la direction du vecteur k . Cependant, des études détaillées de la dépendance de la direction de τ ont montré que, pour une bonne approximation, τ est indépendant

de la direction [64, 65]. Similaire à la densité d'états, les tenseurs de conductivité projetés peuvent être définis en utilisant les tenseurs de conductivité équations (2.78-2.79).

$$\sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_{i,k} \sigma_{\alpha\beta}(i,k) \frac{\delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,k})}{d\varepsilon} \quad (2.80)$$

où N est le nombre de k -points échantillonnés. De même $\sigma_{\alpha\beta\gamma}(\varepsilon)$ peut être défini. Avec l'expansion des bandes, les dérivés nécessaires, d'équation (2.75), sont calculés directement comme des sommes de Fourier qui peuvent être évaluées efficacement en utilisant des transformées de Fourier rapides (FFT). L'évaluation de la densité d'états et des distributions de transport nécessite donc un total de 10 (FFT) pour chaque bande dans le cas général. Le calcul des distributions de transport est effectué dans le sous-programme DOS et sont sortis dans les fichiers : `case.transdos`, `case.sigxxx`, `case.sigxxx`. Les tenseurs de transport, équation (1.51), peut alors être calculé à partir des distributions de conductivité :

$$\sigma_{\alpha\beta}(T; \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (2.81)$$

$$v_{\alpha\beta}(T; \mu) = \frac{1}{eT\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) (\varepsilon - \mu) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T; \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (2.82)$$

$$\kappa_{\alpha\beta}^0(T; \mu) = \frac{1}{e^2 T \Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) (\varepsilon - \mu)^2 \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T; \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (2.83)$$

$$\sigma_{\alpha\beta\gamma}(T; \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta\gamma}(\varepsilon) \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon \quad (2.84)$$

où κ^0 est la partie électronique de la conductivité thermique. Sous l'hypothèse que le temps de relaxation τ est indépendant de la direction, les deux coefficients Seebeck est indépendant de τ . Les intégrales des équations (2.81-2.84) sont effectuées dans le sous-programme FERMIINTEGRALS. Ensuite le coefficient Seebeck peut être facilement calculé :

$$S_{ij} = E_i (\nabla_j T)^{-1} = (\sigma^{-1})_{\alpha i} v_{\alpha j} \quad (2.85)$$

C'est ce que l'on appelle l'approximation du temps de relaxation constant (CRTA). Ici, les bandes sont nécessaires pour effectuer les calculs, mais le code BoltzTraP [66, 67] néglige l'effet de la température dans de telles bandes.

2.9.1 Description des variables inputs de BoltzTraP

L'objectif de cette partie est de déterminer les principaux paramètres qui contrôlent la précision du calcul des grandeurs thermoélectriques principales intervenant (coefficient Seebeck, conductivité électronique, conductivité thermique. A la fin d'un calcul de structure électronique avec un grand nombre de points k (80000) de la zone de Brillouin. Le fichier nécessaire à l'exécution de ce programme est : `"case.intrans"`. Ce fichier contient la valeur

du niveau de fermi E_F , le nombre d'électrons NE, la gamme de températures et la gamme de dopage fournit.

WIEN	Format of DOS. Either WIEN for to use WIEN like case.struct and case.energy
0 0 0 0.0	isetfermi idebug setgap gapchange isetfermi 0 set fermilevel to middle of gap idebug sets the level of output setgap=1 will force the gap to be gapchange (in Ry)
0.55475 0.0005 0.4 240.	Fermilevel (Ry), deltae, ecut, number of valence electrons
EF	deltae determines the stepsize of the DOS grid
NE	ecut gives the range around efermi in which the bands are included
CALC	CALC (calculate expansion coeff, Eq.(p1), NOCALC (read from file)
5	lpfac, number of latt-points per k-point lpfac=5: five times as many R points are used as k points were input
BOLTZ	run mode (only BOLTZ is supported)
.15	efcut. energy range of chemical potential around efermi that is used for integrals (Eqs.(p12-p15))
Température	
800. 50.	Tmax, temperature grid
Le dopage	
-1	Energyrange of bands given individual DOS output sig.xxx and dos.xxx (xxx is band number). Negative: no individual DOS.
HISTO	scheme to obtain DOS. HISTO/TETRA: histogram/tetrahedron[2] sampling

FIGURE 2.6 – Schéma représente le fichier d'entrée case.intrans.

Pour consultation le fichier de sortie de BoltztraP est nommé case.trace (figure. 2.7) contient dix colonnes ou nous pouvons trouvées les principaux paramètres thermoélectrique tel que, le coefficient Seebeck S et la conductivité électronique σ et thermique κ en fonction de la température T et potentiel chimique μ .

column	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
quantity	μ	T	N	$n(\mu)$	S	σ/τ	R_H	κ^0	c	χ
unit	Ry	K	e/uc	e/uc	V/K	$1/(\Omega \text{ m s})$	m^3/C	$\text{W}/(\text{m K s})$	$\text{J}/(\text{mol K})$	m^3/mol

Potentiel Chimique (pointe à la colonne 1)
Température (pointe à la colonne 2)
Coefficient Seebeck (pointe à la colonne 5)
Conductivité électrique (pointe à la colonne 6)
Conductivité thermique électronique (pointe à la colonne 8)

FIGURE 2.7 – Schéma représente le fichier de sortie case.trace.

Bibliographie

- [1] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.
- [2] H. Ehrenreich and F. Spaepen, *1955-1999 : Overview, Contents, and Authors*. Solid State Physics, Elsevier Science, 1999.
- [3] L. H. Thomas, "The calculation of atomic fields," *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 23, no. 5, p. 542–548, 1927.
- [4] E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell'atome," *Rend. Accad. Naz. Lincei*, vol. 6, p. 32, 1927.
- [5] P. A. M. Dirac, "Note on exchange phenomena in the thomas atom," *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 26, no. 3, p. 376–385, 1930.
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov 1964.
- [7] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.
- [8] P. A. Sousa, S. F. Fernandes and M. J. Ramos, "General performance of density functionals," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 111, pp. 10439–10452, 2007.
- [9] E. Schrodinger, "Quantisierung als eigenwertproblem," *Annalen der physik*, vol. 385, pp. 437–479, 1926.
- [10] E. Ecole polytechnique (Palaiseau, *Physique des électrons dans les solides*. Ecole polytechnique, Departement de physique, 2003.
- [11] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur quantentheorie der molekeln," *Annalen der Physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927.
- [12] A. F. Al Alam, *DFT modeling of the electronic and magnetic structures and chemical bonding properties of intermetallic hydrides*. PhD thesis, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2009.
- [13] J. C. Slater, "Note on hartree's method," *Phys. Rev.*, vol. 35, pp. 210–211, Jan 1930.
- [14] A. Sassi, *Calcul ab initio des propriétés...*. PhD thesis, university of Annaba, 2009.
- [15] J. C. Slater, "A simplification of the hartree-fock method," *Phys. Rev.*, vol. 81, pp. 385–390, Feb 1951.
- [16] J. C. Cuevas, "Introduction to density functional theory," *Universität Karlsruhe, Germany*, 2010.
- [17] C. Frayret, *Application of Density Functional Theory to the modeling of oxygen ion diffusion within model solid electrolytes and mixed conductors*. PhD thesis, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2004.

- [18] B. E. N. BRAHMI, *Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires des semi-conducteurs II-VI à base de zinc*. PhD thesis, UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAID-TLEMCEM, 2013.
- [19] R. Dreizler and J. da Providencia, *Density Functional Methods In Physics*. Nato ASI Subseries B :, Springer US, 1985.
- [20] W. Kohn, “Nobel lecture : Electronic structure of matter—wave functions and density functionals,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 71, pp. 1253–1266, Oct 1999.
- [21] N. LEBGA, *Propriétés structurales, élastiques et optiques de semiconducteurs à grand gap : Les composés B-V, les alliages Zn x Cd 1-x Se et ZnSe 1-x Te x , le β -SiC*. PhD thesis, UNIVERSITE Ferhat Abbas–Setif, 2014.
- [22] I.-H. Lee and R. M. Martin, “Applications of the generalized-gradient approximation to atoms, clusters, and solids,” *Phys. Rev. B*, vol. 56, pp. 7197–7205, Sep 1997.
- [23] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996.
- [24] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Perdew, burke, and ernzerhof reply :,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, pp. 891–891, Jan 1998.
- [25] B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Nørskov, “Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised perdew-burke-ernzerhof functionals,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 7413–7421, Mar 1999.
- [26] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, “Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 136406, Apr 2008.
- [27] J. P. Perdew, S. Kurth, A. c. v. Zupan, and P. Blaha, “Accurate density functional with correct formal properties : A step beyond the generalized gradient approximation,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, pp. 2544–2547, Mar 1999.
- [28] J. P. Perdew and Y. Wang, “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy,” *Phys. Rev. B*, vol. 45, pp. 13244–13249, Jun 1992.
- [29] A. D. Becke, “Density functional calculations of molecular bond energies,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 84, no. 8, pp. 4524–4529, 1986.
- [30] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple [phys. rev. lett. 77, 3865 (1996)],” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 78, pp. 1396–1396, Feb 1997.
- [31] S. Moroni, D. M. Ceperley, and G. Senatore, “Static response and local field factor of the electron gas,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, pp. 689–692, Jul 1995.
- [32] E. H. Lieb and S. Oxford, “Improved lower bound on the indirect coulomb energy,” *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 19, no. 3, pp. 427–439, 1981.

- [33] J. P. Perdew, L. A. Constantin, E. Sagvolden, and K. Burke, "Relevance of the slowly varying electron gas to atoms, molecules, and solids," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, p. 223002, Nov 2006.
- [34] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, "Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 136406, Apr 2008.
- [35] F. Tran and P. Blaha, "Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 226401, Jun 2009.
- [36] M. Shishkin, M. Marsman, and G. Kresse, "Accurate quasiparticle spectra from self-consistent gw calculations with vertex corrections," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, p. 246403, Dec 2007.
- [37] A. D. Becke and E. R. Johnson, "A simple effective potential for exchange," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 124, no. 22, p. 221101, 2006.
- [38] A. D. Becke and M. R. Roussel, "Exchange holes in inhomogeneous systems : A coordinate-space model," *Phys. Rev. A*, vol. 39, pp. 3761–3767, Apr 1989.
- [39] N. H. M. Jones William, *Perfect lattices in equilibrium*. Dover, 1985.
- [40] D. D. Koelling and B. N. Harmon, "A technique for relativistic spin-polarised calculations," *Journal of Physics C : Solid State Physics*, vol. 10, no. 16, p. 3107, 1977.
- [41] J. C. Slater, "Wave functions in a periodic potential," *Phys. Rev.*, vol. 51, pp. 846–851, May 1937.
- [42] A. P. Sutton, *Electronic structure of materials*. Clarendon Press, 1993.
- [43] S. Cottenier, "Density functional theory and the family of (l) apw-methods : a step-by-step introduction," *KU Leuven, Belgium : Instituut voor Kern-en Stralingsfysica*, 2004.
- [44] D. D. Koelling and G. O. Arbman, "Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method : application to copper," *Journal of Physics F : Metal Physics*, vol. 5, no. 11, p. 2041, 1975.
- [45] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Phys. Rev. B*, vol. 12, pp. 3060–3083, Oct 1975.
- [46] T. Takeda and J. Kubler, "Linear augmented plane wave method for self-consistent calculations," *Journal of Physics F : Metal Physics*, vol. 9, no. 4, p. 661, 1979.
- [47] D. J. Singh, *Introduction to the LAPW Method*, pp. 35–43. Boston, MA : Springer US, 1994.
- [48] D. J. Singh, "Adequacy of the local-spin-density approximation for gd," *Phys. Rev. B*, vol. 44, pp. 7451–7454, Oct 1991.

- [49] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Phys. Rev. B*, vol. 12, pp. 3060–3083, Oct 1975.
- [50] D. J. Singh, "Adequacy of the local-spin-density approximation for gd," *Phys. Rev. B*, vol. 44, pp. 7451–7454, Oct 1991.
- [51] S. Goedecker and K. Maschke, "Alternative approach to separable first-principles pseudopotentials," *Phys. Rev. B*, vol. 42, pp. 8858–8863, Nov 1990.
- [52] D. J. Singh, W. E. Pickett, and H. Krakauer, "Gradient-corrected density functionals : Full-potential calculations for iron," *Phys. Rev. B*, vol. 43, pp. 11628–11634, May 1991.
- [53] L. N. E. Sjøsted and D. J. Singh, "An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method," *Solid State Communications*, vol. 114, no. 1, pp. 15 – 20, 2000.
- [54] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, "Wien2k : An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties (vienna : Technische universitat vienna)," 2001.
- [55] S. et G. Bihlmayer, "Full-potential linearized augmented planewave method," *Computational Nanoscience*, vol. 31, no. 31, pp. 85–129, 2006.
- [56] D. R. Hamann, M. Schluter, and C. Chiang, "Norm-conserving pseudopotentials," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, pp. 1494–1497, Nov 1979.
- [57] P. S. P. Blaha, K. Schwarz and S. Trickey, "Full-potential linearized augmented plane wave programs for crystalline systems," *Comput. Phys. Commun.*, vol. 59, p. 399, 1990.
- [58] J. O. Claudia Ambrosch-Draxl, "Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method," *Computer Physics Communications*, vol. 175, no. 1, pp. 1 – 14, 2006.
- [59] R. A, *ETUDE PAR CALCUL AB-INITIO DES PROPRIETES STRUCTURALES ET OPTOELECTRONIQUES DE BISMUTHINITE Bi_2Se_3* . PhD thesis, Université de Tiaret, 2013.
- [60] G. K. Madsen and D. J. Singh, "Boltztrap. a code for calculating band-structure dependent quantities," *Computer Physics Communications*, vol. 175, no. 1, pp. 67 – 71, 2006.
- [61] G. K. H. Madsen, "Automated search for new thermoelectric materials : The case of liznsb," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 37, pp. 12140–12146, 2006. PMID : 16967963.
- [62] Z. J. M, "Electrons & phonons oxford," *London (i960). a rZ*, vol. 1, 2001.
- [63] S. T. J, A.-D. C, T. T, B. J. V, and S. J. O, "Transport coefficients from first-principles calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 68, p. 125210, Sep 2003.
- [64] J. Sharp, Jeffrey Goldsmid, *Thermoelectrics : basic principles and new materials developments*, vol. 45. Springer Science & Business Media, 2013.
- [65] *Essential Mathematical Methods for Physicists*, ISE. Elsevier, 2003.

- [66] S. W. W, A. P. B, and T. Nandini, "Hall coefficient of cubic metals," *Phys. Rev. B*, vol. 45, pp. 10886–10890, May 1992.
- [67] *Thermoelectrics handbook macro to nano*. Elsevier, 2006.

CHAPITRE 3

GÉNÉRALITÉS SUR LES DEMI-HEUSLER

3.1 Introduction

LA découverte des alliages Heusler remonte à 1903 lorsque le chimiste allemand Friedrich Heusler a rapporté que l'ajout d'éléments sp (Al, In, Sn, Sb ou Bi) transforme l'alliage Cu-Mn en un matériau ferromagnétique, même si l'alliage ne contient aucun des éléments ferromagnétiques [1]. Les alliages Heusler sont une classe polyvalente de composés intermétalliques, impliquant plus de 1500 composés. Les caractéristiques physiques des matériaux de Heusler peuvent facilement être prédites par le nombre d'électrons de valence (VEC). Cette relation a été introduite par Jeitschko en 1970 [2]. Par exemple, les composés Heusler avec 8 ou 18 VEC sont semi-conducteurs et extraordinairement stables, en raison de la configuration de la couche fermée [3]. Leur potentiel extraordinaire et leurs propriétés multifonctionnelles, par ex. magnétocalorique, magnéto-électronique et semi-conducteur, promouvoir le développement de nouveaux matériaux Heusler pour les technologies énergétiques [3]. Aujourd'hui, la recherche des matériaux Heusler émerge et attire un intérêt croissant en raison de leurs propriétés multiples pour diverses applications telles que l'optoélectronique [4, 5], la thermoélectricité [6], la spintronique [7] et les isolateurs topologiques [8]. Une distinction est faite entre les alliages demi-Heusler (HH) avec une composition 1 : 1 : 1 et les alliages rempli-Heusler (FH) avec une composition 2 : 1 : 1. Figure (3.1) montre un aperçu des combinaisons possibles des éléments qui peuvent former ces matériaux. Puisque ce travail vise l'étude des matériaux HH pour les applications optoélectroniques et thermoélectriques, la discussion qui suit portera sur les caractéristiques des matériaux HH. Cependant, un aperçu précis des composés de Heusler et de leurs propriétés est donné par Graf et al dans [3].

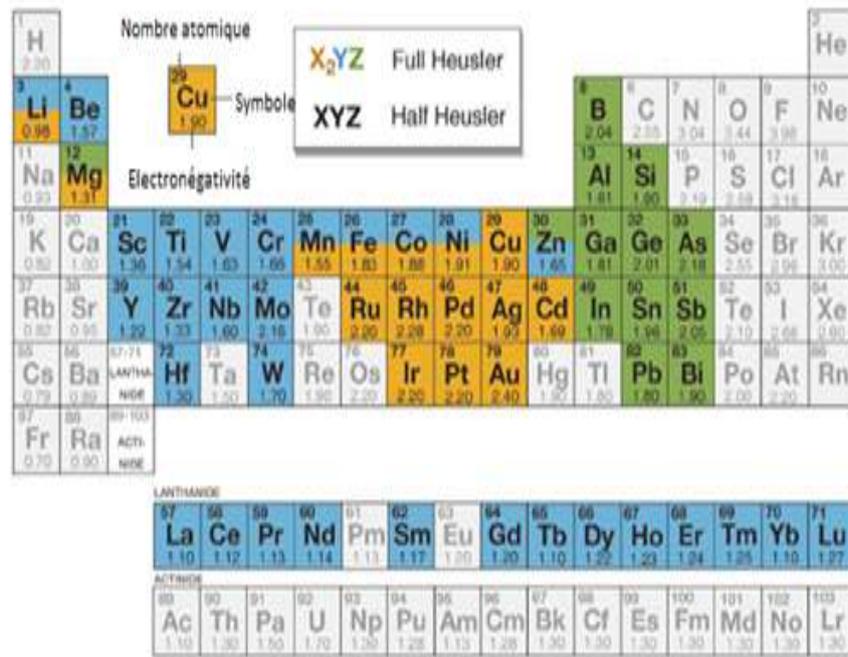


FIGURE 3.1 – Tableau périodique des éléments montrant les combinaisons possibles des alliages Heusler.

3.2 Structure cristalline des alliages Heusler

Les alliages Heusler sont classés en deux familles en fonction de leur composition chimique. La première famille est la famille des rempli-Heusler. Les alliages appartenant à cette famille ont une formule chimique de la forme X_2YZ , où X est souvent un métal de transition comme Cu, Ni ou Co, Y est souvent Mn ou Fe, et Z est souvent un semi-conducteur ou Al. La deuxième famille est la famille des demi-Heusler. Les alliages de cette famille ont une composition chimique de la forme XYZ (voir Figure (3.2)).

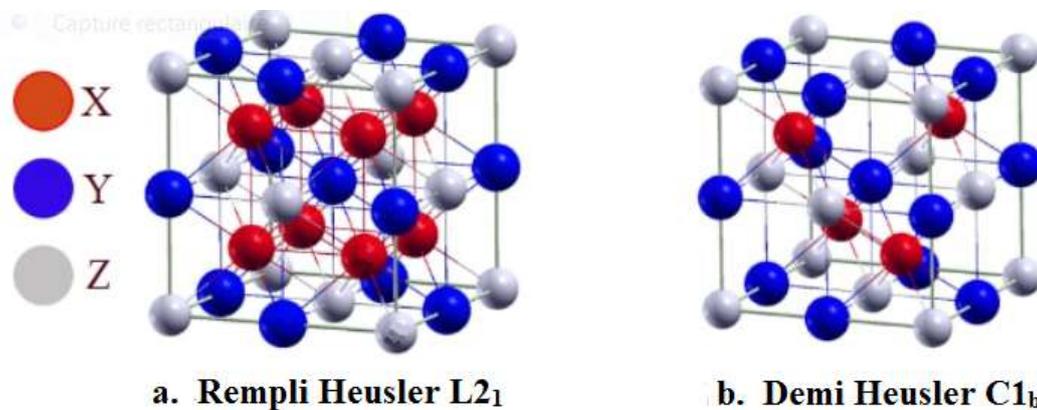


FIGURE 3.2 – Structure Cristalline de demi-Heusler et rempli-Heusler Ordinaire.

3.2.1 Alliages demi-Heusler (Half-Heusler)

Les composés demi-Heusler XYZ avec la composition 1 : 1 : 1 sont intermétalliques ternaires cristallisent dans la structure cubique de type MgAgAs ($C1_b$, groupe d'espace $F\bar{4}3m$, $N = 216$) [9, 10], qui peut être dérivée de la structure tétraédrique type $-ZnS$ en remplissant les sites octaédriques du réseau. Cette structure est constituée de trois sous-réseaux fcc interpénétrés occupés par les éléments X, Y et Z, respectivement où (X et Y=métaux de transitions « Cations » et l'élément de Z =non métal « anion ».) (figure (3.3)). Les positions Wyckoff correspondantes sont 4a(0,0,0), 4b(1/2,1/2,1/2), and 4c (1/4,1/4,1/4) occupées par Z, X, et Y respectivement, par exemple : (NiTiSn) [11] (figure (3.5(a,b))). Les trois éléments X, Y et Z peuvent occuper chaque position atomique et permettre ainsi trois arrangements atomiques différents au sein de cette structure cubique. Voici le tableau qui résume les trois combinées inéquivalents possibles de ce type de matériaux (tableau (3.1)).

Elément	X	Y	Z
Type I	4a (0, 0,0)	4b (1/2,1/2,1/2)	4c (1/4,1/4,1/4)
Type II	4b (1/2,1/2,1/2)	4c (1/4,1/4,1/4)	4a (0, 0,0)
Type III	4c (1/4,1/4,1/4)	4a (0, 0,0)	4b (1/2,1/2,1/2)

TABLE 3.1 – Les sites atomiques des combinées inéquivalentes des alliages demi-Heusler.

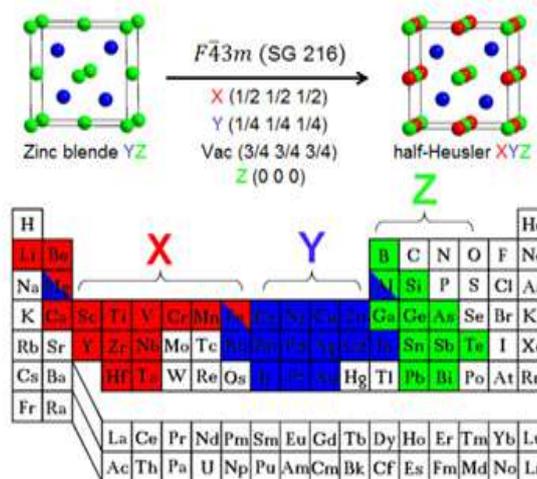


FIGURE 3.3 – Tableau périodique des éléments comprenant la structure cristalline $F\bar{4}3m$ du composé demi-Heusler HH. Le nombre différent ces composés peut être formé en combinant les différents éléments selon le schéma de couleurs.

3.2.1.1 Origine de gap des alliages demi-Heusler

L'inspection de la densité d'états des composés ferromagnétiques demi-Heusler XYZ montre que la densité d'état électronique (DOS) proche du gap est dominé par les états d : dans la bande de valence par une hybridation liante avec une grande incorporation de l'atome X, et dans la bande de conduction par une hybridation anti-liante avec une grande incorporation de l'atome Y (figure (3.4)). Alors, le gap provient de forte hybridation des orbitales d des métaux de transition à forte et faible valence. Par conséquent, l'origine du gap est à peut près similaire à ceux des composés semi-conducteurs comme GaAs qui est imposée par l'hybridation des états sp inférieurs en As avec les états énergétiquement plus élevés Ga- sp . Il est à noter que, dans la structure $C1_b$, les sous-réseaux des atomes X et Y forment une structure Zinc-blende qui est importante dans la formation du gap. La seule différence, par rapport à GaAs, est que les orbitales $5d$, c'est-à-dire $3t_{2g}$ et $2e_g$, sont impliquées dans l'hybridation, au lieu de 4 orbitales sp^3 dans les composés semi-conducteurs. Le gap demi-métallique des composés de structure $C1_b$ est normalement une bande d'énergie interdite au niveau de Fermi, avec le maximum de la bande de valence au point Γ and et le minimum de la bande de conduction au point X.

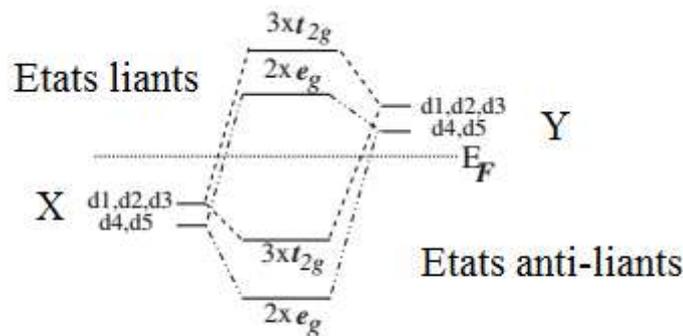


FIGURE 3.4 – Illustration schématique de l'origine du gap dans la bande minoritaire dans les alliages demi-Heusler et dans les composés semiconducteurs : Les niveaux d'énergie inférieurs des hybrides liants sont séparés des niveaux d'énergie des hybrides anti-liants par un gap, autant que les états liants sont occupés. Pour des raisons de lisibilité, nous utilisons d_1, d_2 et d_3 pour désigner respectivement les orbitales d_{xy}, d_{yx} et d_{zx} , et d_4, d_5 pour les orbitales d_{r2}, d_{x2-y2} [12].

3.2.1.2 Rôle des éléments sp

Si les éléments sp ne sont pas responsables de l'existence de gap, ils sont néanmoins très importants pour les propriétés physiques des alliages Heusler et la stabilité structurale de la structure $C1_b$. L'atome de sp est très important pour la stabilité structurale des alliages Heusler. Par exemple, il est difficile d'imaginer que les alliages demi-métalliques NiMn et PtMn à structure zinc-blende existent réellement, car les alliages métalliques préfèrent des structures fortement coordonnées comme cfc, cc etc. Les éléments sp sont donc

décisifs pour la stabilité des composés $C1_b$. Un éclaircissement détaillé des liaisons dans ces composés a été récemment publiée par Nanda et Dasgupta [13].

3.2.2 Alliages rempli-Heusler Ordinaires (Full-Heusler)

Les composés de rempli-Heusler ont été les premiers à être synthétisés [14–16]. Dans un article pionnier, Kübler et al. a étudié les mécanismes stabilisant le ferro- ou l'anti-ferromagnétisme dans ces composés [17]. Les alliages de Heusler ordonnés avec stoechiométrie 2 : 1 : 1 (X_2YZ) cristallisent dans la structure centrée sur la phase cubique avec le prototype Cu_2MnAl ($L2_1$, groupe d'espace $Fm\bar{3}m, N=225$) [18] sous forme quatre cubes à faces centrées qui s'interpénètrent en diagonal, où X, Y , et Z occupent les position atomique $8c(1/4,1/4,1/4)$, $4b(1/2,1/2,1/2)$, $4a(0,0,0)$, respectivement (tableau (3.2)). La figure (3.5-c) montre comme exemple la structure $L2_1$ de Co_2MnGe et sa cellule primitive correspondante avec quatre atomes (figure (3.5-d)) [11].

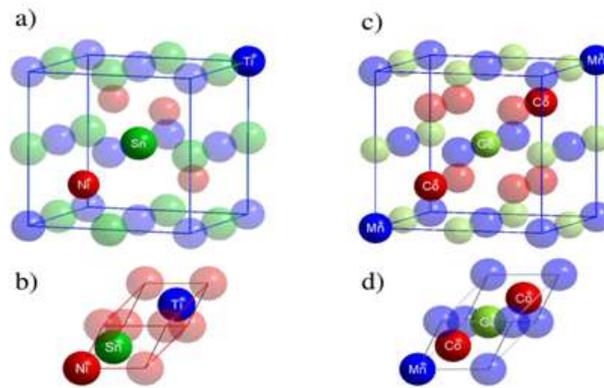


FIGURE 3.5 – Comparaison des structures $C1_b$ (T_d) (a) et $L2_1$ (O_h) (c) des composés de Heusler et de leurs cellules primitives (b) et (d) respectivement. Notez le centre d'inversion manquant dans la structure $C1_b$ avec la symétrie T_d .

3.2.3 Alliages Inverse –Heusler

À l'exception des composés rempli-Heusler habituels étudiés ci-dessus, il existe aussi les composés rempli-Heusler inverses. Ces derniers composés ont également la formule chimique X_2YZ mais dans leur cas, la valence de l'atome de métal de transition X est plus petite que la valence de l'atome de métal de transition Y . En conséquence, les composés Heusler inverses cristallisent dans la structure dite XA ou X_α , où la séquence des atomes est $X - X - Y - Z$ et le prototype est Hg_2TiCu (X groupe d'espace $F\bar{4}3m, N=216$) [19]. Cette structure est observé pour les matériaux à base de Mn_2 avec Z (Mn) < Z (Y) par exemple (Mn_2CoSn) ou le X occupe $4b(1/2,1/2,1/2)$, $4d(3/4,3/4,3/4)$ et les atomes Y et Z sont situés à $4c(1/4,1/4,1/4)$ et $4a(0,0,0)$ respectivement [20] (figures (3.6)) et (tableau (3.2)).

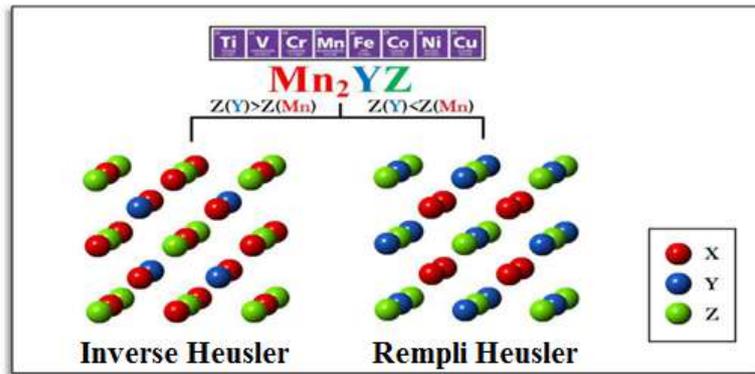


FIGURE 3.6 – Structure cristalline d’Inverse-Heusler et de rempli-Heusler.

3.2.4 Alliages quaternaire –Heusler

Une autre famille rempli-Heusler est celle de type $LiMgPdSn$, également connu sous le nom de composés quaternaire-Heusler de type $LiMgPdSb$ [21]. Ce sont des composés quaternaires de formule chimique $(XX')YZ$ où X, X' et Y sont des atomes de métaux de transition qui cristallisent dans la phase cubique de type $LiMgPdSn$ avec une composition 1 : 1 : 1 : 1 (Y , groupe d’espace $F\bar{4}3m$, $N= 216$) [20]. Les éléments X, X', Y, Z occupent les positions atomiques $4c(1/4, 1/4, 1/4)$, $4d(3/4, 3/4, 3/4)$, $4b(1/2, 1/2, 1/2)$, et $4a(0, 0, 0)$, respectivement [22] (figure (3.7)). La valence de X' est inférieure à la valence de X , et la valence de l’élément Y est inférieure à la valence des deux atomes X et X' . La séquence des atomes le long de la diagonale du cube cfc est $X-Y-X'-Z$ qui est énergiquement le plus stable [23].

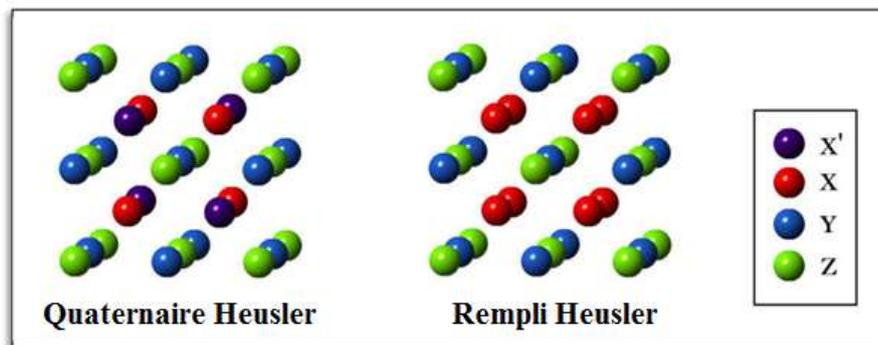


FIGURE 3.7 – Structure cristalline de quaternaire-Heusler et de rempli-Heusler.

Alliages	Les sites atomiques	Formules chimiques	Types de structures	Groupes d'espaces
demi-Heusler	X, Y,Z	XYZ	<i>LiAlSi</i>	$C1_b, (F\bar{4}3m, N^\circ 216)$
rempli Heusler ordinaire	X=X, Y, Z	X_2YZ	<i>Cu₂MnAl</i>	$L2_1, (Fm3m, N^\circ 225)$
Inverse-Heusler	X=X, Y, Z	X_2YZ	<i>Hg₂CuTi</i>	$X, (F\bar{4}3m, N^\circ 216)$
Quaternaire-Heusler	X, X', Y, Z	$XX'YZ$	<i>LiMgPdSn</i>	$Y, (F43mm, N^\circ 216)$
Pseudo-Heusler	X=X', Y, Z	X_3Z	<i>BiF₃</i>	$DO_3, (F\bar{4}3m, N^\circ 216)$
	X, X'=Y, Z	$XX_2'Z$	<i>CuHg₂Ti</i>	$X, (F\bar{4}3m, N^\circ 216)$
	X=X', Y, Z	X_2Y_2	<i>CsCl</i>	$B2, (Pm3m, N^\circ 221)$
	X=Y, X'=Z	X_2X_2'	<i>NaTI</i>	$B32a, (Fd3m, N^\circ 227)$
	X=X'=Y=Z	X_4	<i>W</i>	$A2, (Im3m, N^\circ 229)$
	Z=Y, X	XZ_2	<i>CaF₂</i>	$C1, (Fm3m, N^\circ 225)$
	Z=Y, X=X'	XZ	<i>CsCl</i>	$B2, (Pm3m, N^\circ 221)$
	X=Z, X'=Y	YZ	<i>NaTI</i>	$B32a, (Fd3m, N^\circ 227)$
	X=X'=Y=Z	X	<i>W</i>	$A2, (Im3m, N^\circ 229)$

TABLE 3.2 – Différents ordres de sites atomiques des alliages Heusler et pseudo-Heusler avec leurs groupes d'espaces.

3.3 Alliages demi-Heusler à base de Hafnium HfIrX (X=As, Bi et Sb)

Plusieurs études de HfIrX (X = As, Sb et Bi) sont disponibles dans la littérature consacrée à la transition de phase topologique, propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques. Récemment, Gautier et al. [24] ont examiné les données cristallographiques des nouveaux composés ternaires ABX à 18 électrons de valence, qui impliquent deux métaux de transition différents A et B et un élément sp X de structure cubique de type *LiAlSi*, et ont trouvé que les structures cristallines de plus basse énergie sont thermodynamiquement stables. Les matériaux ABX, semi-conducteurs ou semi-métalliques [25–29], sont produits et examinés pour de nombreuses applications en raison de leurs excellentes propriétés optiques et thermoélectriques pour des températures moyennes à élevées. Lee et al. [30] ont étudié les propriétés électroniques et thermoélectriques de composé HfIrSb en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité et le théorème de transport de Boltzmann. Une évaluation théorique des propriétés structurales, phononiques et électroniques de HfIrX (X = As, Sb et Bi) a été réalisée par Gautier et al. [24] en utilisant la fonctionnelle hybride (HSE06) avec SOC [31, 32] et l'approximation GGA-PBE de Perdew-Burke-Ernzerhof [33], et ils ont également mesuré la constante de réseau, la bande interdite optique avec la technique de microscopie électronique en transmission (TEM) [24] pour le composé HfIrSb. La transition de phase topologique dans les composés demi-Heusler HfIrX (X = As, Sb, Bi) a été examinée par Guangtao Wang et al. [34].

Bibliographie

- [1] Fr Heusler. Magnetic manganese alloys. *Verhandl Deuts Phys Ges*, 5 :219, 1903.
- [2] W Jeitschko. Transition metal stannides with mgagas and mncu 2 al type structure. *Metallurgical Transactions*, 1(11) :3159–3162, 1970.
- [3] Tanja Graf, Claudia Felser, and Stuart SP Parkin. Simple rules for the understanding of heusler compounds. *Progress in solid state chemistry*, 39(1) :1–50, 2011.
- [4] S Kacimi, H Mehnane, and A Zaoui. I-ii-v and i-iii-iv half-heusler compounds for optoelectronic applications : Comparative ab initio study. *Journal of Alloys and Compounds*, 587 :451–458, 2014.
- [5] David Kieven, Reiner Klenk, Shahab Naghavi, Claudia Felser, and Thomas Gruhn. I-ii-v half-heusler compounds for optoelectronics : Ab initio calculations. *Physical Review B*, 81(7) :075208, 2010.
- [6] Shuo Chen and Zhifeng Ren. Recent progress of half-heusler for moderate temperature thermoelectric applications. *Materials Today*, 16(10) :387–395, 2013.
- [7] Claudia Felser, Gerhard H Fecher, and Benjamin Balke. Spintronics : a challenge for materials science and solid-state chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(5) :668–699, 2007.
- [8] Stanislav Chadov, Xiaoliang Qi, Jürgen Kübler, Gerhard H Fecher, Claudia Felser, and Shou Cheng Zhang. Tunable multifunctional topological insulators in ternary heusler compounds. *Nature materials*, 9(7) :541, 2010.
- [9] W Jeitschko. Transition metal stannides with mgagas and mncu 2 al type structure. *Metallurgical Transactions*, 1(11) :3159–3162, 1970.
- [10] Hem Chandra Kandpal, Claudia Felser, and Ram Seshadri. Covalent bonding and the nature of band gaps in some half-heusler compounds. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 39(5) :776, 2006.
- [11] Siham Ouadi. Electronic structure and physical properties of heusler compounds for thermoelectric and spintronic applications. 2012.
- [12] Claudia Felser and Atsufumi Hirohata. *Heusler Alloys*. Springer, 2015.
- [13] BRK Nanda and I Dasgupta. Electronic structure and magnetism in half-heusler compounds. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 15(43) :7307, 2003.
- [14] PJ Webster. Magnetic and chemical order in heusler alloys containing cobalt and manganese. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 32(6) :1221–1231, 1971.
- [15] KRA Ziebeck and PJ Webster. A neutron diffraction and magnetization study of heusler alloys containing co and zr, hf, v or nb. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 35(1) :1–7, 1974.
- [16] James C Suits. New magnetic compounds with heusler and heusler-related structures. *Physical Review B*, 14 :4131, 1976.

- [17] J Kübler, AR William, and CB Sommers. Formation and coupling of magnetic moments in heusler alloys. *Physical Review B*, 28(4) :1745, 1983.
- [18] Fr Heusler. Magnetismus und kristallstruktur bei manganaluminiumkupfer. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 161(1) :159–160, 1927.
- [19] K Özdog, I Galanakis, et al. First-principles electronic and magnetic properties of the half-metallic antiferromagnet cr₂mnsb. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(15) :L34–L36, 2009.
- [20] Jürgen Drews, Ursula Eberz, and Hans-Uwe Schuster. Optische untersuchungen an farbigen intermetallischen phasen. *Journal of the Less Common Metals*, 116(1) :271–278, 1986.
- [21] Xuefang Dai, Guodong Liu, Gerhard H Fecher, Claudia Felser, Yangxian Li, and Heyan Liu. New quarternary half metallic material cofemnsi. *Journal of Applied Physics*, 105(7) :07E901, 2009.
- [22] Madhumita Halder, MD Mukadam, KG Suresh, and SM Yusuf. Electronic, structural, and magnetic properties of the quaternary heusler alloy nicomnz (z= al, ge, and sn). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 377 :220–225, 2015.
- [23] Vajiheh Alijani, Juergen Winterlik, Gerhard H Fecher, S Shahab Naghavi, and Claudia Felser. Quaternary half-metallic heusler ferromagnets for spintronics applications. *Physical Review B*, 83(18) :184428, 2011.
- [24] Romain Gautier, Xiuwen Zhang, Linhua Hu, Liping Yu, Yuyuan Lin, Tor OL Sunde, Danbee Chon, Kenneth R Poeppelmeier, and Alex Zunger. Prediction and accelerated laboratory discovery of previously unknown 18-electron abx compounds. *Nature chemistry*, 7(4) :308, 2015.
- [25] AJ Hong, JJ Gong, L Li, ZB Yan, ZF Ren, and J-M Liu. Predicting high thermoelectric performance of abx ternary compounds namgx (x= p, sb, as) with weak electron-phonon coupling and strong bonding anharmonicity. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(15) :3281–3289, 2016.
- [26] Stefano Curtarolo, Gus LW Hart, Marco Buongiorno Nardelli, Natalio Mingo, Stefano Sanvito, and Ohad Levy. The high-throughput highway to computational materials design. *Nature materials*, 12(3) :191, 2013.
- [27] Thomas Gruhn. Comparative ab initio study of half-heusler compounds for optoelectronic applications. *Physical Review B*, 82(12) :125210, 2010.
- [28] F Casper, T Graf, S Chadov, B Balke, and C Felser. Half-heusler compounds : novel materials for energy and spintronic applications. *Semiconductor Science and Technology*, 27(6) :063001, 2012.
- [29] Jiong Yang, Huanming Li, Ting Wu, Wenqing Zhang, Lidong Chen, and Jihui Yang. Evaluation of half-heusler compounds as thermoelectric materials based on the calculated electrical transport properties. *Advanced Functional Materials*, 18(19) :2880–2888, 2008.

- [30] Mal-Soon Lee, Ferdinand P Poudeu, and SD Mahanti. Electronic structure and thermoelectric properties of sb-based semiconducting half-heusler compounds. *Physical Review B*, 83(8) :085204, 2011.
- [31] Jochen Heyd, Gustavo E Scuseria, and Matthias Ernzerhof. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. *The Journal of chemical physics*, 118(18) :8207–8215, 2003.
- [32] Jochen Heyd and Gustavo E Scuseria. Efficient hybrid density functional calculations in solids : Assessment of the heyd–scuseria–ernzerhof screened coulomb hybrid functional. *The Journal of chemical physics*, 121(3) :1187–1192, 2004.
- [33] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18) :3865, 1996.
- [34] Guangtao Wang and JunHong Wei. Topological phase transition in half-heusler compounds hfirx (x= as, sb, bi). *Computational Materials Science*, 124 :311–315, 2016.

CHAPITRE 4

RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Introduction

Dans ce chapitre nous nous intéressons à des matériaux synthétisés appartenant à la famille ABX avec 18 électrons de valence pour leurs applications en optoélectronique et thermoélectrique, pour cela nous avons utilisé une méthode de calcul ab-initio pour explorer les propriétés physiques des demi-Heuslers HfIrX ($X = \text{As}, \text{Bi}$ et Sb).

La disponibilité de données expérimentales pour ces derniers permettent alors de juger la précision de calcul de cette méthode à savoir la méthode FP-LAPW. Notre étude commence par une analyse des propriétés structurales et élastiques. Ensuite, les propriétés électroniques, telles que la structure de bande et la densité d'état électroniques. Puis les propriétés optiques de ces composés en décrivant en détail. Et en terminera par les propriétés thermoélectriques.

4.2 Détails de calcul

Nous avons utilisé les calculs du premier principe de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [1] avec la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [2] implémentées dans le code WIEN2K [3]. La méthode FP-LAPW est basée sur l'approximation muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin, dans lequel le système est divisé en deux régions. La première région décrit les sphères centrées sur les sites atomiques où la solution radiale de l'équation de Schrödinger est utilisée et la seconde décrit la région interstitielle restante basée sur développement en ondes planes [4].

Le potentiel du gradient généralisé développé par Perdew-Burke-Ernzerhof pour les solides (GGA-PBEsol) [5] a été utilisé pour calculer les propriétés structurales et électroniques des composés HfIrX ($X = \text{As}, \text{Bi}$ et Sb). Afin d'améliorer les gaps des structures électroniques de nos composés, nous avons utilisé le potentiel de Becke-Johnson mo-

difié (TB-mBJ) de Tran-Blaha, car il est très précis pour déterminer les gaps d'énergie des semi-conducteurs [6]. Nous notons qu'en raison de la présence des éléments lourds dans nos composés, un couplage spin-orbite est ajouté pour les calculs électroniques, optiques et thermoélectriques (SOC) [7]. Nous avons également utilisé les transformations de Kramers-Kronig pour le calcul des propriétés optiques telles que l'indice de réfraction, la réflectivité et la conductivité optique par l'utilisation des valeurs de fonction diélectrique $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ [8]. Dans le calcul des coefficients de transport, nous avons déterminé les propriétés thermoélectriques à l'aide des calculs ab initio et l'équation de transport de Boltzmann en conjonction avec les approximations de bande rigide et du temps de relaxation (RTA) [9–11]. Le temps de relaxation (τ) est considéré comme constant, car il ne peut pas être déterminé à partir des calculs de structure de bandes. Les configurations électroniques utilisées pour les composés HfIrX ($X = \text{As}, \text{Bi}, \text{Sb}$) sont [Xe] $4f^{14} 5d^2 6s^2$ pour Hf, [Xe] $4f^{14} 5d^7 6s^2$ pour Ir, [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^3$ pour As, [Xe] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$ pour Bi, et [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^3$ pour Sb.

À des fins de convergence, les rayons sphériques sont 2,37, 2,49, 2,34, 2,23 et 2,47 a.u. pour Hf, Ir, Sb, As et Bi, respectivement, qui sont choisis de telle sorte que les sphères muffin-tin ne chevauchent pas. Les fonctions d'onde de valence à l'intérieur des sphères sont étendues jusqu'à $l_{max} = 10$. La valeur de $R_{mt} \times K_{max}$ pour laquelle notre système converge est égale à 7. L'intégration de la zone de Brillouin a été réalisée en utilisant le maillage Monkhorst-Pack [12, 13] de $(11 \times 11 \times 11)$ k-points pour tous les composés. La convergence a été atteinte pour l'énergie totale de 10^{-5} Ry. Enfin, pour obtenir des résultats plus précis pour les propriétés thermoélectriques de nos composés, le code BolzTrap [14] est utilisé avec une maille de $(43 \times 43 \times 43)$ k-points.

4.3 Propriétés structurales

Nous avons déterminé les propriétés structurales de HfIrAs, HfIrBi et HfIrSb par l'optimisation de leurs structures cubiques de type $LiAlSi$ avec un groupe d'espace $F\bar{4}3m$. Ces composés forment un réseau ternaire qui cristallisent dans la structure zinc-blende, avec 18 électrons de valence. Dans la cellule unitaire, le premier atome de Hafnium (Hf) est situé au centre (0,5, 0,5, 0,5), le second l'atome de l'Iridium (Ir) (0,25, 0,25, 0,25) et le troisième ($X = \text{As}, \text{Bi}$ et Sb) se trouve les sommets (0, 0, 0). Les paramètres structuraux tels que le paramètre de réseau d'équilibre (a_0), le module de compressibilité (B) et sa dérivée par rapport à la pression (B') de HfIrAs, HfIrBi et HfIrSb ont été obtenus par l'approximation GGA-PBEsol comme le montre la Figure. (4.2), en ajustant les énergies totales en fonction des volumes d'équilibre avec l'équation d'état de Murnaghan [15], donnée par la formule suivante :

$$E(V) = E_0 + \frac{B V}{B'} \left[\frac{1}{B' - 1} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} + 1 \right] \quad (4.1)$$

B_0 : Le module de rigidité.

B'_0 : La dérivée du module de rigidité.

E_0 : L'énergie totale de l'état fondamental.

V_0 : Le volume d'équilibre.

Les paramètres structuraux obtenus par GGA-PBEsol et d'autres données théoriques et expérimentales pour les matériaux HfIrX (X = As, Bi et Sb) sont énumérés dans le Tableau (4.1). Les paramètres de maille calculés sont respectivement de 6,09, 6,381 et 6,277Å pour HfIrX (X = As, Bi et Sb), respectivement. On peut voir à partir du tableau (4.1) que le paramètre de maille pour le composé HfIrSb est en excellent accord avec les données expérimentales disponibles [16] et mieux que d'autres résultats théoriques [16–18]. Cette valeur de la constante de réseau est supérieure de 0,11% à la valeur expérimentale [16] et de 1,07, 0,8 et 1% par rapport aux résultats théoriques [16–18] respectivement. Pour HfIrAs, le paramètre de réseau calculé est de 1,12 et 1,14% plus petit que les autres données théoriques [17, 18]. Pour HfIrBi, le paramètre optimisé est de 1,47 et 1,68% plus petit que ceux donnés dans [17, 18], respectivement. Les constantes de réseau de HfIrAs, HfIrBi et HfIrSb calculées avec le potentiel GGA-PBEsol pour les propriétés structurales sont en très bon accord avec les valeurs des calculs théoriques et expérimentales existantes [16–18]. La valeur du module de compressibilité (B) et de sa dérivées par rapport à la pression (B') sont (171,722 GPa et 4,78), respectivement pour HfIrSb, (176,071 GPa et 4,22), respectivement pour HfIrAs et (153,247 GPa et 4,20), respectivement pour HfIrBi (Tableau (4.1)). Rappelons que le couplage spin-orbite n'est pas crucial pour prédire les propriétés structurales. Malheureusement, il n'y a pas de données théoriques ou expérimentales sur le module de compressibilité et sa dérivée pour la comparaison.

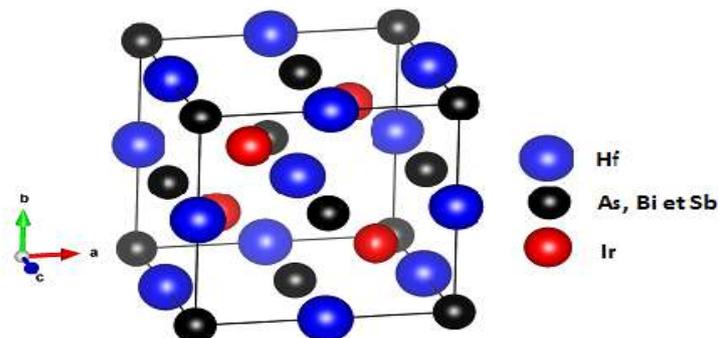


FIGURE 4.1 – Structure cristalline pour la structure cubique de type $LiAlSi$ des composés HfIrX (X=As, Bi et Sb).

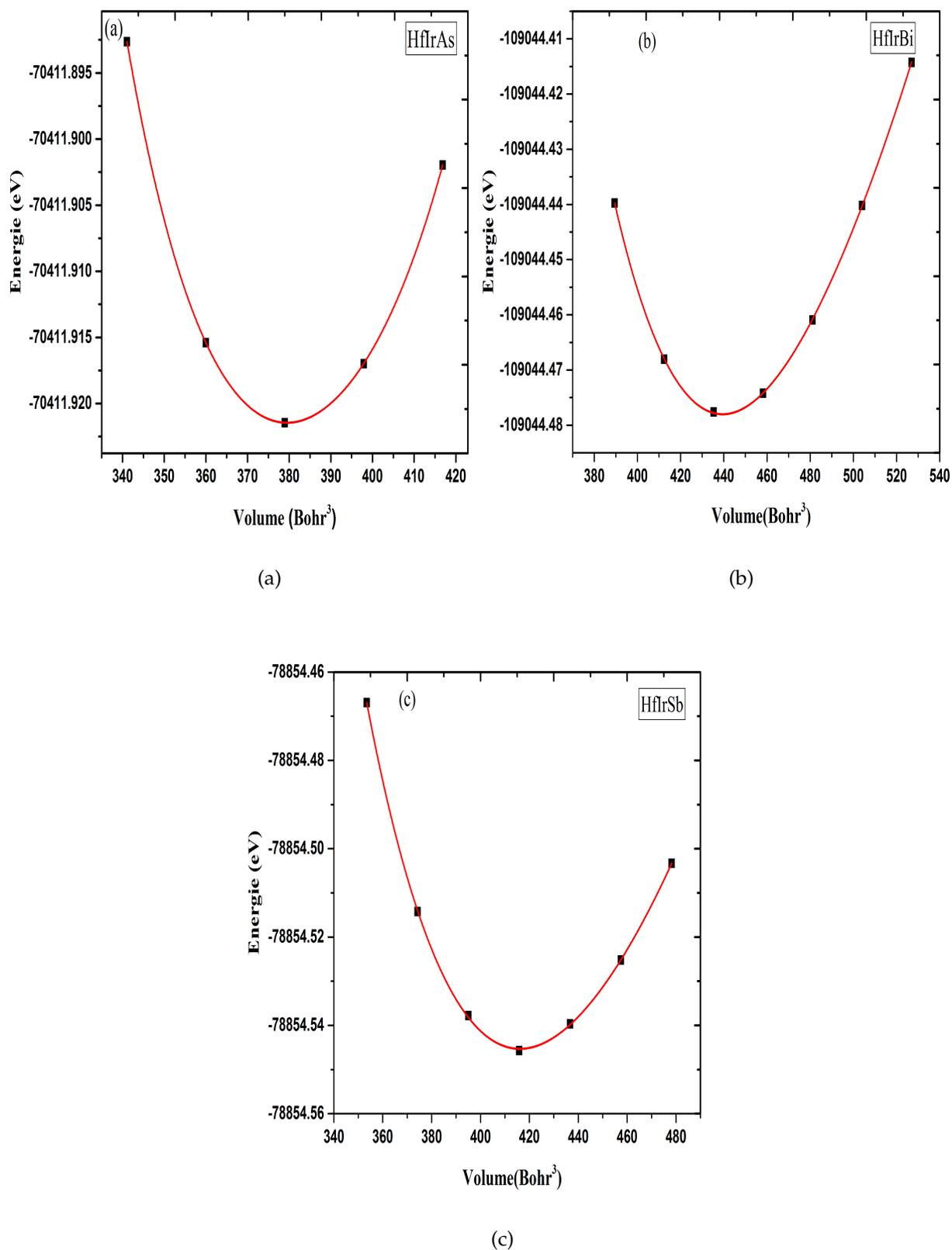


FIGURE 4.2 – Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour la structure cubique de type $LiAlSi$ des composés (a) (HfIrAs), (b) (HfIrBi) et (c) (HfIrSb).

Matériau	a_0	a_{exp}	B	B'	Positions atomiques
HfIrAs	6.090* 6.159 ^a 6.16 ^c	-	176.071*	4.22*	Hf 4c : 0.5, 0.5, 0.5 Ir 4b : 0.25, 0.25, 0.25 As 4a : 0, 0, 0
HfIrBi	6.381* 6.476 ^a 6.49 ^c	-	153.247*	4.20*	Hf 4c : 0.5, 0.5, 0.5 Ir 4b : 0.25, 0.25, 0.25 Bi 4a : 0, 0, 0
HfIrSb	6.277* 6.345 ^a 6.3288 ^b 6.49 ^c	6.270 ^a	171.722*	4.78*	Hf 4c : 0.5, 0.5, 0.5 Ir 4b : 0.25, 0.25, 0.25 Sb 4a : 0, 0, 0

* Nos calculs ^a Ref. [16]. ^b Ref. [17]. ^c Ref. [18].

TABLE 4.1 – Paramètres structuraux tels que le paramètre de maille (a_0), le module de compressibilité (B) et sa dérivé (B') des composés HfIrX (X = As, Bi, Sb) dans la structure cubique de type *LiAlSi* calculés par GGA-PBEsol.

4.4 Propriétés élastiques

4.4.1 Introduction

Le comportement élastique des solides est lié à la rigidité de la liaison atomique. Par exemple, si le type de liaison dans un solide particulier est connu, on peut prédire quelques aspects de son comportement élastique, comme les constantes élastiques C_{ij} . Ces constantes C_{ij} déterminent la réponse du cristal aux forces externes et fournissent les informations sur les caractéristiques des liaisons entre les plans atomiques adjacents, sur le caractère anisotrope des liaisons et sur la stabilité de la structure. Chacune de ces constantes élastiques représente une mesure de la dureté pour un type particulier de déformation de la maille élémentaire.

Les matériaux cubiques possèdent trois constantes élastiques indépendantes, C_{11} , C_{12} et C_{44} . Ces coefficients sont évalués par un calcul de l'énergie totale pour un système perturbé [19]. Ainsi pour les calculer, on a utilisé la méthode de Mehl [20, 21]. Un ensemble de trois équations est nécessaire pour déterminer les trois constantes [22], ce qui signifie que trois types de déformation doivent être appliqués aux cristaux de départ.

Pour le calcul des coefficients C_{11} et C_{12} , on applique un tenseur de contrainte orthorhombique à volume conservé donné par l'expression suivante :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta}{(1-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (4.2)$$

où δ est la contrainte appliquée. L'application de cette contrainte influe sur le calcul de l'énergie totale. Pour le coefficient C_{44} , on utilise un tenseur de contrainte monoclinique à volume conservé donné à l'expression suivante :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (4.3)$$

Dans ce cas, l'expression de l'énergie totale devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{4}C_{44}V_0\delta^2 + O(\delta^2) \quad (4.4)$$

Avec $E(0)$ est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte). Pour un cristal cubique isotrope, le module de compression s'écrit en fonction de C_{11} et C_{12} .

$$B_0 = (C_{11} + 2C_{12}) / 3 \quad (4.5)$$

En combinant les équations, on peut déterminer facilement les deux constantes élastiques C_{11} et C_{12} , alors que la troisième constante élastique C_{44} est déduite directement de l'équation (4.4). A partir de la détermination des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} il est possible de calculer d'autres constantes mécaniques (élastiques) tels que le module de cisaillement G , le module de Young E , le coefficient de Poisson ν et le facteur d'anisotropie A en utilisant les formules suivantes [23–27] :

$$G_v = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (4.6)$$

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (4.7)$$

$$G = \frac{G_v + G_R}{2} \quad (4.8)$$

$$E = \frac{9BG}{(3B + G)} \quad (4.9)$$

$$\nu = \frac{(3B - 2G)}{2(3B + G)} \quad (4.10)$$

$$A = \frac{2C_{44}}{(C_{11} - C_{12})} \quad (4.11)$$

Afin d'étudier la stabilité structurelle et les propriétés mécaniques d'un matériau, les propriétés élastiques sont calculées en utilisant la méthode IRelast [28] implémentée dans le code WIEN2K [3].

On observe que les constantes C_{ij} pour les composés HfIrX ($X = \text{As}, \text{Bi}$ et Sb) sont positives et vérifient les critères de stabilité mécanique pour les cristaux cubiques [25] $C_{11} > 0$, $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{44} > 0$ et $C_{11} + 2C_{12} > 0$. De plus, le module de compressibilité satisfait l'inégalité $C_{12} < B < C_{11}$. Le matériau HfIrSb présente plus de résistance à la compression

unidirectionnelle par rapport aux composés HfIrAs et HfIrBi ; cela est dû à la plus grande valeur de C_{11} pour HfIrSb.

Les forces de liaison dans les solides sont décrites par le coefficient de Poisson ν , si ν est compris entre [0,25 et 0,50] [26], la force interatomique dans un matériau est centrale. Les valeurs de ν obtenues sont 0,340, 0,275 et 0,322 pour HfIrAs, HfIrBi et HfIrSb, respectivement, ce qui confirme que les forces interatomiques dans nos composés sont centrales. Conformément au critère de Pugh [27], le rapport (B / G) permet d'évaluer la fragilité ou la ductilité d'un matériau. Il est clair que les valeurs du rapport Pugh de nos composés sont supérieures à 1,75, ce qui signifie que les composés HfIrX (X = As, Bi et Sb) sont ductiles. Le facteur d'anisotropie (A) est une autre grandeur élastique importante qui montre la direction de la mesure dans un matériau. Pour un composé totalement isotrope, le facteur A est à peu près égal à l'unité, tandis que la déviation de l'unité donne le degré d'anisotropie élastique. Dans notre exemple, le facteur A obtenu des composés HfIrBi et HfIrSb est proche de l'unité, ce qui implique que le système est fortement isotrope, alors que dans l'autre matériau HfIrAs, on observe une déviation majeure de l'unité, indiquant un degré important d'anisotropie élastique. Le module de Young (E) fournit des détails sur la rigidité d'un solide. On remarque bien que E calculé augmente à mesure qu'on passe des composés HfIrAs aux composés HfIrBi, ceci implique que la nature covalente et la rigidité de nos composés augmentent.

Matériau	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	E	ν	A	B/G
HfIrAs	237.326	141.318	73.252	173.321	61.835	165.789	0.340	1.525	2.802
HfIrBi	259.323	112.555	94.191	161.478	85.231	217.437	0.275	1.28	1.89
HfIrSb	272.788	144.769	83.883	187.341	75.204	198.985	0.322	1.313	2.491

TABLE 4.2 – Constantes élastiques calculées C_{ij} (GPa), module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson ν , facteur d'anisotropie A et rapport B/G au volume d'équilibre pour les composés HfIrX (X = As, Bi et Sb) .

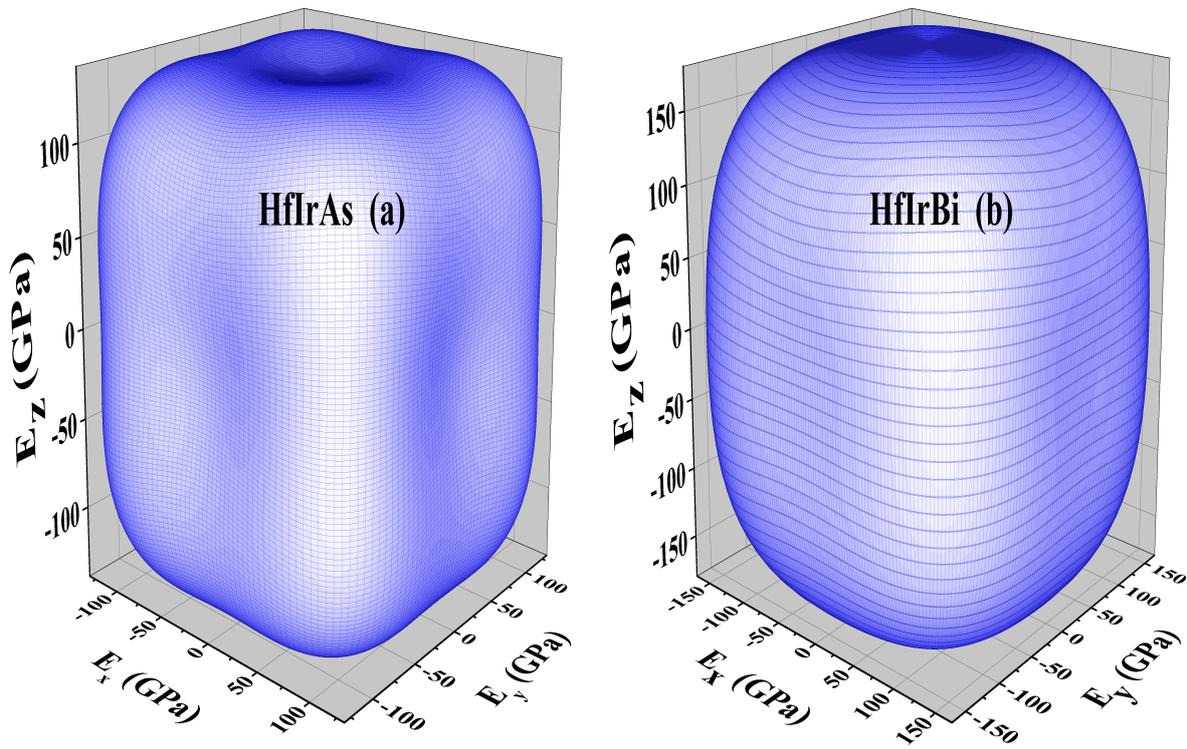
Bien que les matériaux considérés dans le présent travail soient cubiques, les valeurs trouvées du facteur d'anisotropie indiquent que les trois composés HfIrX (X = As, Bi et Sb) sont anisotropes, il est alors nécessaire d'étudier les propriétés élastiques dans différentes directions. L'équation (4.12) donne la variation directionnelle du module de Young dans les coordonnées sphériques pour une structure cubique [29] :

$$\frac{1}{E} = S_{11} - 2(S_{11} - S_{12} - 0.5 S_{44}) \left(l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_1^2 l_3^2 \right) \quad (4.12)$$

où S_{ij} sont les constantes de compliance élastique, et l_1 , l_2 et l_3 sont les cosinus directeurs par rapport aux axes x, y et z, respectivement.

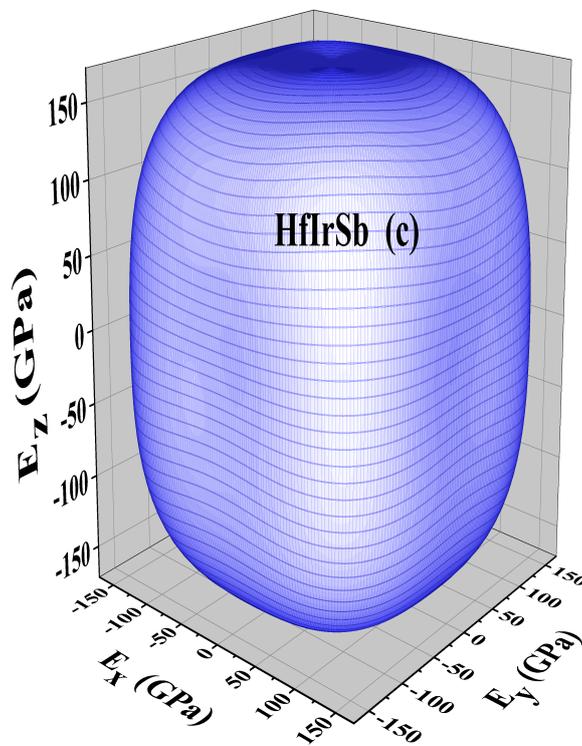
La figure (4.3-(a) - (b) - (c)) illustre la surface fermée 3D du module de Young du système HfIrX (X = As, Bi, Sb). La forme des surfaces du module de Young montre le caractère anisotrope pour le composé HfIrAs. Alors que les composés HfIrSb et HfIrBi montrent une

forme presque sphérique. Ceci confirme les résultats obtenus par le facteur d'anisotropie A .



(a)

(b)



(c)

FIGURE 4.3 – Tracés de contour du module de Young pour les composés (a) HfIrAs, (b) HfIrBi, et (c) HfIrSb dans l'espace 3D.

Pour plus de détails sur les propriétés anisotropiques, les modules de Young des composés HfIrX ($X = \text{As}, \text{Bi}, \text{Sb}$) dans les plans (001) et (110) sont calculés et représentés sur la figure (4.4- (a) - (b)). Pour les trois composés, le module de Young dans le plan (001) présente plus d'anisotropie que dans le plan (110). Dans le plan (110), le module de Young des composés HfIrBi et HfIrSb est presque isotrope comparé à celui du composé HfIrAs. Dans les deux plans (001) et (110), HfIrAs présente la plus grande anisotropie du module de Young parmi tous les composés étudiés. Ceci est en bon accord avec les résultats trouvés du facteur d'anisotropie et de la représentation 3D. Les C_{ij} calculés avec d'autres constantes élastiques sont représentés dans le tableau (4.2). Malheureusement, il n'y a pas de données expérimentales ou de rapports théoriques antérieurs dans la littérature pour les quantités élastiques. Par conséquent, nous considérons ce travail comme une prédiction théorique.

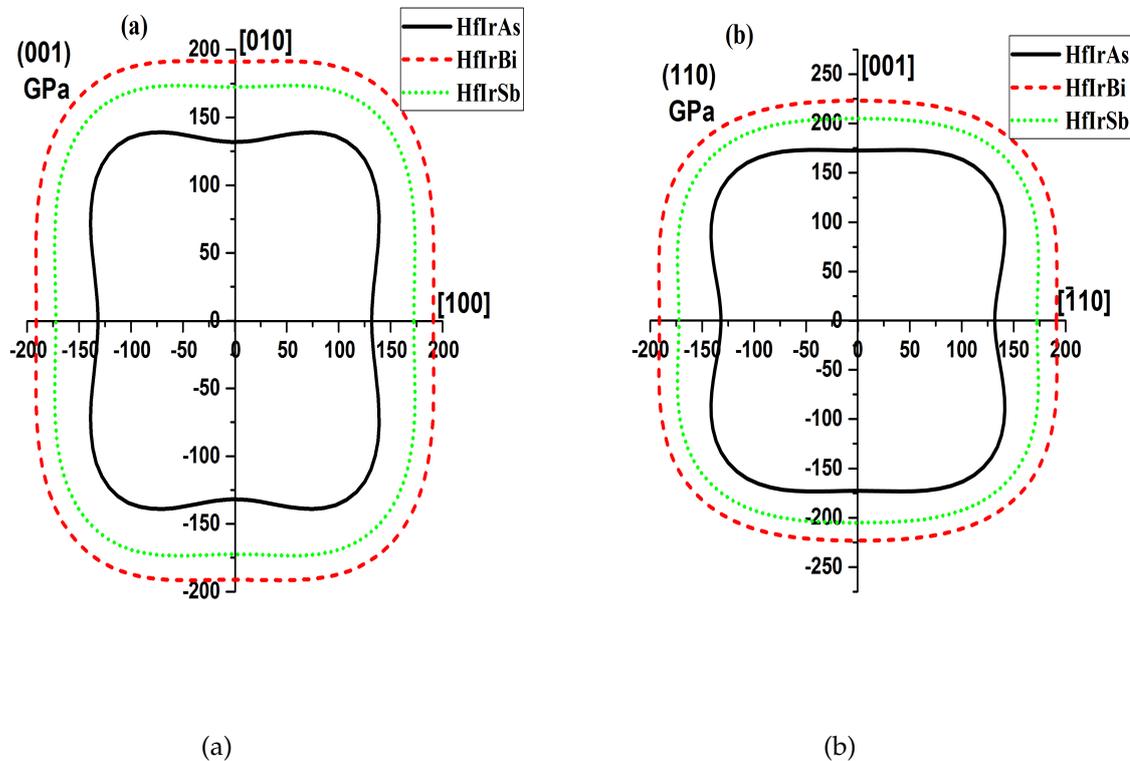


FIGURE 4.4 – Projections planaires du module de Young des composés HfIrX ($X = \text{As}, \text{Bi}$ et Sb) sur les plans cristallographiques (a) (001) et (b) (110).

4.5 Propriétés électronique

4.5.1 Structure de bandes

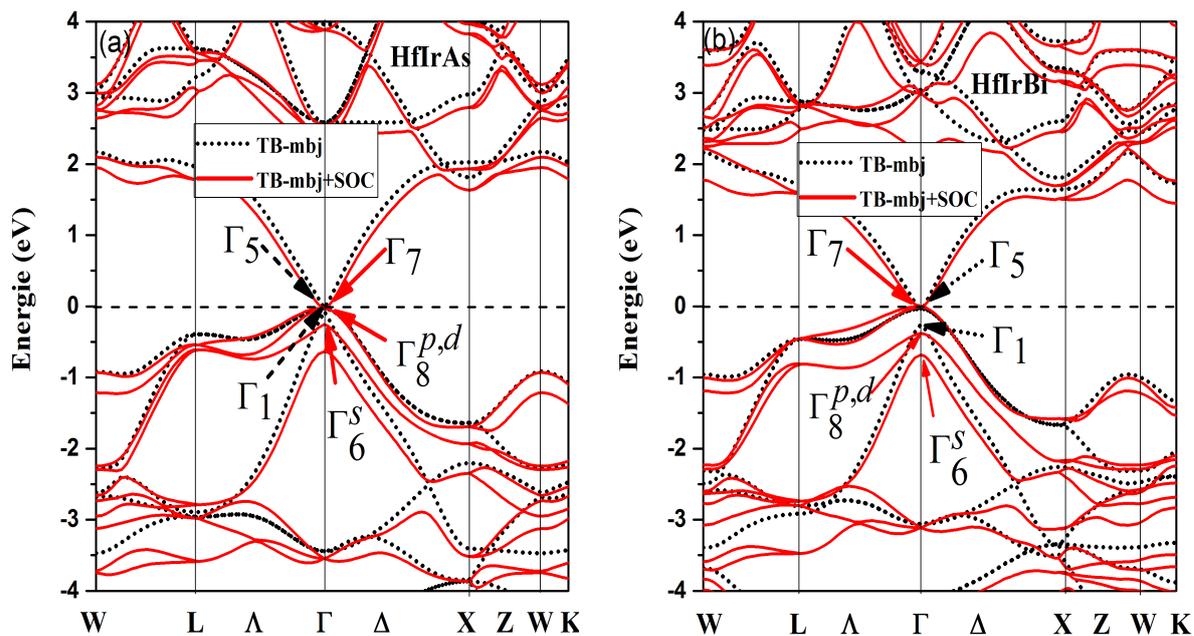
Afin d'étudier les propriétés électroniques, l'approximation du potentiel TB-mBJ est utilisée avec et sans couplage spin-orbite (SOC), où nous avons calculé les structures de bandes des trois composés HfIrX ($X = \text{As}, \text{Sb}$ et Bi) dans la structure cubique de type

$LiAlSi$ le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin, comme le montre la Figure. (4.5). À partir des figures, on peut constater que le maximum de bande de valence (VBM) et le minimum de bande de conduction (CBM) se situent au point de symétrie Γ - pour les deux composés HfIrAs et HfIrBi avec un zéro-gap ; par conséquent, ces matériaux sont des semi-métaux, tandis que le HfIrSb est un composé semi-conducteur avec un gap direct au point Γ . Les gaps d'énergie calculés sans et avec le SOC sont donnés dans le tableau (4.3). Les résultats montrent que TB-mBJ sans SOC donne une bonne estimation des gaps comparé aux résultats expérimentaux [16]. En introduisant le couplage spin-orbite, la bande interdite subit une légère diminution insignifiante. Cela prouve l'efficacité et la précision de l'approximation du potentiel TB-mBJ. Il est bien connue que les gaps des composés binaires et ternaires [30] qui contiennent les éléments As, Bi et Sb ont une tendance linéaire de As à Bi. Ce comportement monotone n'est pas vérifié pour nos composés, et pour étudier la physique sous-jacente du comportement non monotone de gaps pour les composés HfIrX (As, Sb, Bi), nous devons comprendre les changements de nature électronique et topologique dans ces composés. Comme on le sait, le nombre d'électrons de valence dans les composés demi-Heusler HfIrX ($X = \text{As, Bi, Sb}$) est 18 avec des couches fermées $s^2 p^6 d^{10}$. Pour HfIrAs et HfIrBi, la bande Γ_1 est inférieure à Γ_5 , mais elle est inversée pour HfIrSb sur la Figure. (4.5). C'est ce qu'on appelle l'inversion de bande si la bande Γ_1 de type s est en dessous des bandes Γ_5 type p. Cela signifie que, l'inversion de bande a lieu dans les composés HfIrAs et HfIrBi. Lorsque nous prenons en considération le couplage spin-orbite, les bandes du triplet Γ_5 dans la structure de bandes non-SOC se divisent en Γ_7 doublement dégénérée avec le caractère orbital-p à Γ et quadruplement dégénérée $\Gamma_8^{p,d}$, principalement dérivée des états hybrides p-d, tandis que le singulet Γ_1 devient Γ_6^s dérivé des orbitales s. HfIrAs et HfIrBi montrent la topologie de la structure de bandes caractéristique semi-métaux, avec dégénérescence Γ_1 et $\Gamma_8^{p,d}$. Cependant, HfIrSb est un semiconducteur normal parce que la bande de type s Γ_6^s est au-dessus de la bande de type p $\Gamma_8^{p,d}$ et la bande interdite diminue en considérant l'interaction spin-orbite. Pour les deux HfIrAs et HfIrBi, l'état Γ_6^s tombe en dessous de l'état $\Gamma_8^{p,d}$. Cela signifie que le décalage de l'état Γ_6^s peut être induit soit par un effet relativiste de l'élément lourd Bi dans HfIrBi ou soit par des orbitales s bas des éléments à faible numéro atomique Z comme dans HfIrAs par rapport à Sb dans HfIrSb.

Matériau	TB-mBJ	TB-mBJ+SOC	Théorie	Expérimental
HfIrAs	0.0	0.0	0.0	-
HfIrBi	0.0	0.0	0.0	-
HfIrSb	1.28	1.12	0.89 ^b (GGA) 1.49 ^a (HSE06)	1.3 ^a

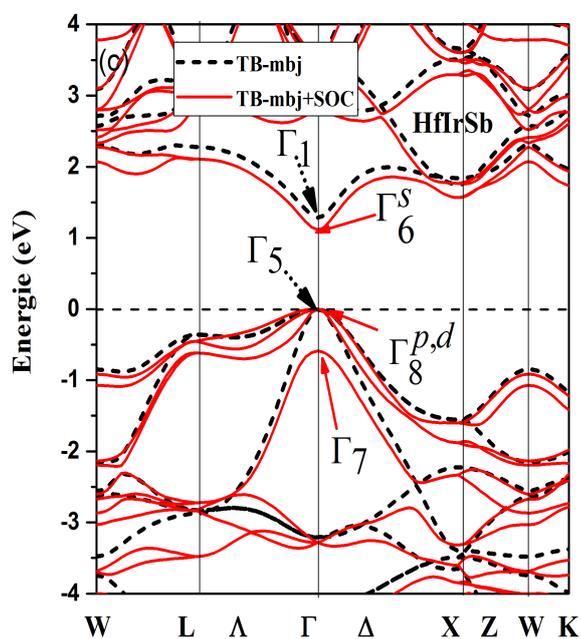
* Nos calculs ^a Ref. [16]. ^b Ref. [17].

TABLE 4.3 – Gaps d'énergie (eV) calculés par le potentiel TB-mBJ avec et sans couplage spin orbite SOC pour les composés HfIrAs, HfIrBi et HfIrSb.



(a)

(b)



(c)

FIGURE 4.5 – Structures de bandes calculées avec le potentiel TB-mBJ sans SOC (lignes noires) et avec couplage spin-orbital SOC (lignes rouges) pour les composés (a) HfIrAs, (b) HfIrBi et (c) HfIrSb.

4.5.2 Densité d'états électronique

Afin d'élucider la structure de bande électronique des composés HfIrX (X = As, Bi et Sb), nous montrons sur la figure (4.6), les densité d'états (DOS) près de la bande interdite dans l'intervalle d'énergie de -4 à 4 eV. Nous observons une augmentation beaucoup plus importante de la DOS dans la bande de valence dans le composé HfIrSb. Comme on le sait, un changement rapide de la (DOS) est un meilleur indicateur d'un coefficient de thermopower élevé. La DOS avec et sans couplage spin-orbite montre que les deux composés HfIrAs et HfIrBi sont des semi-métaux en raison des petites valeurs finies de la (DOS) au niveau de Fermi. Les bandes Γ_5 sont principalement dérivées des états hybrides p-d, tandis que la bande Γ_1 est dominée par les états s des atomes Hf, Ir, As, Sb et Bi.

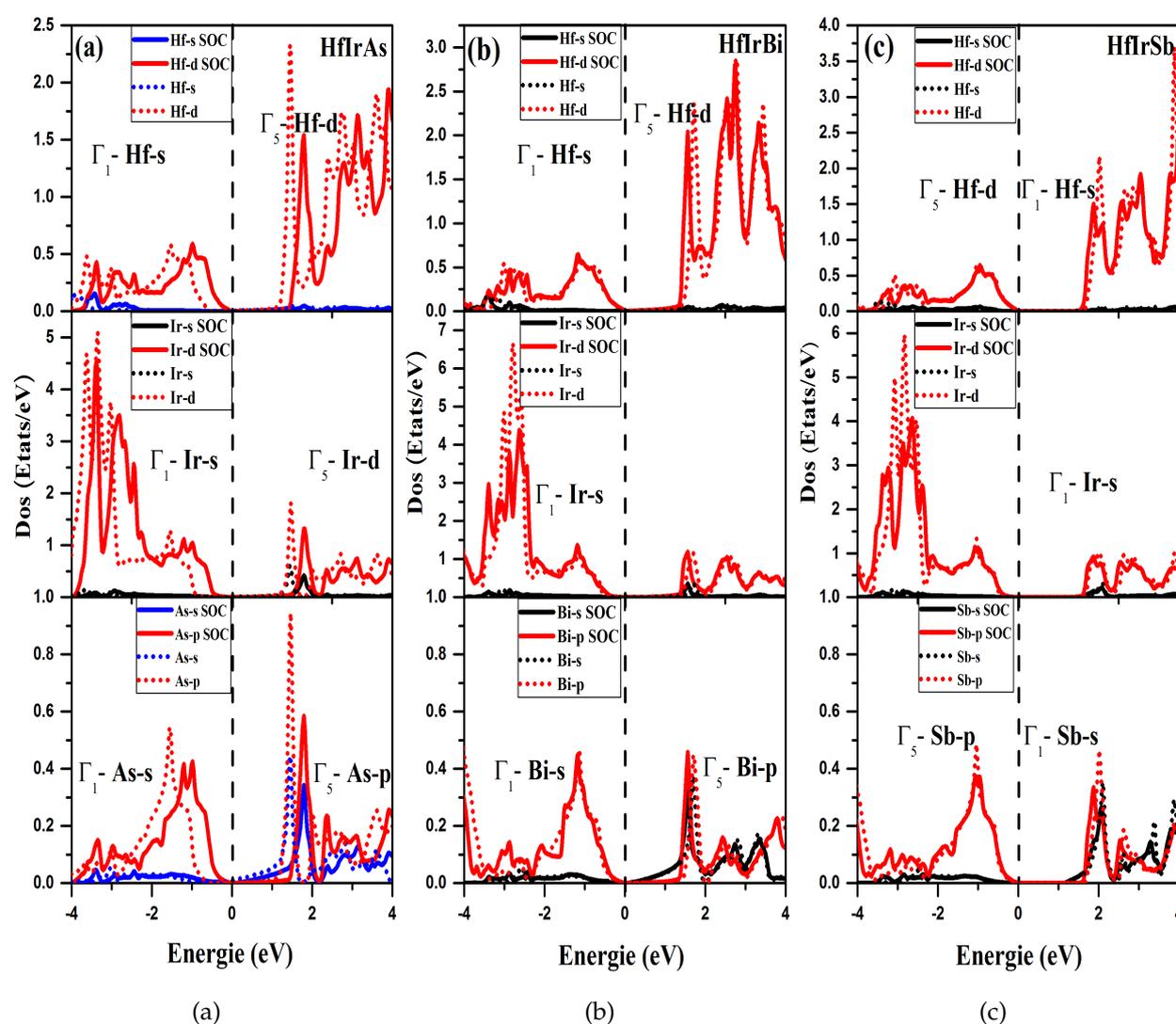


FIGURE 4.6 – Densité d'états partielles calculées des composés HfIrX (X= As, Bi et Sb) avec et sans couplage spin-orbite.

Les états dominants au maximum de la bande de valence occupée (VBM) près du niveau de Fermi pour HfIrX (X = As, Bi et Sb) sont composés de l'état Hf-d hybridé avec l'état Ir-d et les états X-p (X = As, Bi et Sb), tandis que le minimum de bande de conduction

(CBM) est essentiellement dû aux états Hf-d et Ir-d avec une petite contribution des états p des atomes As, Bi et Sb. Comprenant l'interaction spin-orbite, comme prévu, nous notons que l'effet du SOC sur HfIrBi est plus fort que celui sur HfIrAs et conduit à l'éclatement des bandes dégénérées autour du niveau de Fermi, bien que le scindement des bandes soit trop petite pour provoquer une diminution importante de la bande interdite (Tableau (4.3)).

4.6 Propriétés optiques

4.6.1 Introduction

Dans les solides, les propriétés optiques offrent une opportunité unique pour l'étude théorique des structures de bandes, des excitations, des défauts, des niveaux d'impuretés, des excitations magnétiques et des vibrations du réseau. Ces études nous permettent de caractériser les matériaux et nous fournissent une gamme d'applications technologiques possibles des matériaux, du photovoltaïque, des dispositifs émetteurs récepteurs de lumière, fibre optique et des matériaux pour la technologie laser par exemple. Il est donc important de décrire précisément ces matériaux en utilisant une méthode *ab initio* efficace.

Les processus optiques tels que l'absorption, la réflexion et la transmission sont observés dans les solides. Ces processus peuvent être quantifiés par un certain nombre de paramètres dans les solides. Les propriétés optiques des composés HfIrX (X = As, Bi et Sb) ont été calculées et analysées avec l'approximation TB-mBJ avec et sans couplage spin-orbite pour une énergie de photons incidents jusqu'à 30 eV. Les figures. (4.7 4.8, 4.9, 10, et 11) montrent la variation des paramètres optiques tels que les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique, l'indice de réfraction complexe, la réflectivité, l'absorption et la conductivité optique en fonction de l'énergie.

4.6.2 Fonction diélectrique

Nous avons calculé la partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique en utilisant l'approximation TB-mBJ avec et sans couplage spin orbite (SOC) sur un large intervalle d'énergie allant jusqu'à 15 eV comme le montre les Figures (4.7-a, b et c). Nos composés sont cubiques est donc isotropes ($\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{zz}$), ce qui signifie que nous n'avons besoin de calculer qu'une composante de la fonction diélectrique (ϵ_{xx}).

La partie réelle de la fonction diélectrique à très basse énergie environ zéro (constant diélectrique statique $\epsilon_1(0)$) pour HfIrAs, HfIrBi et HfIrSb est de 19,54, 22,54 et 14,30 sans (SOC) respectivement, tandis que lors de l'implémentation des calculs SOC, la constante diélectrique statique est de 20.91, 22.80 et 14.29 pour HfIrX (X=As, Bi et Sb) respectivement. À partir de ces valeurs, nous notons que le composé avec le plus petit gap d'éner-

gie E_g a un $\varepsilon_1(0)$ plus grand, confirmant la relation entre la bande interdite E_g et $\varepsilon_1(0)$ donnée par le modèle de Penn [31] :

$$\varepsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right) \quad (4.13)$$

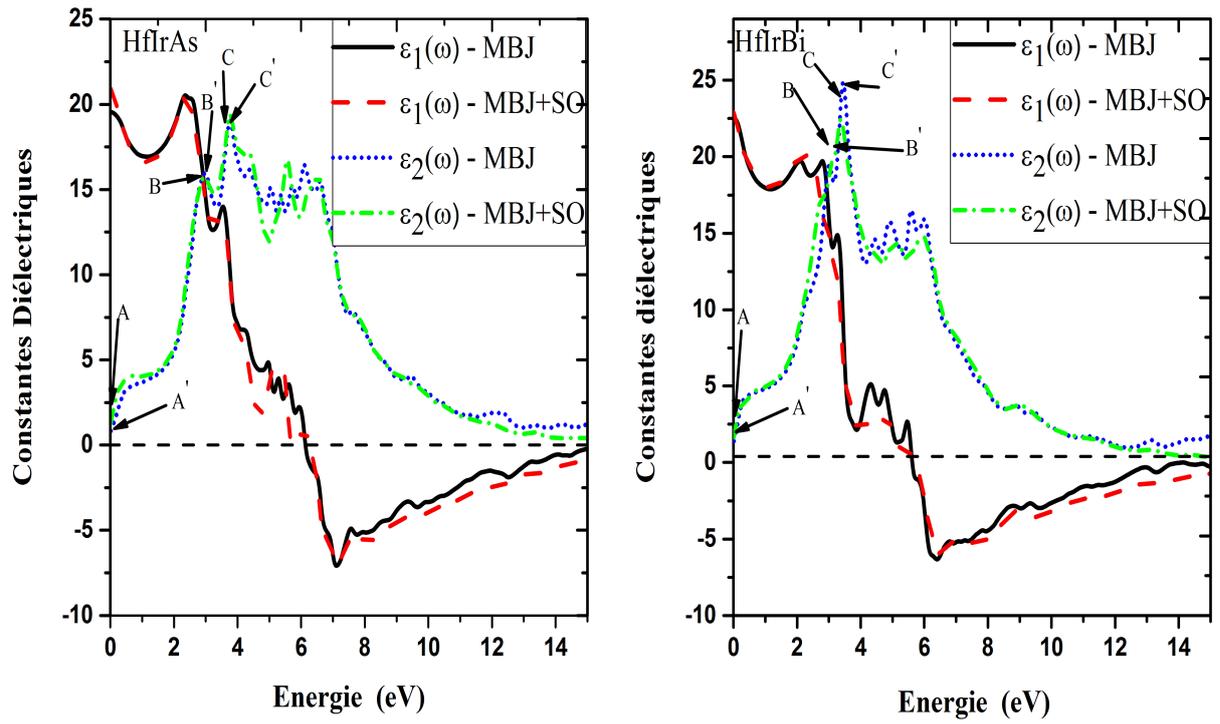
où ω_p est la fréquence du plasma.

Le pic maximum de la partie réelle $\varepsilon_1(\omega)$ sans SOC est d'environ 20,52 à 2,35 eV pour HfIrAs, 19,72 à 2,10 eV pour HfIrBi et 25,05 à 2,7 eV pour HfIrSb, tandis que, avec SOC est d'environ 20,43 à 2,35 eV pour HfIrAs, 20,10 à 2,13 eV pour HfIrBi et 25,42 à 2,68 eV pour HfIrSb. Ces pics sont principalement générés par transition électronique du haut de la bande de valence vers le bas de la bande de conduction. Après ces pics, $\varepsilon_1(\omega)$ diminuent brusquement avec l'augmentation de l'énergie des photons et disparaissent et deviennent négatifs à environ 6,20 eV pour HfIrAs, 5,7 eV pour HfIrBi et 5,8 eV pour HfIrSb; ensuite $\varepsilon_1(\omega)$ atteint un minimum autour de 7,20 eV pour HfIrAs, 6,3 eV pour HfIrBi et 7 eV pour HfIrSb (voir Figures. (4.7-a, b et c)). En ce point, la propagation des photons est complètement atténuée dans le milieu optique.

La variation de la partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ des composés HfIrAs, HfIrBi et HfIrSb calculée avec l'approximation TB-mBJ avec et sans couplage spin orbite et montrée sur les Figures. (4.7-(a, b et c)). Le tableau (4.4) donne les positions des trois points critiques (A, B et C) et (A', B' et C') calculés avec et sans SOC respectivement. Nous pouvons facilement voir que la position du premier pic (A') pour HfIrSb se trouve à l'énergie de 1.25 eV, tandis que, la position de (A) est de 1.07 eV. Ces valeurs montrent que les résultats obtenus sans SOC sont meilleurs par rapport à celles de SOC et proche de la valeur de transition électronique calculée précédemment, et sous-estimée par rapport aux résultats expérimentaux [16]. L'origine de ces pics est due à la transition inter-bande $\Gamma_c - \Gamma_v$ entre les états occupés de la bande de valence et les états électroniques inoccupés de la bande de conduction, et elle est connue comme le seuil d'absorption fondamental. Pour les composés HfIrAs et HfIrBi, la valeur de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $\varepsilon_2(\omega)$ à la fréquence zéro est de 0,82 et 1,38, respectivement, révélant que HfIrAs et HfIrBi sont optiquement métalliques. Ces valeurs sont une conséquence de la transition intra-bande des états occupés vers les états non occupés. La partie imaginaire de la fonction diélectrique pour les composés HfIrX (X = As, Bi et Sb) atteint une valeur maximale sans prise en compte SOC à une énergie d'environ 3,76, 3,55 et 3,44 eV, respectivement, alors que, lorsqu'en utilise le couplage spin orbite, elle est autour de 3,76, 3,55 et 3,44 eV pour HfIrAs, HfIrBi et HfIrSb respectivement.

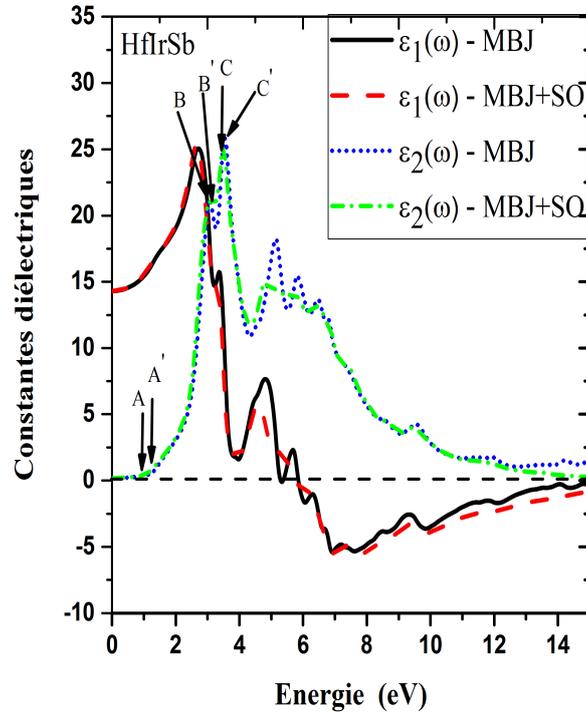
4.6.3 Indice de réfraction complexe

L'indice de réfraction complexe des composés semiconducteurs peut être obtenu à partir de la fonction diélectrique complexe, et s'écrit comme ($n^*(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$), où $n(\omega)$ est l'indice de réfraction réel et $k(\omega)$ est le coefficient d'extinction [32]. L'indice



(a)

(b)



(c)

FIGURE 4.7 – Parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique des composés HfIrX (X=As, Bi et Sb) respectivement, obtenu avec et sans couplage spin orbite.

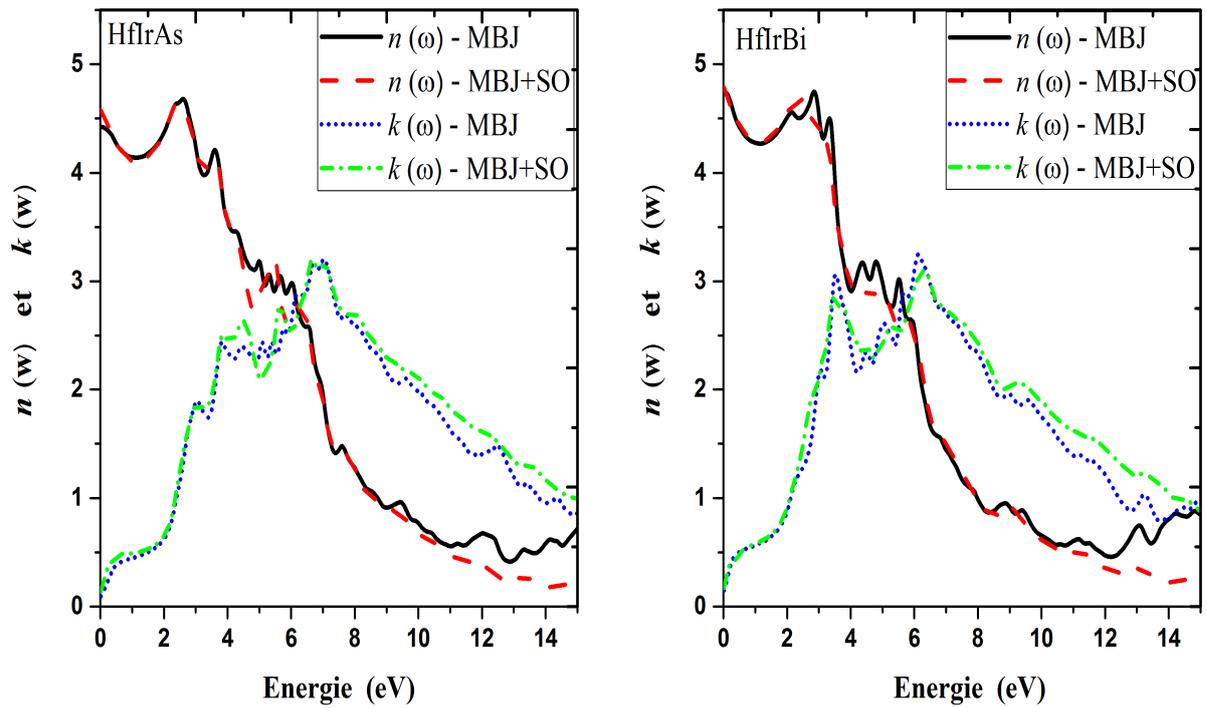
de réfraction est le paramètre le plus important d'un semi-conducteur qui en général, dépend de la longueur d'onde de l'onde électromagnétique. L'indice de réfraction devient complexe lorsqu'une onde électromagnétique perd son énergie lors de sa propagation dans les matériaux.

Les figures (4.8-(a, b et c)) montrent la variation de l'indice de réfraction calculée jusqu'à 14 eV pour HfIrX (X = As, Bi et Sb) respectivement. On voit clairement que la valeur de l'indice de réfraction est considérable à faible énergie photonique, et $n(\omega)$ atteint une valeur plus élevée dans une gamme d'énergie comprise entre 2 eV et 4 eV pour les trois composés. Pour les énergies supérieures, le spectre de $n(\omega)$ diminue jusqu'à un minimum, car les alliages ternaires HfIrX considérés absorbent les photons de haute énergie et ne peuvent pas se comporter comme un matériau transparent. À ce minimum, le phénomène de réfraction disparaît puisque l'indice de réfraction devient presque nul.

À partir de ce minimum, la variation de l'indice de réfraction est faible et donc la dispersion est très faible. On note que le phénomène de dispersion est très important dans la région du spectre visible. Les valeurs de l'indice de réfraction statique $n(0)$, pour les composés HfIrAs, HfIrBi et HfIrSb sont énumérées dans le Tableau (4.4). On constate bien que, l'indice de réfraction statique, $n(0)$, diminue en allant de Sb à Bi. L'indice de réfraction à la fréquence nulle $n(0)$ calculé à l'équilibre pour les composés HfIrAs, HfIrBi et HfIrSb sans SOC est de 4,57, 4,75 et 3,78 respectivement, tandis que en présence de SOC est de 4,42, 4,78 et 3,78 confirmant la relation entre l'indice de réfraction et la constante diélectrique suivante :

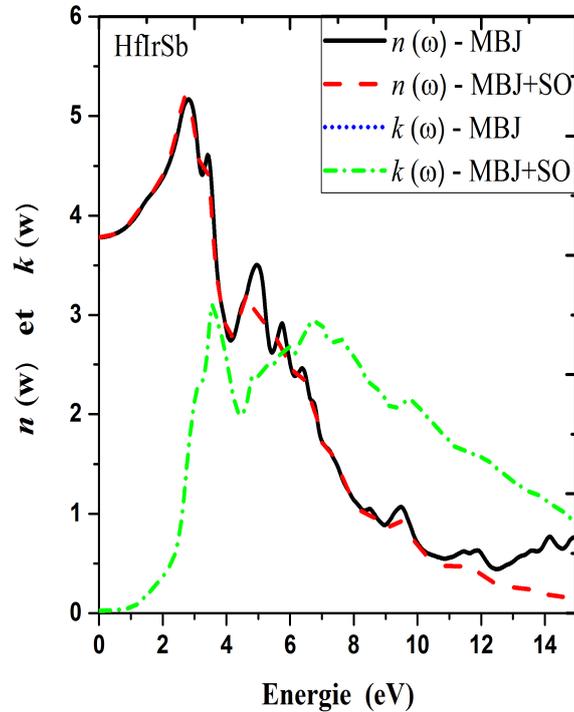
$$n(0) = \sqrt{\varepsilon(0)} \quad (4.14)$$

En absence de couplage spin orbite la valeur maximum de l'indice de réfraction est d'environ 4,64 à 2,46 eV pour HfIrAs, 4,74 à 2,84 eV pour HfIrBi, et 5,16 à 2,81 eV pour le composé HfIrSb, et lorsqu'on considère le SOC, elle est de 4,68 à 2,59 pour HfIrAs, 4,68 à 2,54 eV pour HfIrBi, et 5,19 à 2,73 eV pour le composé HfIrSb. La variation du coefficient d'extinction sont représentés dans la figure (4.8-(a, b et c)) pour HfIrX (X = As, Bi et Sb) respectivement. Le coefficient d'extinction ou d'atténuation représente le phénomène d'absorption dans l'indice de réfraction complexe et il est lié directement au coefficient d'absorption. Donc le coefficient d'extinction ne commence à augmenter qu'à partir d'un seuil qui représente le gap optique. À partir des figures (4.8), nous remarquons que les valeurs maximales du coefficient d'extinction pour les composés ternaires HfIrX sont dans la gamme d'énergies de 3-7 eV. De plus, ces maxima correspondent au zéro de la fonction diélectrique réelle ($\varepsilon_1(\omega) = 0$) (voir figures (4.7)). Notons que l'existence d'une similarité entre $n(\omega)$ et $\varepsilon_1(\omega)$ et aussi entre $k(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$. Ce comportement est généralement observé pour la plupart des alliages ternaires [33–35].



(a)

(b)



(c)

FIGURE 4.8 – Indice de réfraction et coefficient d'extinction pour les composés (a) HfIrAs, (b) HfIrBi et (c) HfIrSb.

4.6.4 Réflectivité

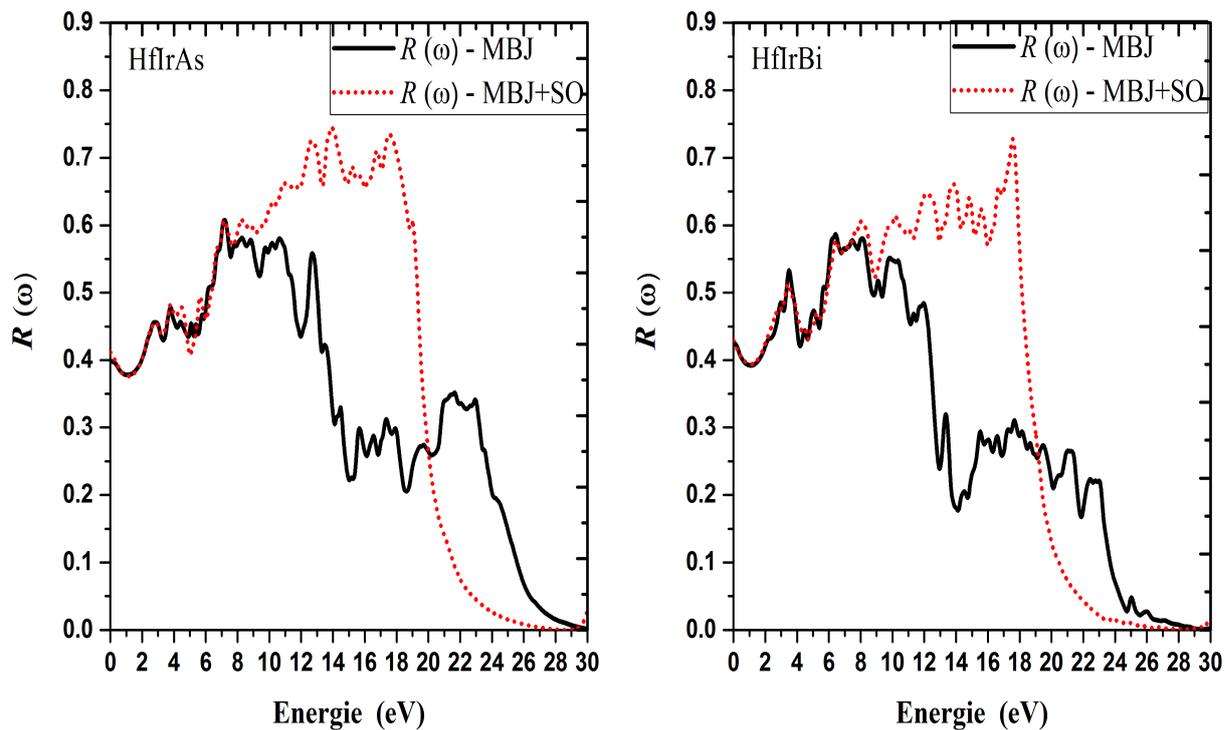
Le comportement de la surface d'un matériau est caractérisé par sa réflectivité $R(\omega)$ qui est définie comme étant le rapport de la puissance incidente à la puissance réfléchie. Le spectre de réflectivité des composés HfIrX ($X = \text{As}, \text{Bi}$ et Sb) est représenté sur les Figures (4.9-(a, b et c)) respectivement, avec une énergie du photon incident allant jusqu'à 30 eV. D'après les figures, nous remarquons le même comportement de spectre de réflectivité avec ou sans couplage spin orbite à énergie inférieure à 8 eV, et à partir de cette énergie le spectre de (TB-mBJ+SOC) devient supérieur à celui sans SOC pour les trois composés.

Avec ou sans SOC le spectre commence à 39%, 42% et 33% pour les composés HfIrX ($X = \text{As}, \text{Bi}$ et Sb) respectivement. Sans introduire le couplage spin orbite, la réflectivité atteint une valeur maximale d'environ 60%, 58% et 60% pour HfIr (As, Bi et Sb) respectivement. Alors qu'avec le SOC, nous observons une réflectivité maximum de 74%, 72% et 74% pour HfIrAs, HfIrBi et HfIrSb respectivement. Par conséquent, ces matériaux peuvent servir de protection (bouclier) contre les radiations à haute fréquence dans les régions visibles et ultraviolettes, selon les niveaux élevés de réflectivité dans ces régions d'énergie.

Matériau	Bande interdite optique prédite [eV]	bande interdite optique mesurée [eV]	$\varepsilon_1(0)$	A(A')	B(B')	C(C')	n(o)	R(o)
HfIrAs	0.0	-	18.1	1.29(0.82)	15.79(15.97)	19.37(19.03)	4.26	0.38
HfIrBi	0.0	-	20.45	1.65(1.38)	19.60(19.46)	22.35(24.86)	4.52	0.4
HfIrSb	1.25	1.3 ^a	13.77	0.48(0.56)	21.05(21.27)	25.16(25.81)	3.71	0.33

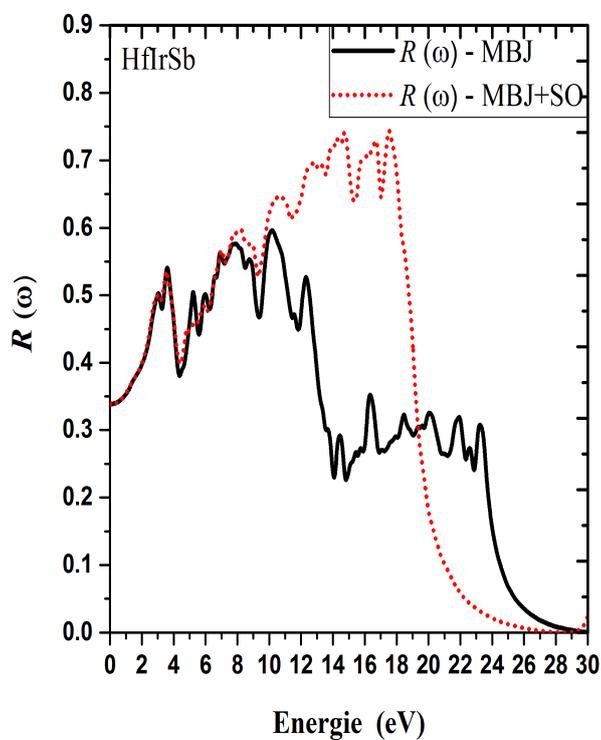
^a Ref. [16].

TABLE 4.4 – Comparaison des gaps optiques prédits et mesurés, les énergies de points critiques calculées (en eV) de $\varepsilon_2(\omega)$ et paramètres statiques optiques pour les composés HfIrX ($X = \text{As}, \text{Bi}$ et Sb).



(a)

(b)

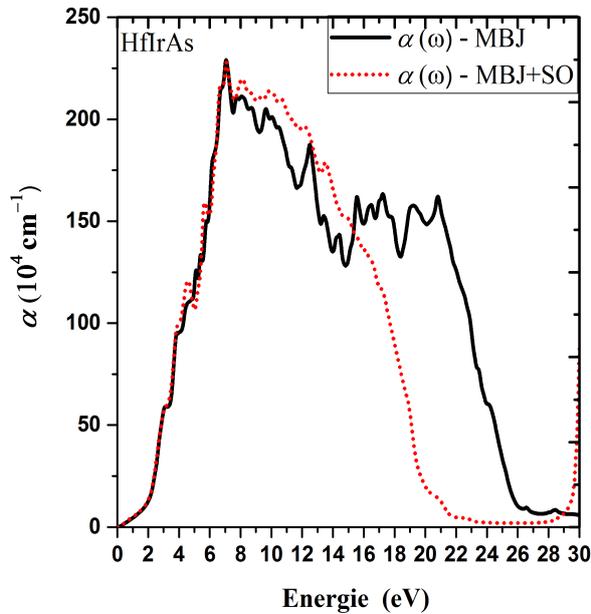


(c)

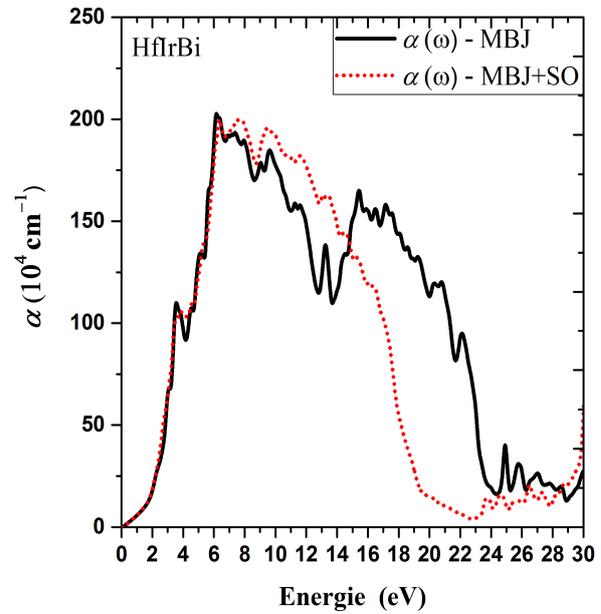
FIGURE 4.9 – Variation de la réflectivité pour les composés (a) HfIrAs, (b) HfIrBi et (c) HfIrSb.

4.6.5 Coefficient d'absorption optique

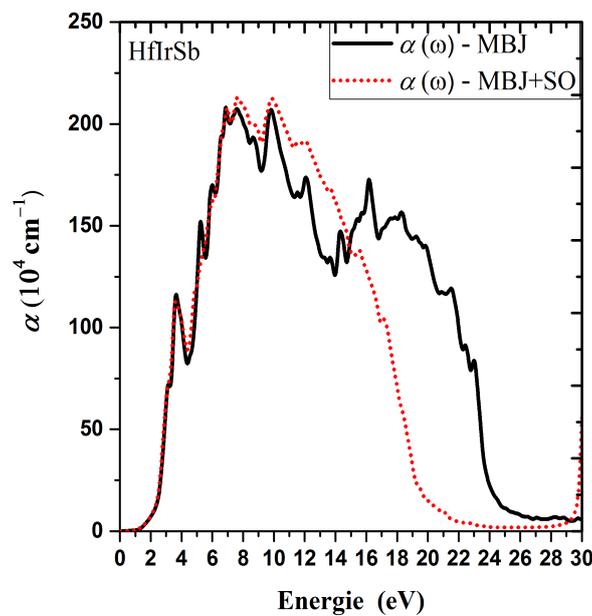
Le coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$ est l'un des critères d'évaluation les plus importants pour les propriétés optiques. Les figures (4.10-(a, b et c)) montrent la dépendance énergétique du coefficient d'absorption pour les composés HfIrAs, HfIrBi et HfIrSb jusqu'à 30 eV.



(a)



(b)



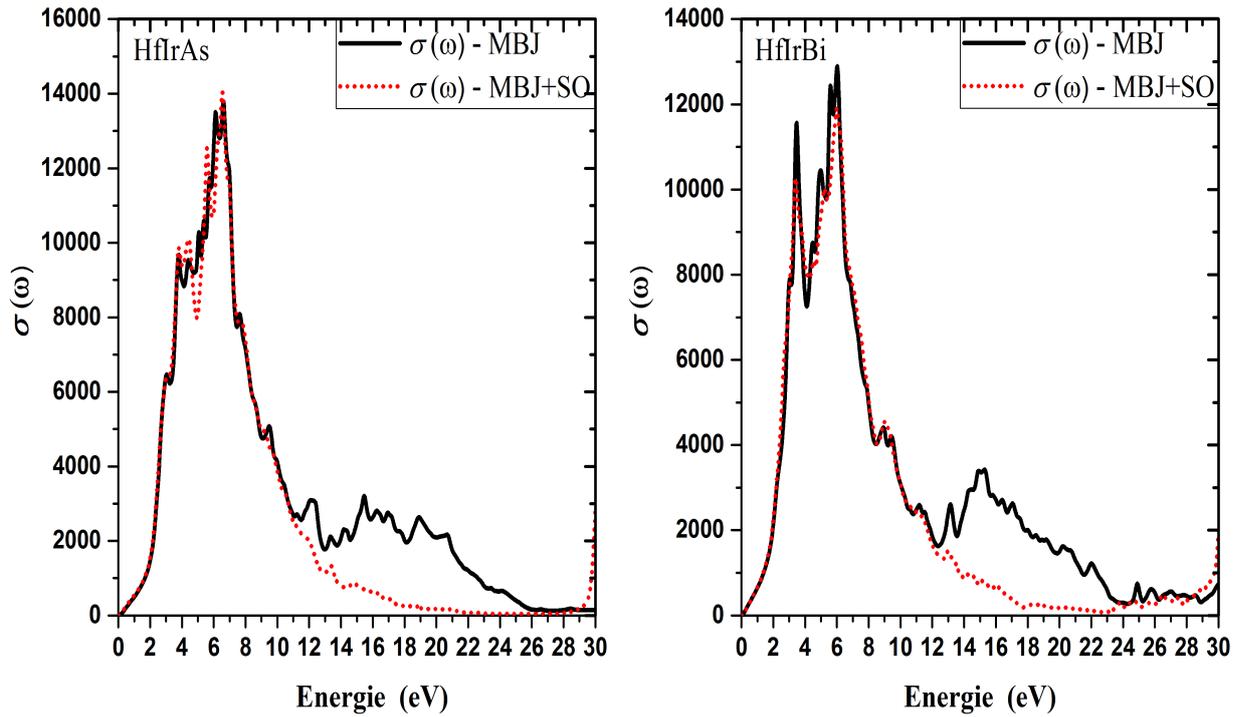
(c)

FIGURE 4.10 – Variation du coefficient d'absorption optique pour les composés (a) HfIrAs, (b) HfIrBi et (c) HfIrSb.

Dans l'ensemble, les trois composés ont des spectres d'absorption similaires. On remarque que le SOC a un très faible influence sur le coefficient d'absorption optique $\alpha(\omega)$ dans les régions infrarouge et visible pour les trois composés. En effet, pour HfIrSb, le coefficient d'absorption optique manifeste un accroissement significatif pour des énergies photoniques supérieures à 1.25 eV, ce qui signifie que ce composé commence à absorber le rayonnement à la longueur d'onde inférieure à 991 nm, par contre pour les composés HfIrAs et HfIrBi l'accroissement débute à partir des énergies basses, selon la nature métallique de ces composés. Une large région d'absorption est observée dans la région infrarouge (IR) vers l'ultraviolet (UV) avec des valeurs maximales situées respectivement à 6 eV et 9 eV pour les composés HfIrX (X= As, Bi et Sb). Par conséquent, ces résultats indiquent que les composés HfIrX (X= As, Bi et Sb) peuvent absorber toutes les fréquences entre les régions IR et UV. En particulier, l'absorption de ces composés dans la région visible dépasse 10^4 cm^{-1} , ce qui montre que ces matériaux sont des absorbeurs photovoltaïques potentiels.

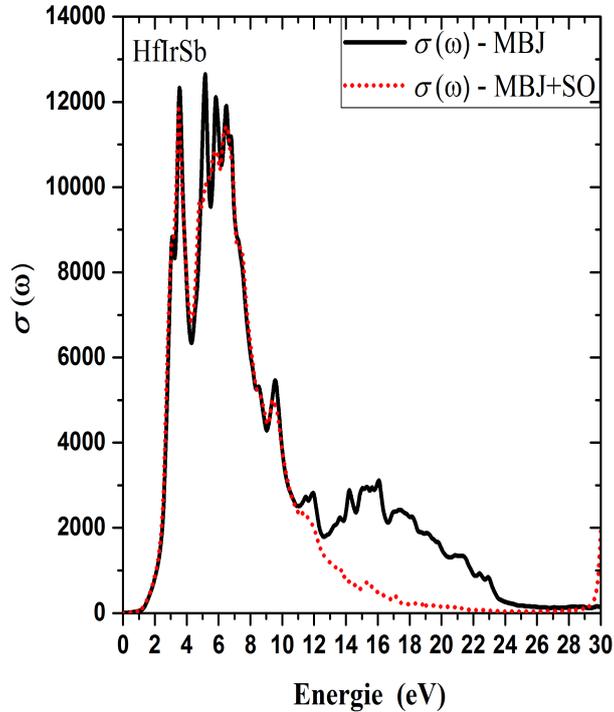
4.6.6 Conductivité optique

Les diagrammes de la conductivité optique $\sigma(\omega)$ en fonction de la fréquence sont représentés sur les figures (4.11-(a, b et c)). Pour les composés HfIrX (X= As, Bi et Sb), nous observons que le spectre de la conductivité optique ne sera pas beaucoup modifié lors de l'implémentation des calculs SOC dans les trois régions infrarouge, visible et ultraviolet. La conductivité optique sans et avec le couplage spin orbite commence à 0 eV pour les composés HfIrAs et HfIrBi, car ces derniers sont semi-métaux, tandis que pour le composé HfIrSb elle commence à 1.21 eV sans SOC et 1.15 avec introduction du couplage spin orbite. Les valeurs maximales de la conductivité optique calculées en l'absence de SOC sont de : $13793 (\Omega.cm)^{-1}$ à 6,62 eV, $12890 (\Omega.cm)^{-1}$ à 6,02 eV et $12650 (\Omega.cm)^{-1}$ à 5,15 eV pour HfIrX (X = As , Bi et Sb) respectivement. Alors qu'en présence de SOC, les valeurs de $\sigma(\omega)$ sont de : $14027 (\Omega.cm)^{-1}$ à 6,54 eV, $11908 (\Omega.cm)^{-1}$ à 6,00 eV et $11836 (\Omega.cm)^{-1}$ à 3,49 eV pour HfIrX (X = As , Bi et Sb) respectivement.



(a)

(b)



(c)

FIGURE 4.11 – Variation de la conductivité optique pour les composés (a) HfIrAs, (b) HfIrBi et (c) HfIrSb.

4.7 Propriétés thermoélectriques

4.7.1 Introduction

Dans cette section nous présentons et analysons les résultats des propriétés thermoélectriques de chaque composé HfIrX ($X = \text{As}, \text{Bi}$ et Sb), pour trouver des matériaux avec des performances thermoélectriques élevées. Il est bien connu que les propriétés thermoélectriques sont très sensibles aux détails de la structure de bande. Dans ce cas, nous avons l'intention de combiner les calculs de la structure électronique avec la théorie du transport de Boltzmann incorporée dans le code BoltzTraP [14] avec un maillage dense de la première zone de Brillouin (80000 points k), pour interpréter et prédire la performance thermoélectrique de chaque phase stable.

Dans cette étude, nous avons calculé les propriétés thermoélectriques des matériaux HfIrX ($X = \text{As}, \text{Bi}$ et Sb) tels que le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique, le facteur de puissance et le facteur de mérite avec et sans couplage spin-orbite. Les figures (4.12, 4.13, 4.14 et 4.15) montrent les propriétés de transport en fonction du potentiel chimique (μ) dans la gamme de -2 à 2 eV à température ambiante de 300K.

4.7.2 Coefficient de Seebeck

Le coefficient de Seebeck (S) positif est lié au porteur de charge de type p, et le coefficient de Seebeck négatif représente le support de charge de type n. Sans SOC, nous remarquons que le coefficient de Seebeck de tous les composés étudiés diminue rapidement lorsque le potentiel chimique (μ) se déplace vers les bords de la bande interdite, alors que la valeur très élevée du coefficient de Seebeck se trouve au milieu du gap, conduisent à de meilleures performances thermoélectriques. D'après les figures (4.12-(a, b et c)), il est clair que HfIrSb présente le coefficient de Seebeck (S) le plus élevé dans les régions de type p par rapport au type n en raison de l'existence d'une structure de bande plate Γ -L principalement due aux atomes Ir. Les valeurs positives et plus grandes de S révèlent que HfIrAs , HfIrBi et HfIrSb sont des matériaux de type p.

On peut voir que les pics du coefficient de Seebeck sont obtenus entre -1 eV et 1 eV du potentiel chimique (μ), alors que le coefficient de Seebeck devient nul au-delà de ces points, ce qui implique que les composés HfIrX ($X = \text{As}, \text{Bi}$ et Sb) possèdent de bonnes propriétés thermoélectriques entre ces points. Les trois composés étudiés ont un coefficient de Seebeck plus grand sans SOC par rapport à celui avec SOC dans les régions de type p, en raison de l'éclatement spin-orbite menant à une variation plus abrupte de la densité d'états pour les trous dans la bande de valence.

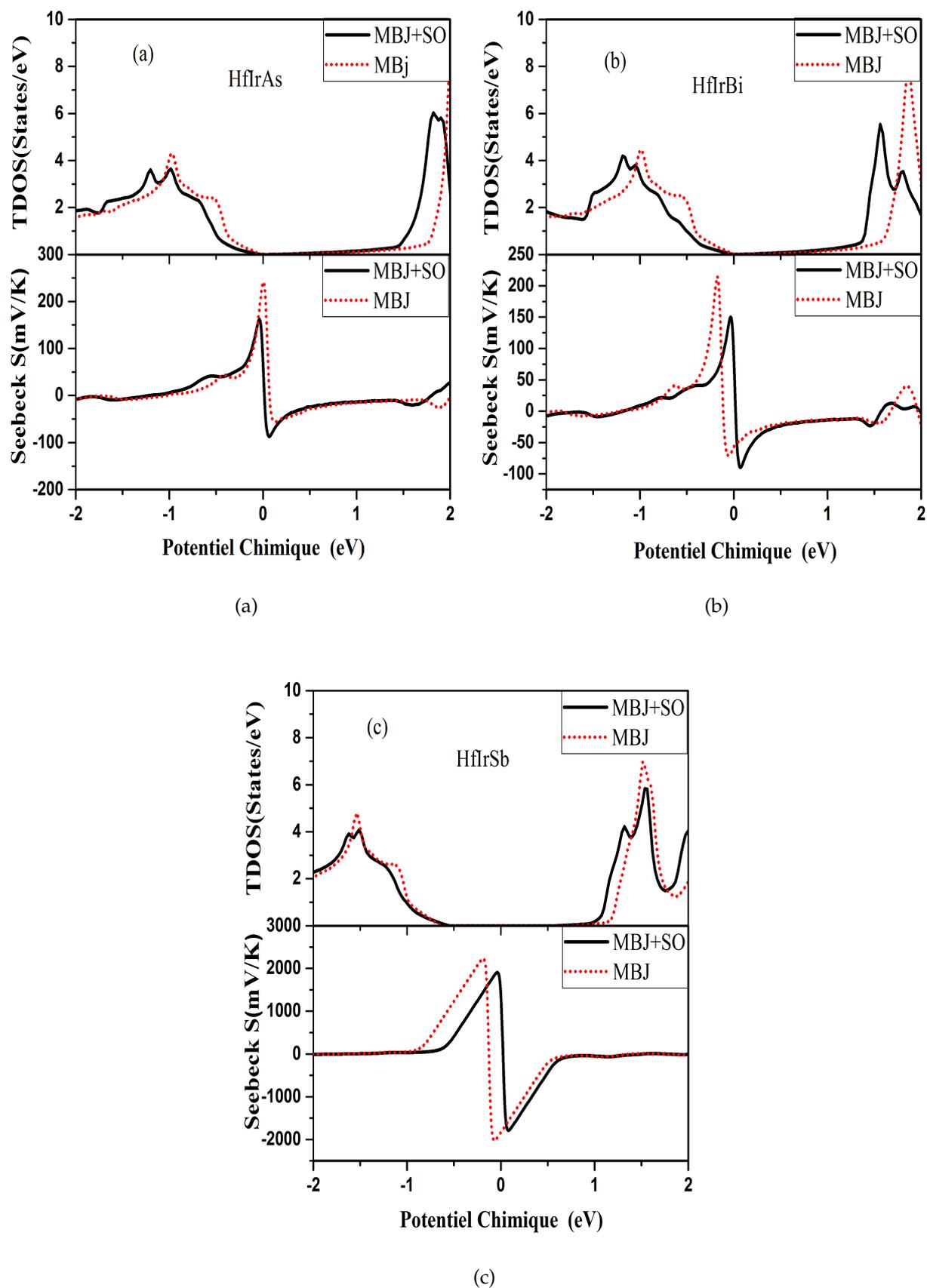


FIGURE 4.12 – Densité d'états et coefficients de Seebeck (S) ($\mu\text{V}/\text{K}$) en fonction du potentiel chimique (μ) à température ambiante. (a) HfIrAs, (b) HfIrBi et (c) HfIrSb.

Dans la bande de conduction (dopage de type n), les deux composés HfIrAs et HfIrBi ont une grande valeur de coefficient de Seebeck avec l'implémentation de SOC que sans SOC. Les densités d'états électroniques s'avèrent être très utiles pour clarifier l'origine de ce comportement. En effet, la DOS près du maximum de la bande de valence est plus importante que celle qui se situe à proximité du minimum de la bande de conduction, engendrant un coefficient de Seebeck plus élevé dans les trois composés. La grande asymétrie de la DOS près du niveau de Fermi est généralement considérée comme l'une des caractéristiques des matériaux thermoélectriques [36, 37].

Pour la région de type p, la valeur maximale de (S) est de $231.77 \mu\text{V K}^{-1}$ pour HfIrAs, $217.85 \mu\text{V K}^{-1}$ pour HfIrBi et $2208 \mu\text{V K}^{-1}$ pour HfIrSb. Pour la région de type n, les valeurs les plus élevées de (S) sont obtenues à $92.04 \mu\text{V K}^{-1}$, $84.94 \mu\text{V K}^{-1}$ et $2019 \mu\text{V K}^{-1}$ pour HfIrAs, HfIrBi et HfIrSb, respectivement, qui sont inférieures à celles du type p. Par conséquent, les trois composés HfIrX ($X = \text{As, Bi et Sb}$) fournissent des meilleures performances thermoélectriques avec le dopage de type p.

4.7.3 Conductivité électrique

En raison de la force thermoelectromotrice dans un composé thermoélectrique, la mobilité des porteurs de charges libres produit une conductivité électrique, et donc pour une bonne efficacité des dispositifs thermoélectriques, le composé doit avoir une conductivité électrique maximale pour réduire l'effet Joule [38]. Les figures (4.13-(a, b et c)) montrent la variation de la conductivité électrique divisée par le temps de relaxation (σ / τ) de HfIrAs, HfIrBi et HfIrSb respectivement en fonction du potentiel chimique (μ) à température ambiante 300 K avec et sans couplage spin orbite.

Pour les régions de type p et de type n avec ou sans couplage spin orbite, l'intervalle entre les points de seuil des composés HfIrAs et HfIrBi sont très petits, ce dernier est dû à la nature métallique de deux composés. Par contre pour le composé HfIrSb les points de seuil sont (-0.77 à 0.60) sans SOC, et (-0.44 à 0.78) en présence de SOC. Dans ces régions, la conductivité électrique est nulle, et au-delà de ces points, les matériaux présentent de bonnes propriétés de transport. Pour les composés HfIrAs, HfIrBi et HfIrSb, nous remarquons que la région de type p a une conductivité électrique plus élevée par rapport à la région de type n avec ou sans couplage spin orbite.

Nous nous attendions à trouver une tendance linéaire de la valeur de la conductivité électrique allant de HfIrSb à HfIrAs et HfIrBi, selon les natures de trois composés qui sont semiconducteur pour HfIrSb et semi-métaux pour HfIrAs et HfIrBi. Ce comportement monotone n'est pas vérifié pour nos composés, ceci est dû aux propriétés physiques des semimétaux, qui ont généralement des conductivités électriques et thermiques plus faibles par rapport à celle des métaux.

La valeur de la conductivité électrique calculée pour le composé semi-conducteur fortement dopé HfIrSb a été prouvée expérimentalement [16]. Les valeurs de (σ / τ) pour les composés HfIrAs et HfIrBi correspondent au caractère métallique de ces matériaux.

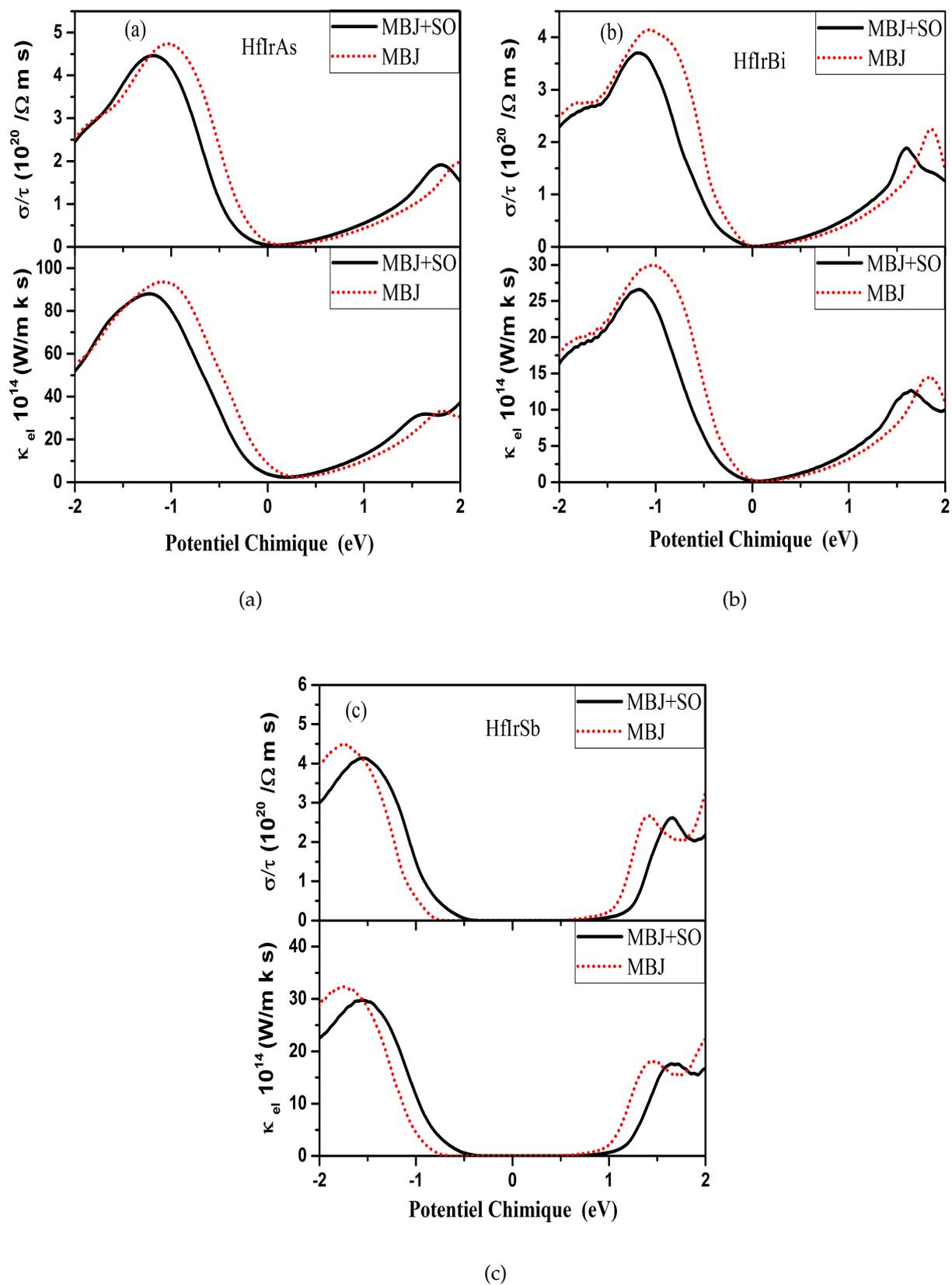


FIGURE 4.13 – Variation de la conductivité électrique (σ / τ) ($10^{20} / \Omega \text{ m s}$) et de la conductivité thermique (κ_e / τ) (en $10^{14} \text{ W} / \text{m K s}$) en fonction du potentiel chimique (μ) à température ambiante. (a) HfIrAs, (b) HfIrBi et (c) HfIrSb.

4.7.4 Conductivité thermique

Dans le matériau solide, la conductivité thermique est causée par les électrons et les vibrations du réseau. Une faible valeur de conductivité thermique signifie une meilleure performance pour le dispositif thermoélectrique. La conductivité thermique ($\kappa = \kappa_e + \kappa_L$) contient deux contributions, des porteuses électroniques κ_e et des vibrations des phonons κ_L . Cette conductivité est habituellement dominée par la conductivité thermique des phonons dans les semi-conducteurs, tandis que l'électrons de conduction est dominant dans les composés métalliques. Seule la partie électronique κ_e peut être déterminée par le code BoltzTraP [14]. La conductivité thermique électronique (κ_e / τ) pour les matériaux HfIrAs, HfIrBi et HfIrSb en fonction du potentiel chimique (μ) à la température ambiante 300 K est représentée sur les figures (4.13-(a, b et c)), respectivement sans et avec SOC.

Pour les deux matériaux HfIrAs et HfIrBi, la conductivité thermique reste nulle pour un potentiel chimique très petit de 0.2 eV, selon leur caractère métallique, tandis que pour HfIrSb, la conductivité thermique est zéro au potentiel chimique allant de (-0,70 à 0,57) eV sans SOC et de (-0.40 à 0.70) avec SOC. Dans ces régions, nos composés peuvent fournir une efficacité thermoélectrique élevée et la faible conductivité thermique dans cette région conduit automatiquement au maximum de la valeur de figure de mérite. Pour nos composés, nous observons que la région de type p présente une conductivité thermique élevée par rapport à la région de type n avec ou sans couplage spin orbite.

Pour la région de type p, la valeur maximale de la conductivité thermique pour HfIrX (X = As, Bi et Sb) est de 35.38, 29.91 et 32.31 (10^{14} W/ m K s) respectivement sans SOC, cependant, avec SOC, elle est de 33.32, 26.58 et 29.78 (10^{14} W/ m K s). Dans le cas de type n, la valeur maximale de la conductivité thermique en l'absence de SOC est de 15.19, 14.47 et 22.57 (10^{14} W/ m K s) pour HfIrAs, HfIrBi et HfIrSb respectivement, alors qu'en présence de SOC, elle est de 14.72, 12.64 et 17.59 (10^{14} W/ m K s) pour HfIrX (X = As, Bi et Sb) respectivement. Par conséquent, nos composés montrent une petite valeur de figure de mérite, donc une mauvaise performance thermoélectrique.

4.7.5 Facteur de puissance

Le facteur de puissance thermoélectrique PF est un bon indicateur pour évaluer les performances d'un matériau thermoélectrique, il est directement proportionnel au coefficient de Seebeck au carré et à la conductivité électrique ($PF = S^2 \sigma / \tau$). Ce facteur doit avoir des valeurs importantes pour améliorer les propriétés de transport électrique afin d'obtenir d'excellents matériaux thermoélectriques. Les figures (4.14-(a, b et c)), illustrent le facteur de puissance calculé de HfIrX (X = As, Bi et Sb) à 300 K en fonction du potentiel chimique par rapport au temps de relaxation (τ) avec et sans couplage spin orbite.

Nous remarquons facilement que le facteur de puissance PF subit la même tendance avec ou sans SOC. Le composé HfIrSb montre la valeur maximale du facteur de puissance par rapport à celle des composés HfIrAs et HfIrBi. Ceci est dû à la grande valeur de

la DOS pour HfIrSb. On remarque aussi que le facteur de puissance PF des trois composés en l'absence de SOC est supérieur que celui calculé avec SOC. Dans le cas du composé HfIrSb, le facteur de puissance dans la région de type n présente une meilleure performance par rapport à celui de type p, par contre pour les deux autres composés HfIrAs et HfIrBi la région de type p a une valeur maximale de PF plus grand à celle de type n.

Pour le composé HfIrSb, la valeur maximale de $(28,13 \times 10^{14} \mu\text{W} / \text{cm K}^2 \text{s})$ du facteur de puissance pour le dopage de type p est obtenu au voisinage du niveau de Fermi, qui est environ 22% plus grand que la valeur expérimentale $(22 \times 10^{14} \mu\text{W} / \text{cm K}^2 \text{s})$ [16] en raison de son coefficient de Seebeck plus élevé. Cependant, pour HfIrAs et HfIrBi présentent également de grands facteurs de puissance thermoélectrique le dopage de type p de $(29,55 \times 10^{14} \mu\text{W} / \text{cm K}^2 \text{s})$ et $(25,79 \times 10^{14} \mu\text{W} / \text{cm K}^2 \text{s})$, respectivement, en raison de leurs conductivités métalliques élevées σ / τ .

4.7.6 Figure de mérite

Pour le dispositif thermoélectrique, l'efficacité de tous les matériaux peut être déterminée par le facteur de mérite sans dimension ZT , qui est liée au coefficient de Seebeck, la conductivité électrique et la conductivité thermique. Une figure de mérite ZT supérieure ou égale à l'unité donne un bon dispositif thermoélectrique. L'obtention d'un ZT puissant repose sur un coefficient de Seebeck et une conductivité électrique importants, et une faible conductivité thermique en même temps.

Les figures (4.14-(a, b et c)) montrent les courbes de ZT pour les composés HfIrAs, HfIrBi et HfIrSb, respectivement en fonction du potentiel chimique à température de 300 K avec et sans couplage spin orbite. Le ZT augmente considérablement à la fois dans les régions de type n et type p, comme le potentiel chimique tend vers zéro, et les points critiques sont obtenus entre (0,06 et 0,08) eV pour HfIrAs, (0,06 et 0,08) eV pour HfIrBi et (0,07 et 0,07) eV pour HfIrSb. Ceci est lié aux valeurs élevées du coefficient de Seebeck et à la faible conductivité thermique dans ces régions. Les valeurs de ZT tendent vers zéro au-delà de ± 1 eV du potentiel chimique pour HfIrAs et HfIrBi et $\pm 1,5$ pour HfIrSb, en raison de la plus grande augmentation de la conductivité thermique et la forte diminution du coefficient de Seebeck dans cette région.

En l'absence de SOC, la valeur maximale de ZT à température ambiante pour HfIrAs, HfIrBi et HfIrSb est de 0,64, 0,60 et 0,99, respectivement. En examinant le comportement de cette grandeur thermoélectrique en incluant le couplage spin-orbite, la valeur maximum de ZT à température ambiante pour HfIrAs, HfIrBi et HfIrSb est de 0,45, 0,43 et 0,99, respectivement. On remarque que l'application de SOC n'affecte pas la valeur maximale de ZT de HfIrSb, et cela est dû à une diminution de la conductivité thermique électronique (κ_e / τ) lorsque SOC est considéré. Pour HfIrSb, la limite supérieure prévue pour le facteur de mérite est d'environ 0,99, ce qui signifie que ce composé est bon candidat pour les dispositifs thermoélectriques.

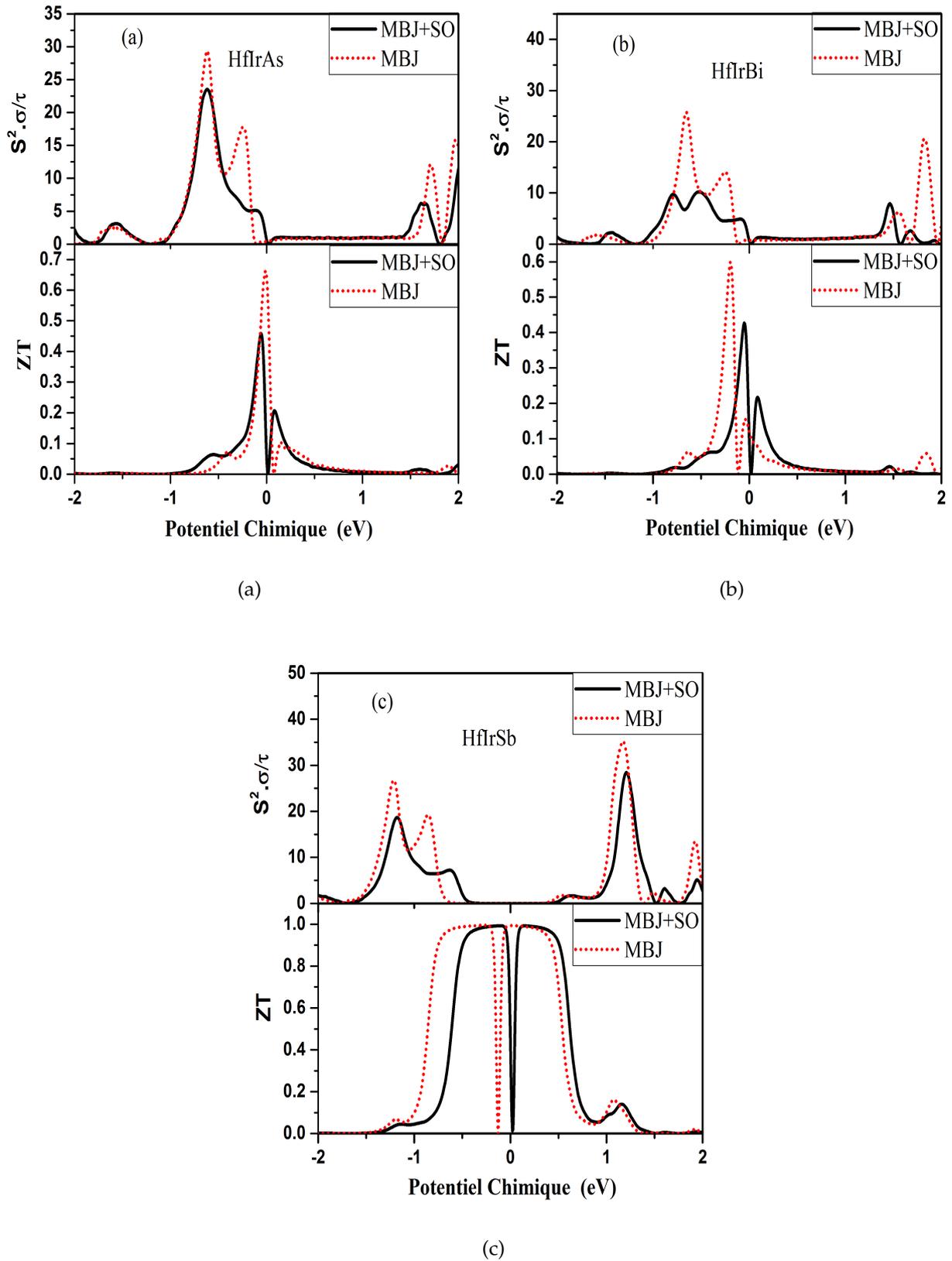


FIGURE 4.14 – Variation du facteur de puissance thermoélectrique $S^2 (\sigma / \tau)$ (en $10^{14} \mu\text{W} / \text{cm K}^2 \text{s}$) et de la figure de mérite (ZT) en fonction du potentiel chimique (μ) à température ambiante. (a) HfIrAs, (b) HfIrBi et (c) HfIrSb.

4.7.7 Facteur de puissance thermique et dopage optimal

Le niveau de dopage optimal pour lequel le facteur de puissance atteint la valeur la plus élevée est l'un des aspects principaux dans le domaine des composés thermo-électriques. La concentration optimale des porteurs de charges et le facteur de puissance correspondants des composés HfIrX ($X = \text{As}, \text{Bi}$ et Sb) sont représentés dans les figures (4.15-(a, b et c)) où les concentrations de dopage vont de 10^{20} à 10^{22} cm^{-3} pour les dopage de type p et n avec ou sans SOC. Le tableau (4.5) donne le facteur de puissance thermo-électrique calculé et le niveau de dopage optimal correspondant pour les dopages de type p et n à température ambiante. Il est clair que, à l'exception du composé semi-conducteur HfIrSb, les deux matériaux semi-métaux HfIrAs et HfIrBi ont des valeurs plus élevées du facteur de puissance pour le dopage de type p que celles du dopage de type n sans SOC. Ceci peut être attribué à la valeur élevée de la conductivité électrique aux maximum de la bande de valence où la densité d'états est grande, contrairement à la minimum de la bande de conduction, où la densité d'états est plus faible. Un traitement spin-orbite du facteur de puissance en fonction de la concentration optimale n'affecte pas significativement ces résultats pour tous les composés, ce qui signifie que l'effet SOC n'a une influence significative que sur le matériau de type n pour les composés HfIrBi. Pour les autres composés HfIrAs et HfIrSb, il est noté que les résultats obtenus en l'absence de SOC sont meilleurs qu'en présence de SOC.

	Dopage de type p				Dopage de type n			
	mBJ		mBJ+SOC		mBJ		mBJ+SOC	
	N	$S^2(\sigma/\tau)$	N	$S^2(\sigma/\tau)$	N	$S^2(\sigma/\tau)$	N	$S^2(\sigma/\tau)$
HfIrAs	0.2644	29.88	0.3375	23.51	0.0003	11.62	0.2644	6.18
HfIrBi	0.3011	26.30	0.2031	10.20	0.0007	6.24	0.3730	7.89
HfIrSb	0.2909	26.66	0.4577	18.66	0.3156	35.62	0.2662	28.42

TABLE 4.5 – Facteurs de puissance thermoélectrique $S^2(\sigma/\tau)$ calculé et niveau optimal de dopage correspondant N (porteur/unit. Cell.) pour le type de dopage p et n à température ambiante pour HfIrAs, HfIrBi et HfIrSb avec les méthodes mBJ et mBJ + SOC.

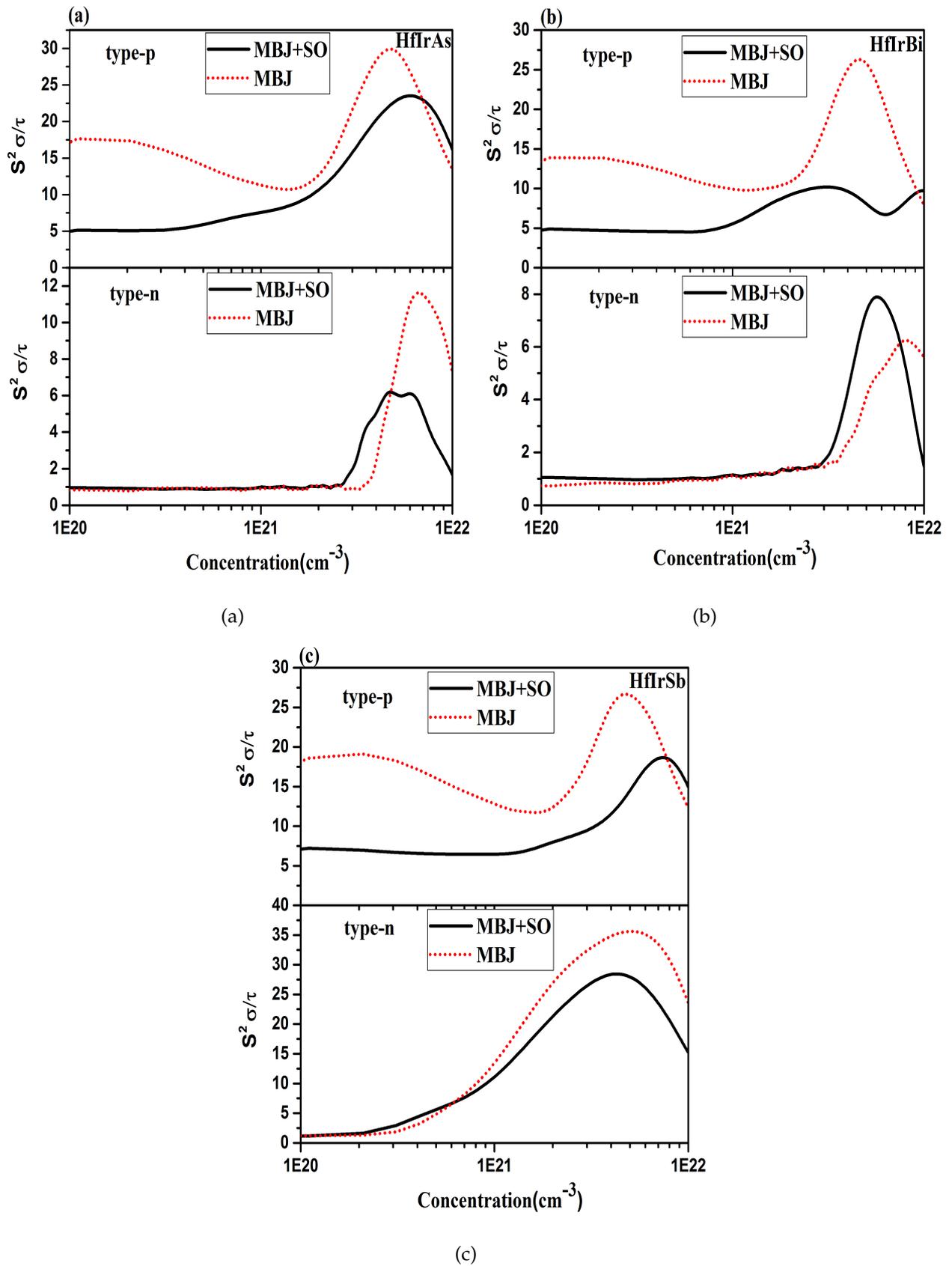


FIGURE 4.15 – Variation des facteurs de puissance thermoélectrique $S^2 (\sigma / \tau)$ (en $10^{14} \mu\text{W} / \text{cm K}^2 \text{s}$) en fonction de la concentration des porteurs (porteur/unit. Cell.) à température ambiante. (a) HfIrAs, (b) HfIrBi et (c) HfIrSb pour dopage de type p et n avec et sans couplage spin-orbite.

Bibliographie

- [1] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A) :A1133, 1965.
- [2] Elisabeth Sjöstedt, Lars Nordström, and DJ Singh. An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. *Solid state communications*, 114(1) :15–20, 2000.
- [3] P Blaha, K Schwarz, G Madsen, D Kvasnicka, J Luitz, et al. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, techn. *Universitat Wien, Austria*, 2001.
- [4] John C Slater. Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, 51(10) :846, 1937.
- [5] John P Perdew, Adrienn Ruzsinszky, Gábor I Csonka, Oleg A Vydrov, Gustavo E Scuseria, Lucian A Constantin, Xiaolan Zhou, and Kieron Burke. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical Review Letters*, 100(13) :136406, 2008.
- [6] Fabien Tran and Peter Blaha. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Physical review letters*, 102(22) :226401, 2009.
- [7] AH MacDonald, WE Pickett, and DD Koelling. A linearised relativistic augmented-plane-wave method utilising approximate pure spin basis functions. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 13(14) :2675, 1980.
- [8] F Wooten. Optical properties of solids 1972. *Academic : New York, NY*, page 49, 1972.
- [9] Henryk Gzyl. Integration of the boltzmann equation in the relaxation time approximation. *Journal of Statistical Physics*, 29(3) :617–622, 1982.
- [10] TJ Scheidemantel, C Ambrosch-Draxl, T Thonhauser, JV Badding, and JO Sofo. Transport coefficients from first-principles calculations. *Physical Review B*, 68(12) :125210, 2003.
- [11] Georg KH Madsen. Automated search for new thermoelectric materials : the case of liznsb. *Journal of the American Chemical Society*, 128(37) :12140–12146, 2006.
- [12] Hendrik J Monkhorst and James D Pack. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical review B*, 13(12) :5188, 1976.
- [13] DJ Chadi. Special points for brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 16(4) :1746, 1977.
- [14] Georg KH Madsen and David J Singh. Boltztrap. a code for calculating band-structure dependent quantities. *Computer Physics Communications*, 175(1) :67–71, 2006.
- [15] FD Murnaghan. The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30(9) :244–247, 1944.

- [16] Romain Gautier, Xiuwen Zhang, Linhua Hu, Liping Yu, Yuyuan Lin, Tor OL Sunde, Danbee Chon, Kenneth R Poepplmeier, and Alex Zunger. Prediction and accelerated laboratory discovery of previously unknown 18-electron abx compounds. *Nature chemistry*, 7(4) :308, 2015.
- [17] Mal-Soon Lee, Ferdinand P Poudeu, and SD Mahanti. Electronic structure and thermoelectric properties of sb-based semiconducting half-heusler compounds. *Physical Review B*, 83(8) :085204, 2011.
- [18] Guangtao Wang and JunHong Wei. Topological phase transition in half-heusler compounds hfix (x= as, sb, bi). *Computational Materials Science*, 124 :311–315, 2016.
- [19] C Kittel. Introduction to solid state physics, 6th edn., translated by y. Uno, N. Tsuya, A. Morita and J. Yamashita, (Maruzen, Tokyo, 1986) pp, pages 124–129, 1986.
- [20] MJ Mehl. Mj mehl, je osburn, da papaconstantopoulos, and bm klein, phys. rev. b 41, 10311 (1990). *Phys. Rev. B*, 41 :10311, 1990.
- [21] MJ Mehl, BM Klein, and DA Papaconstantopoulos. in : J. h. westbrook, r. l. fleischer(eds.), intermetallic compounds. *Principles and Practice, Principles, John Wiley and Sons, London*, 1 :195–210, 1995.
- [22] S Saib and N Bouarissa. High-pressure band parameters for gaas : first principles calculations. *Solid-state electronics*, 50(5) :763–768, 2006.
- [23] SQ Wang and HQ Ye. First-principles study on elastic properties and phase stability of iii–v compounds. *physica status solidi (b)*, 240(1) :45–54, 2003.
- [24] B Mayer, H Anton, E Bott, M Methfessel, J Sticht, J Harris, and PC Schmidt. Ab-initio calculation of the elastic constants and thermal expansion coefficients of laves phases. *Intermetallics*, 11(1) :23–32, 2003.
- [25] A Maachou, H Aboura, B Amrani, R Khenata, S Bin Omran, and Dinesh Varshney. Structural stabilities, elastic and thermodynamic properties of scandium chalcogenides via first-principles calculations. *Computational Materials Science*, 50(11) :3123–3130, 2011.
- [26] M Hachemaoui, R Khenata, A Bouhemadou, Ali H Reshak, D Rached, and F Semari. Fp-apw+ lo study of the elastic, electronic and optical properties of the filled skutterudites cefe₄as₁₂ and cefe₄sb₁₂. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 13(5-6) :105–111, 2009.
- [27] A Bouhemadou, R Khenata, M Chegaar, and S Maabed. First-principles calculations of structural, elastic, electronic and optical properties of the antiperovskite asnmg₃. *Physics Letters A*, 371(4) :337–343, 2007.
- [28] M Jamal, S Jalali Asadabadi, Iftikhar Ahmad, and HA Rahnamaye Aliabad. Elastic constants of cubic crystals. *Computational Materials Science*, 95 :592–599, 2014.
- [29] M Born and K Huang. Theory of crystal lattices, clarendon, 1956.

- [30] WH Strehlow and EL Cook. Compilation of energy band gaps in elemental and binary compound semiconductors and insulators. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 2(1) :163–200, 1973.
- [31] David R Penn. Wave-number-dependent dielectric function of semiconductors. *Physical Review*, 128(5) :2093, 1962.
- [32] Anna Delin, Olle Eriksson, Rajeev Ahuja, Börje Johansson, MSS Brooks, Thomas Gasche, Sushil Auluck, and JM Wills. Optical properties of the group-ivb refractory metal compounds. *Physical Review B*, 54(3) :1673, 1996.
- [33] G Murtaza and Iftikhar Ahmad. First principle study of the structural and optoelectronic properties of cubic perovskites cspb_3 ($m = \text{cl, br, i}$). *Physica B : Condensed Matter*, 406(17) :3222–3229, 2011.
- [34] Miloud Benchehima, Hamza Abid, Abdallah Chabane Chaouche, and Abbes Resfa. Structural and optoelectronic properties of $\text{bxal}_1\text{-xsb}$ ternary alloys : first principles calculations. *The European Physical Journal Applied Physics*, 77(3) :30101, 2017.
- [35] B Amin, Iftikhar Ahmad, M Maqbool, S Goumri-Said, and R Ahmad. Ab initio study of the bandgap engineering of $\text{al}_{1-x}\text{ga}_x\text{n}$ for optoelectronic applications. *Journal of Applied Physics*, 109(2) :023109, 2011.
- [36] Yassine Benallou, Kadda Amara, Bendouma Doumi, Omar Arbouche, Mostefa Zemouli, B Bekki, and Allel Mokaddem. Structural stability, electronic structure, and novel transport properties with high thermoelectric performances of zr_xrx ($x = \text{as, bi, and sb}$). *Journal of Computational Electronics*, 16(1) :1–11, 2017.
- [37] K Bencherif, A Yakoubi, N Della, O Miloud Abid, H Khachai, R Ahmed, R Khenata, S Bin Omran, SK Gupta, and G Murtaza. First principles investigation of the elastic, optoelectronic and thermal properties of xrusb ($x = \text{v, nb, ta}$) semi-heusler compounds using the mbj exchange potential. *Journal of Electronic Materials*, 45(7) :3479–3490, 2016.
- [38] HA Rahnamaye Aliabad, M Ghazanfari, Iftikhar Ahmad, and MA Saeed. Ab initio calculations of structural, optical and thermoelectric properties for cosb_3 and $\text{aco}_4\text{sb}_{12}$ ($a = \text{la, tl and y}$) compounds. *Computational Materials Science*, 65 :509–519, 2012.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Cette thèse donne un aperçu général d'une classe exceptionnelle de matériaux demi-Heusler à 18 électrons de valence de type $LiAlSi$ cubique, qui nous l'espérons, stimulera les expériences et la théorie études. Ce travail résumant tous les aspects importants concernant ces matériaux exceptionnels, allant des semi-conducteurs aux métaux, avec de nombreuses applications technologiques en optoélectroniques et thermo-électriques.

Motivés par des expériences récentes, nous présentons les résultats de calcul structural, électronique, optoélectronique et thermoélectrique des composés $HfIrX$ ($X = As, Bi$ et Sb) en utilisant des calculs des premiers principes et de la théorie du transport de Boltzmann incorporée dans le code BoltzTraP avec approximation (GGA-PBEsol) et potentiel amélioré (TB-mBJ). Compte tenu des éléments lourds constituant nos composés, les calculs sont effectués avec et sans couplage spin-orbite pour les propriétés électroniques, optique et thermoélectriques.

Dans la première partie, Les paramètres de réseau de $HfIrX$ ($X = As, Bi$ et Sb) sont en excellent accord avec les calculs expérimentaux et mieux que d'autres résultats théoriques. les propriétés élastiques indiquent que les composés $HfIrX$ ($X = As, Bi$ et Sb) sont ductiles et mécaniquement stables et montrent que les forces interatomiques de tous les composés sont des forces centrales. La forme des surfaces du module de Young montre le caractère anisotrope du composé $HfIrAs$. Alors que les composés $HfIrSb$ et $HfIrBi$ présentent une forme presque sphérique et présentent donc la plus petite anisotropie du module d'Young par rapport au composé $HfIrAs$.

Dans la deuxième partie, les propriétés électroniques indiquent que le composé $HfIrSb$ est un semi-conducteur à gap directe de 1,28 eV, ce résultat est en bon accord avec les données expérimentales disponibles, et mieux que d'autres résultats théoriques. Tandis que, les deux autres composés $HfIrAs$ et $HfIrBi$ sont des semi-métaux avec une bande interdite nulle. Le résultat obtenu avec TB-mBJ est excellent par rapport à d'autres données

théoriques et expérimentales.

Les propriétés optiques telles que les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, l'indice de réfraction complexe, la réflectivité, l'absorption et la conductivité optique ont été rapportées et discutées. Les résultats obtenus sans couplage spin orbite sont meilleurs par rapport que ceux de SOC, et proche de la valeur de transition électronique calculée, et sous-estimée par rapport aux résultats expérimentaux. Nous avons trouvé que, ces matériaux peuvent servir de protection contre les radiations à haute fréquence dans les régions du visibles et de l'ultraviolet, selon les niveaux élevés de la réflectivité dans ces régions d'énergie. De plus, les résultats indiquent aussi que les composés HfIrX (X= As, Bi et Sb) peuvent absorber toutes les fréquences entre les régions infrarouges et l'ultraviolet. En particulier, l'absorption de ces composés dans la région visible est élevée et dépasse 10^4 cm^{-1} , ce qui montre que ces matériaux sont des absorbeurs photovoltaïques potentiels. Par conséquent, ses propriétés peuvent être largement exploitées pour des applications optoélectroniques potentielles.

Ensuite, nous avons calculé les propriétés thermoélectriques des matériaux HfIrX (X = As, Bi et Sb) telles que le coefficient Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique, le facteur thermopower et le facteur de mérite avec et sans couplage spin-orbite. Les valeurs absolues de coefficient Seebeck du composé HfIrSb sont supérieures à celles des composés HfIrAs et HfIrBi à la même température pour les dopages de *type - p* et de *type - n*. Nous avons trouvé que les paramètres thermoélectriques diminuent avec l'introduction du couplage spin orbite. Les valeurs les plus élevées des conductivités électriques pour les composés HfIrAs et HfIrBi par rapport à d'autres paramètres thermoélectriques correspondent au caractère métallique de ces matériaux. Pour HfIrSb, la limite supérieure prévue pour le facteur de mérite est d'environ 0,99, ce qui signifie que ce composé est bon candidat pour les dispositifs thermoélectriques. Nos résultats peuvent guider les études futures sur les composés HfIrX (X = As, Bi et Sb) basées sur des applications thermoélectriques.

En conclusion, ce travail ouvre des perspectives intéressantes, notamment sur le problème de l'efficacité et le rendement actuellement très bas des composés et appareils thermoélectriques. L'efficacité thermoélectrique dépend du facteur de mérite ZT . Il n'y a pas de limite supérieure théorique à ZT , et à mesure que ZT augmente le matériau est de plus en plus efficace. Cependant, aucun composés thermoélectrique connue n'a de $ZT > 3$ ($ZT > 3$ donne 20 à 30% de rendement). Ce problème limite et complique l'optimisation des rendements de conversion. Il est donc primordial d'étudier les effets du dopage ou de moduler la conductivité thermique de phonon. Par ailleurs, il faut trouver des matériaux nouveaux et plus efficaces avec grande valeur de figure de mérite pour améliorer les performances thermoélectriques.

PUBLICATION

A computational study of the optoelectronic and thermoelectric properties of HfIrX (X = As, Sb and Bi) in the cubic LiAlSi-type structure

S. Chibani, O. Arbouche, K. Amara, M. Zemouli, Y. Benallou, Y. Azzaz, B. Belgoumène, M. Elkeurti & M. Ameri

Journal of Computational Electronics

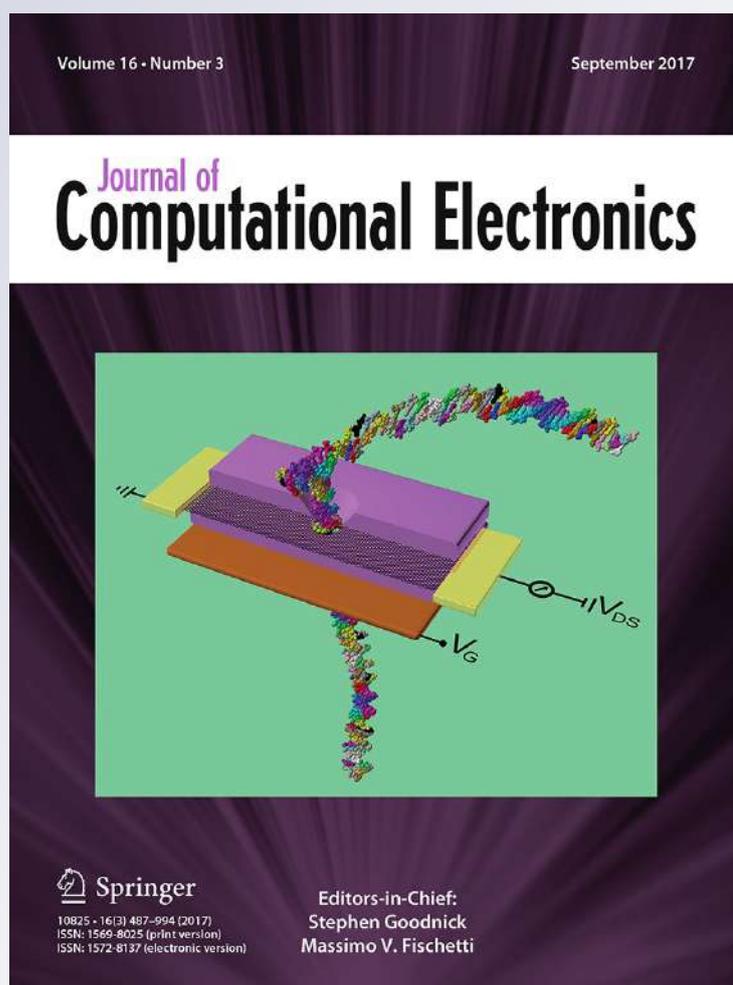
ISSN 1569-8025

Volume 16

Number 3

J Comput Electron (2017) 16:765-775

DOI 10.1007/s10825-017-1008-5



Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science +Business Media New York. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".

A computational study of the optoelectronic and thermoelectric properties of HfIrX (X = As, Sb and Bi) in the cubic LiAlSi-type structure

S. Chibani¹ · O. Arbouche² · K. Amara³ · M. Zemouli³ · Y. Benallou¹ · Y. Azzaz² · B. Belgoumène³ · M. Elkeurti³ · M. Ameri²

Published online: 6 June 2017
© Springer Science+Business Media New York 2017

Abstract We have systematically investigated the structural, electronic, optical and thermoelectric properties of HfIrX (X = As, Sb and Bi) belonging to the 18 valence electron ABX family using first-principles density functional theory calculations. In the first phase, the structural parameters of HfIrX (X = As, Sb and Bi) in the cubic LiAlSi-type (F-43 m) structure such as the lattice parameters, the bulk modulus (B) and their pressure derivative (B') are calculated using the full-potential linearized augmented plane wave method within the generalized gradient approximation GGA-PBEsol. In the second phase, investigations of electronic and optical properties were treated by the TB-mBJ exchange-correlation potentials. The third phase is devoted to the interpretation and prediction of the thermoelectric performance of our compounds by combining the results of ab initio band structure calculations and Boltzmann transport theory in conjunction with rigid band and constant relaxation time (τ) approximations as incorporated in the BoltzTraP code. We note that, because of the existence of heavy elements in our compounds, spin-orbit coupling is added for both electronic and thermoelectric calculations in order to test the effect of spin-orbit interaction on these properties. Our results are compared with other theoretical and experimental data and provide guidance for practical applications in the fields of optoelectronics and thermoelectrics.

Keywords ABX ternary compounds · HfIrX · FP-LAPW · GGA-PBEsol · TB-mBJ · Spin-orbit coupling · Electronic structure · Optical properties · Thermoelectric properties

1 Introduction

Several studies of HfIrX (X = As, Sb and Bi) are available in the literature devoted to the topological phase transition, structural, electronic, optical and thermoelectric properties. Recently, Gautier et al. [1] examined the crystallographic data of the new stable 18 valence electron ABX ternary compounds which involve two different transition metals A and B and one sp X element with LiAlSi-type cubic structure, and found that the lowest-energy crystal structures are thermodynamically stable. As the ABX structure with C_{1b} symmetry is far from compact, it may be subject to lattice instabilities, disorder generally occurs between d metals [2]. ABX materials, being semiconductors or in a semimetal state [3–7], are produced and examined with regard to many applications due to their excellent optical and thermoelectric properties for medium to high temperatures. In the present work, we study the structural, electronic, optical and transport properties of HfIrX (X = As, Sb and Bi) alloys using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) [8] based on density functional theory (DFT) [9] as implemented in the WIEN2k computer package [10] and the Boltzmann transport equation under the constant relaxation time approximation (RTA) [11–13] for charge carriers as implemented in the BoltzTraP code [14]. In this paper, we use computational methods to investigate the crystal structure of HfIrX (X = As, Sb and Bi) and we calculate the bulk modulus (B), lattice constant (a), and derivatives of the bulk modulus (B') of these compounds. The electronic structure results predict the band gaps of these compounds and show

O. Arbouche
arbouche_omar@yahoo.fr

¹ Technology Laboratory of Communication, Dr. Tahar Moulay University of Saïda, 20000 Saïda, Algeria

² Laboratory Physico-Chemistry of Advanced Materials, Djillali Liabes University of Sidi Bel-Abbes, 22000 Sidi Bel Abbes, Algeria

³ Laboratory of Physico-Chemical Studies, Dr. Tahar Moulay University of Saïda, 20000 Saïda, Algeria

that the HfIrX ($X = \text{As}$ and Bi) compounds are semimetals; however, HfIrSb is a semiconductor with a narrow band gap, and therefore is potentially a good thermoelectric material. To study the optical transitions in these compounds, the real and imaginary parts of the dielectric function, refractive index, reflectivity, and optical conductivity were investigated. The performance of a thermoelectric material is measured by a dimensionless parameter called the figure of merit [15] $ZT = S^2\sigma T/\kappa$ where (S) is the Seebeck coefficient, (T) the temperature, (σ) the electrical conductivity, and (κ) the thermal conductivity. To obtain the maximum figure of merit, we must have a material with large Seebeck coefficient and large electrical conductivity while keeping the thermal conductivity at minimum. The thermoelectric properties of HfIrX ($X = \text{As}$, Sb and Bi) have been computed from chemical potentials ($\mu - E_F$) ranging from -2 to 2 eV at room temperature. We should emphasize that the BoltzTraP code [14] can only calculate the electronic part of the thermal conductivity (κ_e) according to the user guide of BoltzTraP code. The zero of energy has been chosen at the middle of the band gap in the case of HfIrSb semiconductor. There is no previous work on the thermoelectric and optical properties for HfIrX ($X = \text{As}$ and Bi) compounds. Lee et al. [16] have studied the electronic and thermoelectric properties of HfIrSb compounds using density functional and Boltzmann transport theories. A theoretical evaluation of the structural, phonon and electronic properties for HfIrX ($X = \text{As}$, Sb and Bi) has been carried out by Gautier et al. [1] using the hybrid functional (HSE06) with SOC [17, 18] and the Perdew–Burke–Ernzerhof GGA-PBE functional [19], and they have also measured the lattice constant, optical band gap and transmission electron microscopy (TEM) [1] for HfIrSb compounds. The topological phase transition in half-Heusler compounds HfIrX ($X = \text{As}$, Sb , Bi) was examined by Guangtao Wang et al. [20]. This manuscript is organized as follows: computational implementations are described in Sect. 2; in Sect. 3, the results of HfIrX ($X = \text{As}$, Sb and Bi) are discussed, and finally, Sect. 4 gives conclusions.

2 Computational method

Calculation of HfIrX ($X = \text{As}$, Sb and Bi) half-Heusler properties was carried out by using the full-potential linear augmented plane wave (FP-LAPW) [8] method within the framework of density functional theory (DFT) [9] as implemented in the WIEN2K code [10]. To study the structural properties, the generalized gradient potential developed by Perdew–Burke–Ernzerhof for solids energy optimization (GGA-PBEsol) [21] has been used to calculate the total energy versus volume, according to Murnaghan's equation of state [22]. To predict and investigate the electronic properties, the recent Tran and Blaha-modified Becke–Johnson

potential (TB-mBJ) [23] was also used. It is well known that the spin–orbit coupling (SOC) [24] plays an important role in electronic and transport properties, due to the strong relativistic effect of the heavy elements, also considered for all atoms. For convergence purposes, the value of $R_{\text{MT}} \times K_{\text{max}}$ is taken to be 7 and the total energy convergence criterion was set 10^{-5} Ry. The Muffin tin radii (R_{MT}) are chosen to be 2.37, 2.49, 2.34, 2.23 and 2.47 a.u. for Hf, Ir, Sb, As and Bi, respectively. Inside the MT spheres, the l_{max} is expanded up to 10, while outside it is constant. The $(11 \times 11 \times 11)$ k-mesh is used for the integration of the irreducible Brillouin Zone [25, 26] for the structural properties. We have also used Kramers–Kronig transformations for computation of the optical properties such as the refractive index, optical reflectivity $R(\omega)$ and optical conductivity $\sigma(\omega)$ by use of the values of $\epsilon_2(\omega)$ and $\epsilon_1(\omega)$ [27]. In the calculation of transport coefficients, we used the semi-classical Boltzmann theory and the rigid band approach implemented in the BoltzTraP code [14]. This code depends on the data provided by the WIEN2k code [10]. The relaxation time (τ) is taken to be a constant because it cannot be determined from band structure calculations. Since the band structures of these compounds cannot be approximated by simple parabolic or nearly parabolic band models, an energy-independent constant τ approximation was adopted in all our calculations. For this type of calculations, a very dense k-point sampling is required, well beyond what is needed for a self-consistent FP-LAPW calculation; we have used a $(42 \times 42 \times 42)$ k-point Monkhorst–Pack [25, 26] sampling of each compound. The constant relaxation time and the rigid band approximation (RBA) [28] turn out to be a reasonably good approximation, which has been able to successfully describe the transport coefficients of many materials [29–31]. Seebeck coefficient (S), electrical conductivity (σ/τ), electronic thermal conductivity (κ_e/τ) and the figure of merit ZT are calculated as a function of the chemical potential (μ) ranging from -2 to 2 eV corresponds to p- and n-type doping, respectively, at room temperatures.

3 Results and discussion

3.1 Structural properties

In principle, the HfIrX ($X = \text{As}$, Sb , and Bi) half-Heusler compounds form a ternary lattice of classical electrons which crystallize in a zinc-blende (ZnS-type) lattice, such as GaAs, with 18 valence electrons and closed shells as $s^2 p^6 d^{10}$. These compounds exhibit a LiAlSi-type cubic crystal structure with a space group 216: F-43 m. In the unit cell, the first Hafnium (Hf) atom is located at the body center (0.5, 0.5, 0.5), the second Iridium (Ir) atom in fractional (0.25, 0.25, 0.25), and the third ($X = \text{As}$, Sb , and Bi) atoms are found in the corners

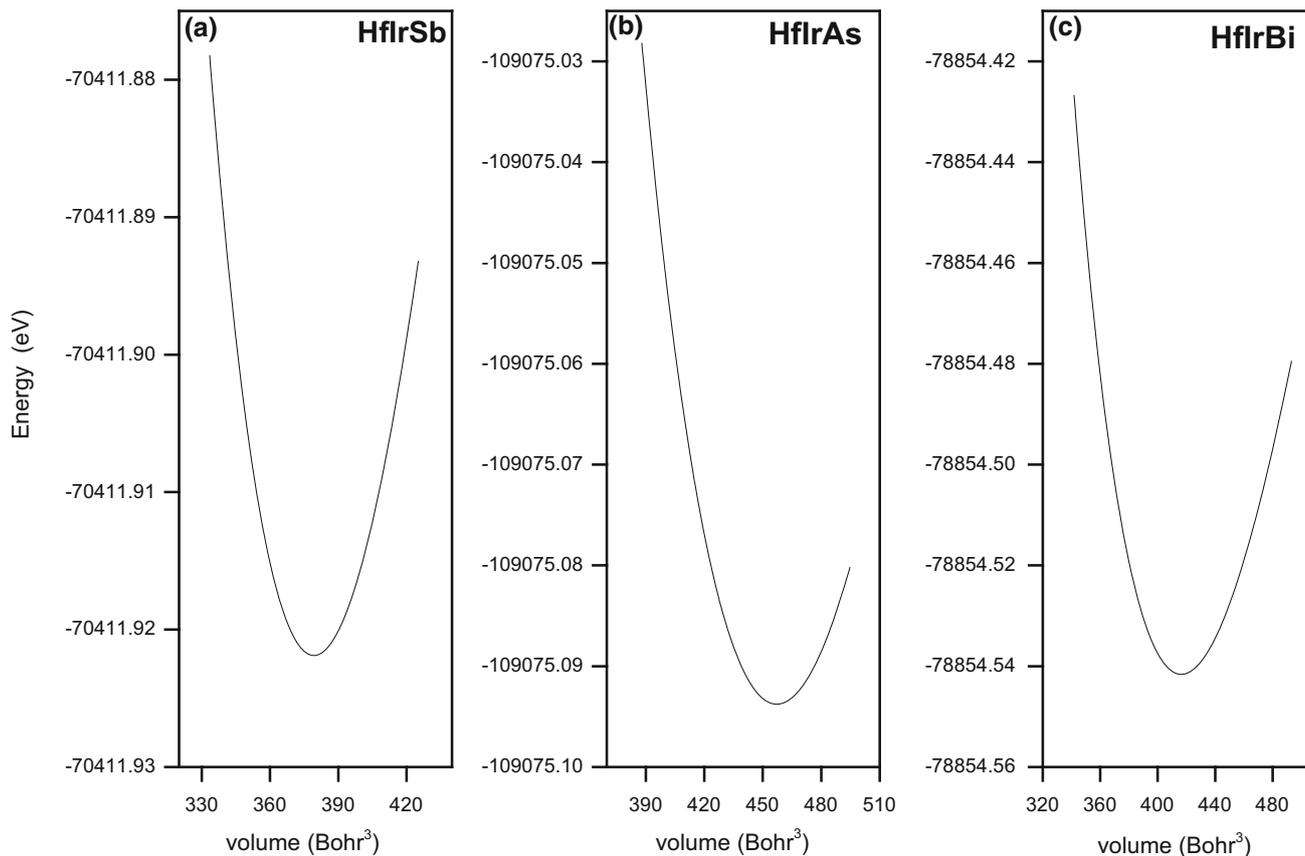


Fig. 1 Computed total energy (eV) versus unit-cell volume (Bohr)³ for the cubic LiAlSi-type structure of **a** HfIrSb, **b** HfIrAs and **c** HfIrBi

(0, 0, 0). The equilibrium lattice constants, bulk modulus and its pressure derivative can be obtained by calculating the total energy versus optimized volume fitted by the Murnaghan’s equation of state [22] as shown in Fig. 1.

$$E(V) = E(V_0) + \frac{B_0 V}{B_0'} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0'} \frac{1}{B_0' - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B_0' - 1} \tag{1}$$

The optimized structural parameters are presented in Table 1. The lattice parameters are 6.09, 6.277 and 6.381 Å for HfIrX (X = As, Sb and Bi), respectively. One can see from Table 1 that the lattice parameters for HfIrSb compound are in excellent agreement with the available experimental data [1] and better than other theoretical results [1, 16, 20]. The value of the lattice constant is found to be 0.11% higher than the experimental value [1], and within 1.07, 0.8 and 1% compared with the previous reports [1, 16, 20] respectively. For HfIrAs, the calculated lattice parameter is 1.12 and 1.14% smaller than other theoretical data [16, 20], respectively. For HfIrBi, the optimized lattice is 1.47 and 1.68% smaller than those given in [16, 20], respectively. The value of the bulk modulus (*B*) and its pressure derivative (*B'*) are (171.722

GPa and 4.78) for HfIrSb, (176.071 GPa and 4.22) for HfIrAs and (153.247 GPa and 4.20) for HfIrBi (see Table 1). Recall that spin–orbit coupling is not crucial for predicting structural properties. Unfortunately, there are no previous calculated or experimental data of the bulk modulus and its pressure derivative for comparison.

3.2 Electronic properties

In order to investigate the electronic properties, The TB-mbj potential approximation is used without and with spin–orbit coupling where, we have calculated the band structures of the three compounds HfIrX (X = As, Sb and Bi) in the cubic LiAlSi-type structure along the high symmetry directions of the first Brillouin zone as shown in Fig. 2, by using the optimized lattice parameter (*a*). From the figures, it can be seen that for HfIrAs and HfIrBi, the valence band maximum (VBM) and conduction band minimum (CBM) lie at the Γ -symmetry point with a zero-gap; therefore, these materials are semimetals while the HfIrSb is a semiconductor compound with a direct gap at the Γ point. The calculated band gaps without and with the SOC are given in Table 1. The results show that TB-mbj without SOC gives a good estimation of the band gap comparing to experimental results [1].

Table 1 The optimized lattice constants (a) (in Å), bulk moduli (B) (in GPa) and their first derivatives (B') and energy gap ($E_g^{\Gamma-\Gamma}$) (in eV) without and with spin–orbit coupling in the cubic LiAlSi-type structure of HfIrX (X = As, Sb and Bi)

Material	a (Å)	a_{exp} (Å)	B (GPa)	B'	$E_g^{\Gamma-\Gamma}$ (eV)	Wyckoff positions
HfIrAs	6.090*	–	176.071*	4.22*	0.0* (mbj)	Hf 4c: 0.5, 0.5, 0.5
	6.159 ^a				0.0*(mbj + SOC)	Ir 4b: 0.25, 0.25, 0.25
	6.16 ^c				0.0 ^a (HSE06 + SOC)	As 4a: 0, 0, 0
HfIrSb	6.277*	6.270 ^a	171.722*	4.78*	1.28* (mbj)	Hf 4c: 0.5, 0.5, 0.5
	6.345 ^a				1.12* (mbj + SOC)	Ir 4b: 0.25, 0.25, 0.25
	6.3288 ^b				0.89 ^b (GGA)	Sb 4a: 0, 0, 0
	6.34 ^c				1.49 ^a (HSE06 + SOC)	
				1.3 ^a (experimental)		
HfIrBi	6.381*	–	153.247*	4.20*	0.0* (mbj)	Hf 4c: 0.5, 0.5, 0.5
	6.476 ^a				−0.24*(mbj + SOC)	Ir 4b: 0.25, 0.25, 0.25
	6.49 ^c				0.0 ^a (HSE06 + SOC)	Bi 4a: 0, 0, 0

* This work

^a Reference [1]

^b Reference [16]

^c Reference [20]

By introducing spin–orbit coupling, the band gap undergoes an insignificant slight decrease. This proves the effectiveness and accuracy of the TB-mBJ potential approximation. Our compounds contain As, Sb and Bi elements. As for the binary compound [32], we expected to find a linear trend of the band gap going from As to Bi. This monotonic behavior is not verified for our compounds, and to study the underlying physics of the non-monotonic behavior of the band gap for HfIr (As, Sb, Bi) compounds, we have to understand the topological electronic nature changes in these compounds. As is known, the number of valence electrons in the half-Heusler compounds HfIrX (X = As, Sb, Bi) is 18 with closed shells as $s^2 p^6 d^{10}$. For both HfIrAs and HfIrBi, the Γ_1 band is below Γ_5 , but it reverses for HfIrSb in Fig. 2. This is called band inversion if the s-typed Γ_1 band is below the p-typed Γ_5 bands. This means that, without SOC, band inversion takes place in the HfIrAs and HfIrBi compounds. When we take spin–orbit coupling into consideration, the triplet Γ_5 bands in the non-SOC bands structure splits into double degenerated Γ_7 with p-orbital character at Γ and quadruple degenerated $\Gamma_8^{p,d}$, mainly derived from $p-d$ hybridized states, while the singlet Γ_1 becomes Γ_6^s derived from s -orbital. HfIrAs and HfIrBi show the topological semimetal characteristic band structure, with degenerate Γ_7 and $\Gamma_8^{p,d}$. However, HfIrSb is a normal semiconducting state because the s -typed band Γ_6^s is above the p -typed band $\Gamma_8^{p,d}$ and the band gap decreases by considering spin–orbit interaction. For both HfIrAs and HfIrBi, the Γ_6^s state drops below the $\Gamma_8^{p,d}$ state. This means that the drop of the Γ_6^s state can be induced by either a relativistic effect of the heavy element Bi in HfIrBi or low-lying s orbitals of the low-Z elements As in HfIrAs compared to Sb in HfIrSb. In order to elucidate the electronic structure of HfIrX (X = Sb, As and Bi) compounds, we display in Fig. 3 the density of states (DOS) near the band gap within the

energy interval from -4 to 4 eV. We observe a much greater increase of the DOS in the valence band in the HfIrSb compound. As is well known, a quick change in the (DOS) with energy is a better indicator of a wide thermopower coefficient. The DOS with and without spin–orbit coupling shows that the two compounds HfIrAs and HfIrBi are semimetals due to the small finite values of (DOS) at the Fermi level. The Γ_5 bands of are mainly derived from $p-d$ hybridized states, while the Γ_1 band is dominated by the s states of Hf, Ir, As, Sb and Bi atoms. The dominant states at the occupied valence band maximum (VBM) near the Fermi level for HfIrX (X = As, Sb and Bi) are composed of the Hf- d state hybridized with the Ir- d state and X- p states (X = As, Sb and Bi), while the conduction band minimum (CBM) is essentially due to the Hf- d and Ir- d states with a small contribution from p states of As, Sb and Bi atoms. Including spin–orbit interaction, as expected we note that the effect of the SOC on HfIrBi is stronger than that of HfIrAs and leads to splitting between the degenerated bands around the Fermi level, although the splitting is too small to cause a significant band gap decreased (Table 2).

3.3 Optical properties

According to the approach of Ehrenreich and Cohen [33], the linear optical properties in the solids can be expressed by the complex dielectric function as

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \tag{2}$$

where $\varepsilon_1(\omega)$ and $\varepsilon_2(\omega)$ are the real and imaginary parts of the dielectric function, respectively. The imaginary part $\varepsilon_2(\omega)$ is calculated from the matrix elements between the occupied states and unoccupied states given by the following equation

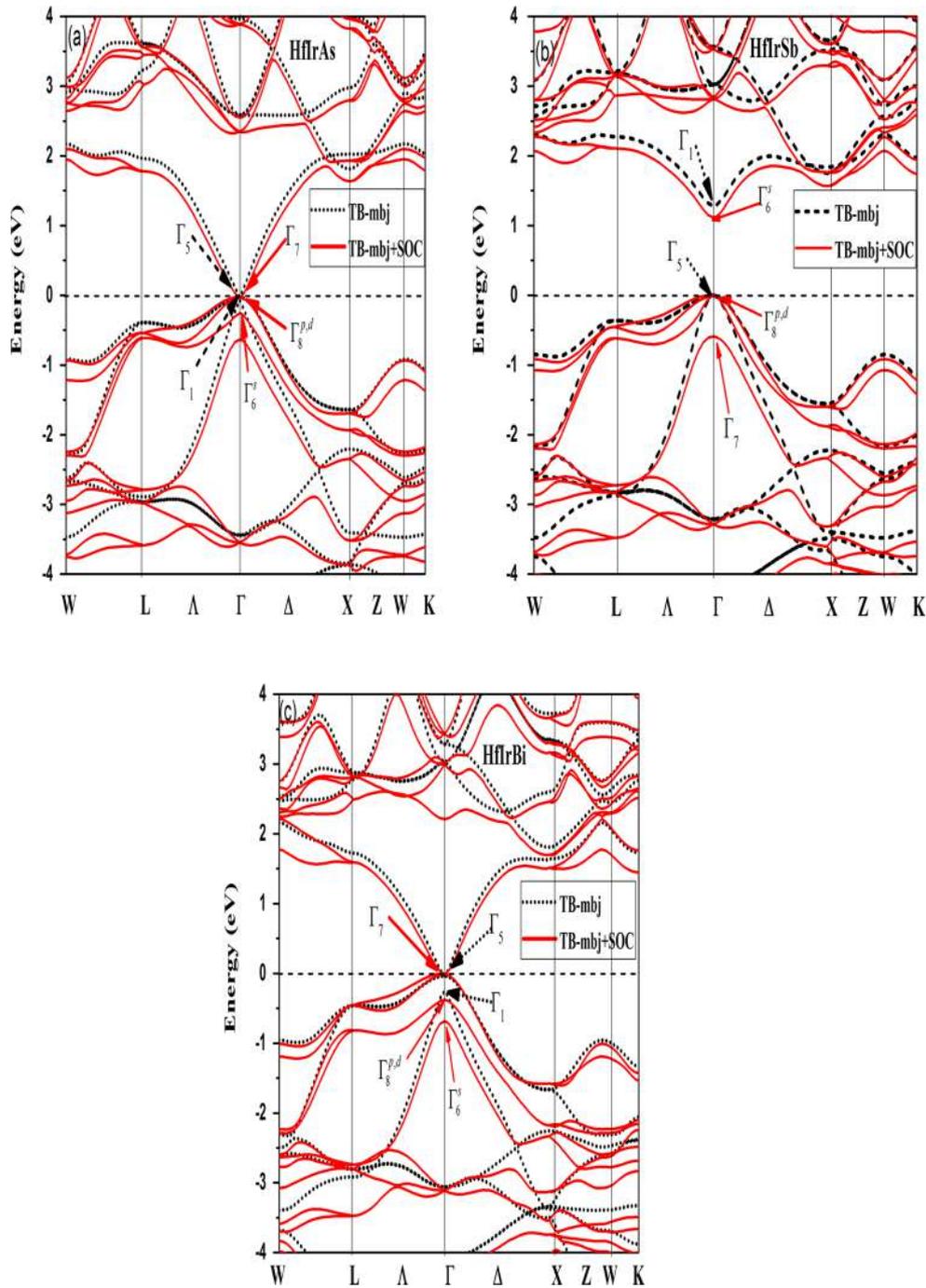


Fig. 2 The calculated band structures with the TB-mbj (black dot lines) and with the spin–orbital coupling SOC methods (red lines) for **a** HfIrAs, **b** HfIrSb and **c** HfIrBi compounds (Color figure online)

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\varepsilon_0} \sum_{k,c,v} \int |\psi_k^c \langle \hat{u}r \rangle \psi_k^v|^2 \delta[E_k^c - E_k^v - E] \quad (3)$$

where \hat{u} is the vector indicating the polarization of the incident electric field, \vec{k} is the wave vector in the irreducible zone, ω is the frequency of light, e is the electronic charge

and ψ_k^c and ψ_k^v are the conduction and valence band wave functions at k , respectively. E_i and E_f are the binding energies of the initial and final states, respectively. The real part of the dielectric function $\varepsilon_1(\omega)$ can be written as a function of the imaginary part using the Kramers–Kronig transformation [34,35]

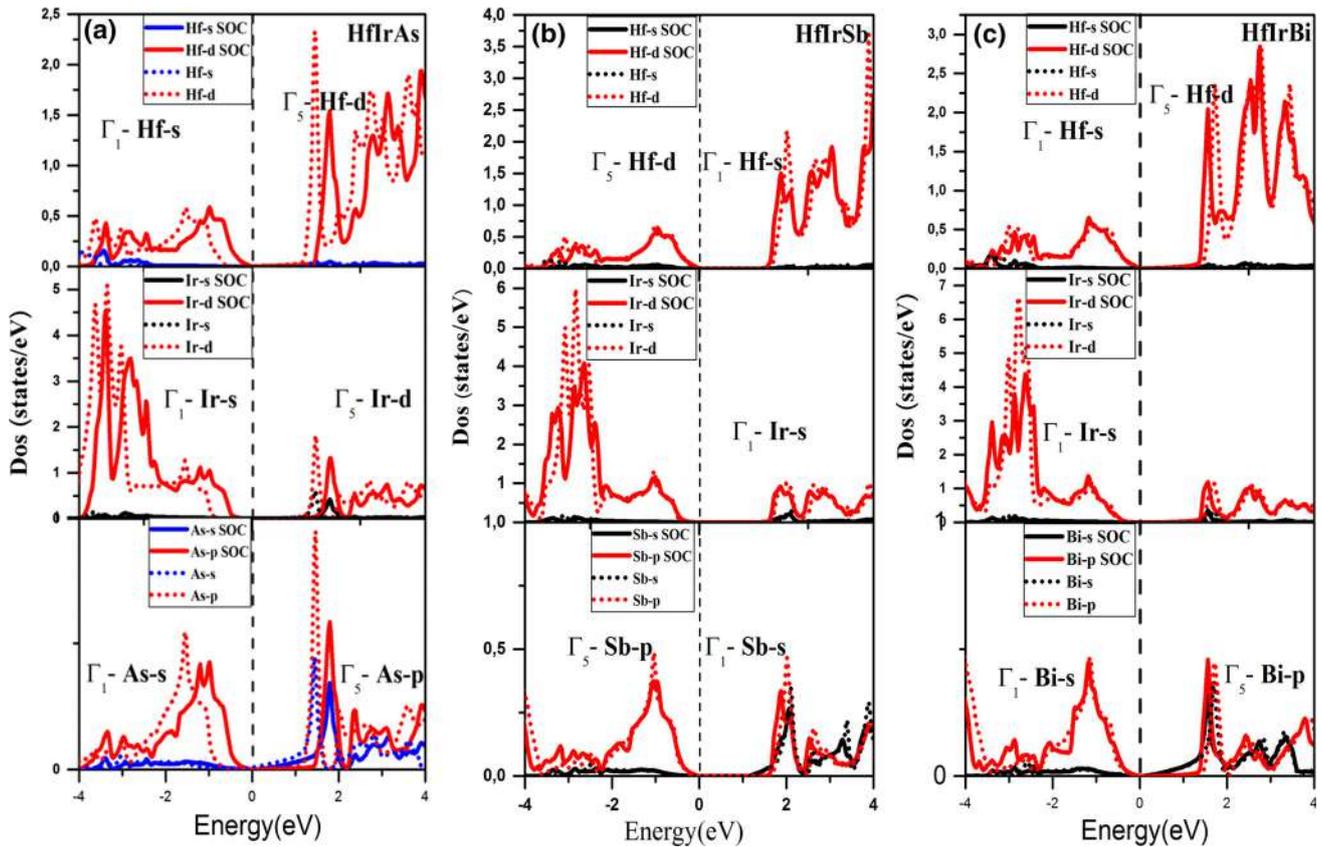


Fig. 3 Calculated projected density of states of the band gap between Γ_1 and Γ_5 for **a** HfIrAs, **b** HfIrSb and **c** HfIrBi compounds without and with spin–orbit coupling

Table 2 Comparison of the predicted and measured optical band gaps, optical static parameters for HfIrX (X = As, Sb and Bi) compounds

Material	Predicted optical band gap (eV)	Measured optical band gap (eV)	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$	$R(0)$
HfIrAs	0.0	–	18.1	4.26	0.38
HfIrSb	1.21	1.3 ^a	13.77	3.71	0.33
HfIrBi	0.0	–	20.45	4.52	0.4

^a Reference [1]

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} M \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (4)$$

Then, other optical constants can be determined such as the refractive index $n(\omega)$, reflectivity $R(\omega)$ and optical conductivity $\sigma(\omega)$, using the following equations

$$n(\omega) = \left[\frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}{2}} \right]^{1/2} \quad (5)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{(\epsilon(\omega)^{1/2} - 1)}{(\epsilon(\omega)^{1/2} + 1)} \right|^2 \quad (6)$$

$$\text{Re } \sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \text{Im} \epsilon_{\alpha\beta}(\omega) \quad (7)$$

The optical properties of HfIrX (X = As, Sb and Bi) compounds were calculated with the TB-mbj approximation and analyzed for an incident photon energy up to 30 eV. Figure 4 shows the variation of the optical parameters such as the real and imaginary parts of the dielectric function, refractive index, reflectivity and optical conductivity as a function of the energy. We remark that the static dielectric constant $\epsilon_1(0)$ for HfIrAs, HfIrSb and HfIrBi is 19.51, 14.28 and 22.45, respectively. From these values, we notice that the compound with the smaller energy gap E_g has a larger $\epsilon_1(0)$, confirming the relationship between the band gap E_g and $\epsilon_1(0)$ given by the Penn model [36]

$$\epsilon_1(0) \approx 1 + \left(\frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2 \quad (8)$$

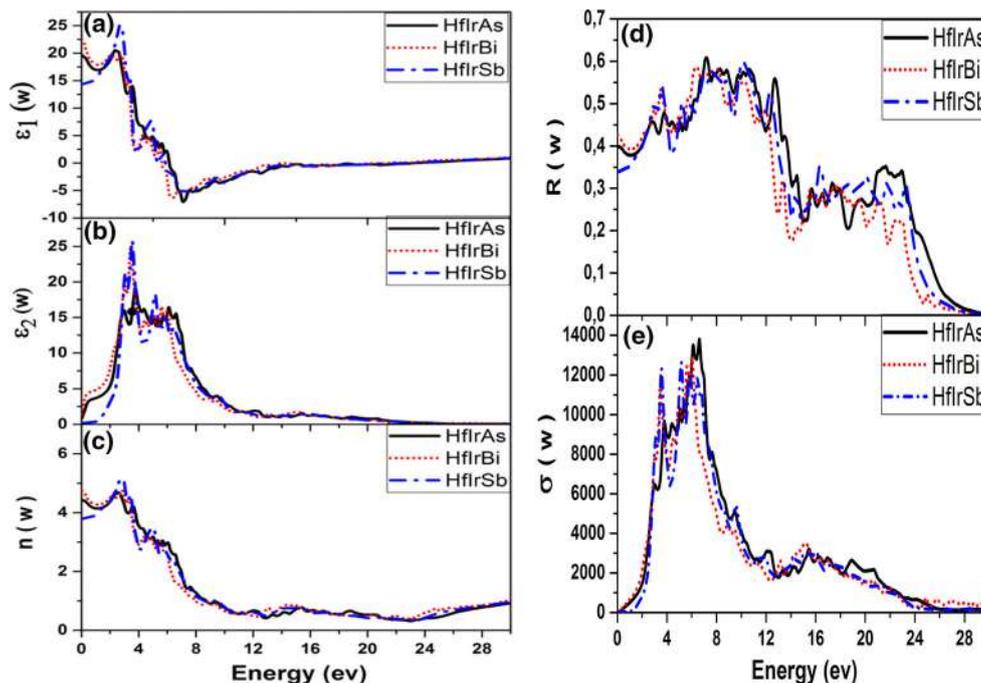


Fig. 4 Frequency dependence of the **a** real part $\epsilon_1(\omega)$, **b** imaginary part $\epsilon_2(\omega)$, **c** refractive index $n(\omega)$, **d** reflectivity $R(\omega)$ and **e** optical conductivity $\sigma(\omega)$ for HfIrX (X = As, Sb and Bi) compounds

where ω_p is the plasma frequency. The maximum peak of the real part $\epsilon_1(\omega)$ is around 20.52 at 2.35 eV for HfIrAs, 25.5 at 2.7 eV for HfIrSb, and 19.72 at 2.10 eV for HfIrBi compounds and vanishes at energy of 6.13 eV for HfIrAs, 5.26 eV for HfIrSb, and 5.62 eV for HfIrBi; then, the spectrum becomes negative beyond these values (see Fig. 4a). The variation of the imaginary part $\epsilon_2(\omega)$ of HfIrAs, HfIrSb and HfIrBi compounds is shown in Fig. 4b where we can easily see that for HfIrSb, the first optical transitions thresholds peaks occur at energy 1.25, and this value is close to the electronic transition value which is calculated previously, and is underestimated compared to experimental results [1]. The origin of these peaks is due to the inter-band transition $\Gamma_c - \Gamma_v$ between the occupied states of the valence band and the unoccupied electronic states of the conduction band, and it is known as the fundamental absorption edge. For HfIrAs and HfIrBi compounds, the value of the imaginary part of the dielectric function $\epsilon_2(\omega)$ at zero frequency is 0.82 and 1.38, respectively, revealing that HfIrAs and HfIrBi are optically metallic. These values are a consequence of the intra-band transition from the occupied states to the unoccupied states. The imaginary part of the dielectric function for HfIrX (X = As, Sb and Bi) compounds reaches a maximum value at 3.76, 3.55 and 3.44 eV, respectively. Figure 4c shows the variation, as a function of the energy, of the refractive index at zero frequency $n(0)$ calculated at equilibrium for the HfIrAs, HfIrSb and HfIrBi compounds, $n(0)$ is found to be 4.42, 3.78 and 4.75, respectively, using the following relationship

$$n(0) = \sqrt{\epsilon(0)} \tag{9}$$

The reflectivity spectrum of HfIrX (X = As, Sb and Bi) compounds is represented in Fig. 4d. This spectrum starts at 39, 33 and 42% for HfIrX (X = As, Sb and Bi) compounds, respectively. For an energy value of 7.17, 6.43 and 10.16 eV, the reflectivity reaches a maximum value about 60, 58 and 59% for HfIr (As, Bi and Sb), respectively. Consequently, these materials can serve as a shield from the high-frequency radiation in the visible and ultraviolet regions, according to the high reflectivity levels in these energy regions. The frequency dependence of the optical conductivity $\sigma(\omega)$ plots is shown in Fig. 4e. The optical conductivity starts at 0 eV for HfIrAs and HfIrBi compounds, because these compounds are gapless and at 1.21 eV for HfIrSb compound. The maximum values of the optical conductivity $\sigma(\omega)$ are, $13,793 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ at 6.62 eV, $12,650 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ at 5.15 eV and $12,890 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ at 6.02 eV for HfIrX (X = As, Sb and Bi), respectively.

3.4 Transport properties

In this section, we investigate the thermoelectric properties of HfIrX (X = As, Sb and Bi), by using a multiscale approach which combines the first-principles FP-LAPW method and Boltzmann transport theory, in conjunction with the rigid band (RBA) [28] and constant relaxation time τ approximations for charge carriers as incorporated in the BoltzTraP code. The Seebeck coefficient (S), electrical conductivity

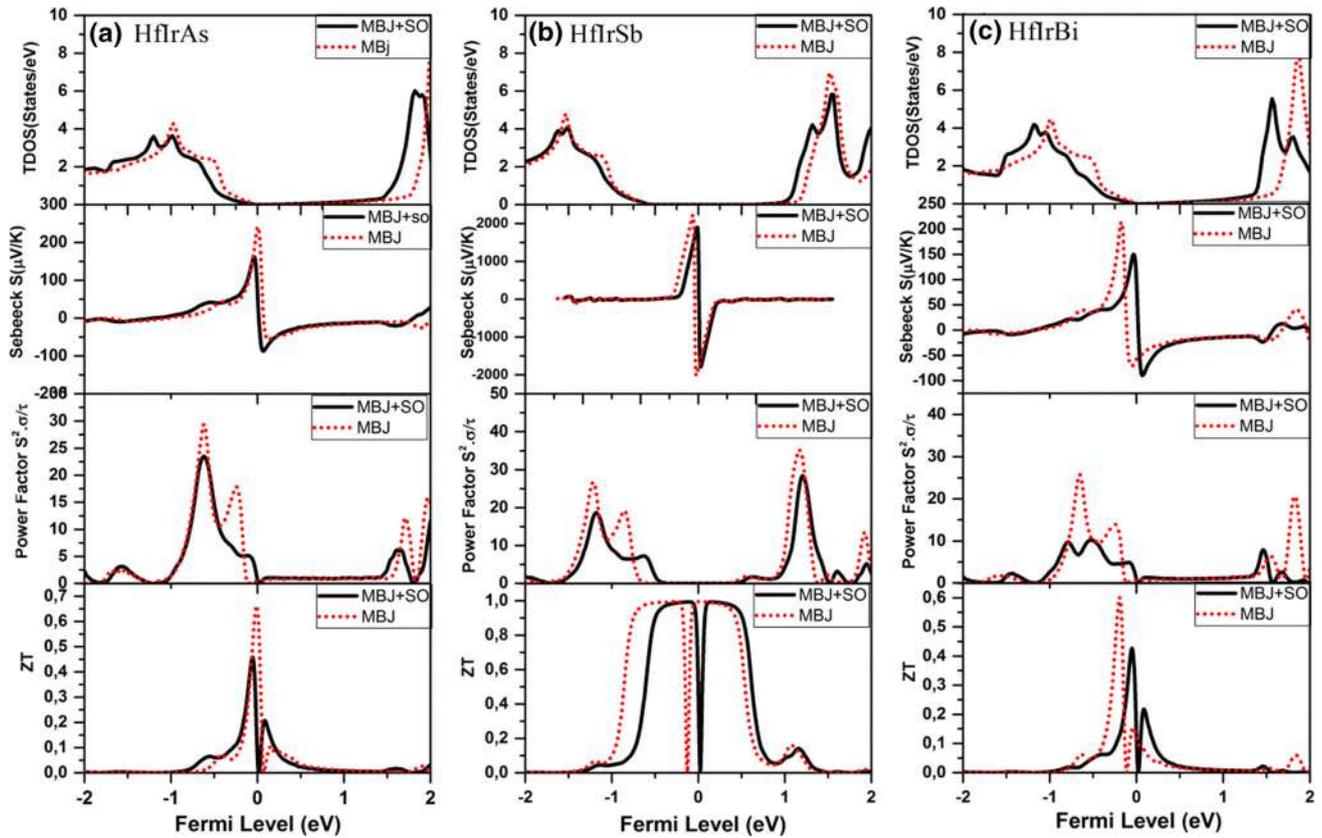


Fig. 5 Density of states and transport properties versus Fermi level energy including the Seebeck coefficient S ($\mu\text{V/K}$), Power factor $PF = S^2(\sigma/\tau)$ ($10^{14}\mu\text{W/cmK}^2\text{s}$) and figure of merit ZT_e for **a** HfIrAs, **b** HfIrSb and **c** HfIrBi at room temperatures with and without SOC methods

Table 3 Calculated thermoelectric power factors $PF = S^2(\sigma/\tau)$ (in $10^{14}\mu\text{W/cmK}^2\text{s}$) and the corresponding optimal doping levels N (carrier/unit cell) for p- and n-type doping at room temperatures for HfIrAs, HfIrSb and HfIrBi compounds without and with spin-orbit coupling

Compounds	p-Type doping				n-Type doping			
	TB-mbj		TB-mbj + SOC		TB-mbj		TB-mbj + SOC	
	N	PF	N	PF	N	PF	N	PF
HfIrAs	0.2644	29.88	0.3375	23.51	0.0003	11.62	0.2644	6.18
HfIrSb	0.2909	26.66	0.4577	18.66	0.3156	35.62	0.2662	28.42
HfIrBi	0.3011	26.30	0.2031	10.20	0.0007	6.24	0.3730	7.89

(σ/τ) , electronic and thermal conductivity (κ_e/τ) are calculated at room temperature with and without spin-orbit coupling (SOC). The power factor PF is directly proportional to the Seebeck coefficient square times electrical conductivity, $PF = S^2(\sigma/\tau)$. It is a very important quantity for calculating the transport properties because it comes as a numerator in the figure of merit ZT . In Fig. 5, we plot the variations of the total density of state, Seebeck coefficient and power factors at room temperatures with the Fermi level (μ). Without SOC, we notice that the Seebeck coefficient of all the studied compounds rapidly decreases as the Fermi level moves toward the edges of the band gap while very high value for Seebeck coefficient is found in the middle of the

gap. However, an important value of the Seebeck coefficient is found just inside band edge leading to better thermoelectric performance. From Fig. 5a, it is clear that HfIrSb exhibits the highest Seebeck coefficient (S) in p-/n-type regions due to the existence of a flat band structure Γ -L mainly due to Ir atoms giving a large effective mass. On the other hand, for a large power factor, the material must present a high DOS at the band edge. The large DOS at the Fermi level indicates larger electrical conductivity which contributes in enhancing the power factor. At the vicinity of Fermi level, the power factor exhibits the minimum values and beyond that, the power factor increases rapidly to form two pronounced peaks for both p- and n-type of the investigated materials. The trans-

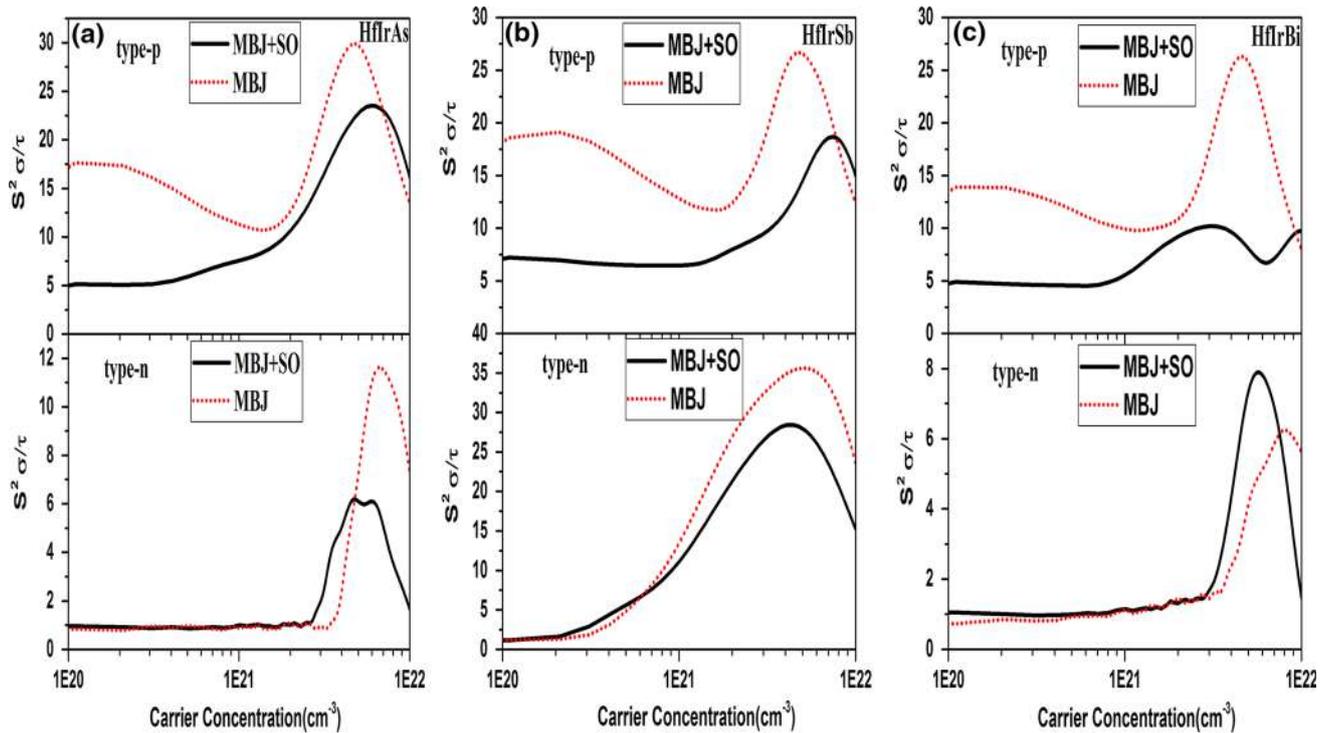


Fig. 6 Variation of thermoelectric power factors $S^2 (\sigma/\tau)$ (in $10^{14} \mu\text{W}/\text{cmK}^2\text{s}$) as a function of carrier concentration (carrier/unit cell) at room temperature **a** HfIrAs, **b** HfIrSb and **c** HfIrBi for p- and n-type doping without and with spin–orbit coupling

port behavior in semimetals HfIrAs and HfIrBi compounds is very sensitive to fermiology and to regions of high curvature. By examining Fig. 5, we can easily note the weak value of the Seebeck coefficient (S) of the two semimetals HfIrAs and HfIrBi compounds with respect to that of the HfIrSb semiconductor compound. This conforms to the metallic character of HfIrAs and HfIrBi which are known to be good thermoelectrics. As shown in Fig. 5a, the maximum value of ($19.2 \times 10^{14} \mu\text{W}/\text{cmK}^2\text{s}$) of the power factor for HfIrSb for p-type doping is obtained in the vicinity of the Fermi level, which is about 13% lower than the experimental value ($22 \times 10^{14} \mu\text{W}/\text{cmK}^2\text{s}$) [37–39] due to its higher Seebeck coefficient. However, HfIrAs and HfIrBi also present large thermoelectric power factors of $17 \times 10^{14} \mu\text{W}/\text{cmK}^2\text{s}$ and $14 \times 10^{14} \mu\text{W}/\text{cmK}^2\text{s}$, respectively, because of their higher metallic conductivities σ/T . Expecting that the phonon–phonon and the electron–phonon interactions have been neglected in our calculation, leading to insignificant correction for the Seebeck coefficient. Taking into account these considerations, the figure of merit is defined as $ZT_e = S^2\sigma T/\kappa_e$. Figure 5 illustrates the variation of the figure of merit with the chemical potential where the maximum ZT_e value at room temperature for HfIrAs, HfIrSb and HfIrBi is found to be 0.64, 0.99 and 0.62, respectively. We now examine the behavior of these thermoelectric quantities by including the spin–orbit coupling. Our results shown in Fig. 5 demonstrate that in the valence bands (p-

type doping), it is found that the Seebeck coefficient with SOC is small compared to that without SOC due to spin–orbit splitting leading to steeper variation of the density of states for holes in valence band. In the conduction band (n-type doping), The Seebeck coefficient S is the same with and without SOC. We easily remark that the thermopower factor PF undergoes the same trend as the SOC is taken in consideration. The maximum of the figure of merit values at room temperature for HfIrAs, HfIrSb and HfIrBi is 0.45, 0.99 and 0.40, respectively. We notice that the application of SOC does not affect the maximum ZT_e value of HfIrSb, and this is due to a decreasing of the electronic thermal conductivity (κ_e/τ) when SOC is considered. Investigation of the density of states shows that the carrier concentration n with SOC is smaller than one without SOC. On the other hand, the electronic conductivity σ/τ being proportional to carrier concentration n , the n with SOC for p-type, gives a reduced σ/τ , and they are almost the same for n-type, producing nearly the same σ/τ . Similarly, the electronic thermal conductivity κ_e/τ also decreases with the inclusion of SOC in the calculations. The maximum value of the thermoelectric power factor must be found at optimal doping level without and with SOC. Table 3 gives the calculated the thermoelectric power factor and corresponding optimal doping level for p-and n-type doping at room temperature. The optimal carrier concentration and corresponding factor power of HfIrX ($X = \text{As, Sb and Bi}$) compounds are depicted in Fig. 6 where the doping con-

centrations range from 10^{20} to 10^{22} cm^{-3} for both p- and n-type doping. It is clear that except semiconducting HfIrSb, the semimetals HfIrAs and HfIrBi have larger values of the power factor for p-type doping than those for n-type doping without SOC. This may be attributed to the high value of the electrical conductivity at the valence band maxima where the density of states is large, unlike at the conduction band minimum, where the density of states is lower. A spin–orbit treatment of the power factor as a function of carrier concentration does not significantly affect these results for all compounds, which means that the SOC effect has a significant influence only on n-type material for HfIrBi compounds.

4 Conclusion

The present work provides a detailed understanding of the excellent thermoelectric properties of the 18-valence electron ABX family of compounds in the cubic LiAlSi-type, which we hope will stimulate experimental and theoretical studies of high-efficiency optoelectronic and thermoelectric materials. Motivated by these recent experiment, we present the results of the structural, optoelectronic and thermoelectric calculation of HfIrX (X = As, Sb and Bi) using a full-potential linear augmented plane waves method within the modified Becke–Johnson potential and semi-classical Boltzmann theory as incorporated in the BoltzTraP code. Taking into account the heavy elements constituting our compounds, calculations are carried out with and without spin–orbit coupling for the electronic and thermoelectric properties. We found that the band gap of the HfIrSb compound at equilibrium lattice constant is in good agreement with the available experimental evidence, better than other theoretical results. The other two compounds HfIrAs and HfIrBi are semimetals. The optical properties such as the real and imaginary parts of the dielectric function, refractive index, reflectivity and optical conductivity were reported and discussed. These properties may be largely exploited for potential optoelectronic applications because of the high optical conductivity and reflectivity in the infrared and visible region of electromagnetic spectra. The thermoelectric parameters decrease with the inclusion of spin–orbit coupling; however, in the case of HfIrSb, the electrical conductivity and electronic thermal conductivity are reduced when spin–orbit coupling is added to the systems. Our findings can guide future studies for HfIrX (X = As, Sb and Bi) based on thermoelectric applications.

References

- Gautier, R., Zhang, X., Linhua, H., Liping, Y., Lin, Y., Sunde, T.O.L., Chon, D., Poepelmeier, K.R., Zunger, A.: Prediction and accelerated laboratory discovery of previously unknown 18-electron ABX compounds. *Nat. Chem.* **7**, 308–316 (2015)
- Tobola, J., Pierre, J.: Electronic phase diagram of the XTZ (X = Fe, Co, Ni; T = Ti, V, Zr, Nb, Mn; Z = Sn, Sb) semi-Heusler compounds. *J. Alloys Compd.* **296**(10), 243–252 (2000)
- Hong, A.J., Gong, J.J., Li, L., Yan, Z.B., Ren, Z.F., Predicting, J.-M.L.: high thermoelectric performance of ABX ternary compounds NaMgX (X = P, Sb, As) with weak electron–phonon coupling and strong bonding anharmonicity. *J. Mater. Chem. C* **4**, 3281–3289 (2016)
- Curtarolo, S., et al.: The high-throughput highway to computational materials design. *Nat. Mater.* **12**, 191–201 (2013)
- Gruhn, T.: Comparative ab initio study of half-Heusler compounds for optoelectronic applications. *Phys. Rev. B* **82**, 125210 (2010)
- Casper, F., Graf, T., Chadov, S., Balke, B., Felser, C.: Half-Heusler compounds: novel materials for energy and spintronic applications. *Semicond. Sci. Technol.* **27**, 063001 (2012)
- Yang, J., et al.: Evaluation of half-Heusler compounds as thermoelectric materials based on the calculated electrical transport properties. *Adv. Funct. Mater.* **18**, 2880–2888 (2008)
- Sjöstedt, E., Nordström, L., Singh, D.J.: An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. *Solid State Commun.* **114**, 15–20 (2000)
- Kohn, W., Sham, L.J.: Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **140**, A1133–1138 (1965)
- Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G.K.H., Kvasnicka, D., Luitz, J.: WIEN 2 K, an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties. In: Schwarz, K. (ed.) *Techn. Universität, Wien* (2001)
- Gzyl, H.: Integration of the Boltzmann equation in the relaxation time approximation. *J. Stat. Phys.* **29**, 617 (1982)
- Scheidemantel, T.J., Ambrosch-Draxl, C., Thonhauser, T., Badding, J.V., Sofo, J.O.: Transport coefficients from first-principles calculations. *Phys. Rev. B* **68**, 125210 (2003)
- Madsen, G.K.H.: Automated search for new thermoelectric materials: the case of LiZnSb. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12140–12146 (2006)
- Madsen, G.K.H., Singh, D.J.: BoltzTraP: a code for calculating band-structure dependent quantities. *Comput. Phys. Commun.* **175**, 67 (2006)
- Nolas, G.S., Sharp, J., Goldsmid, H.J.: *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments*. Springer, Berlin (2001)
- Lee, M.-S., Poudeu, F.P., Mahanti, S.D.: Electronic structure and thermoelectric properties of Sb-based semiconducting half-Heusler compounds. *Phys. Rev. B* **83**, 085204 (2011)
- Heyd, J., Scuseria, G.E., Ernzerhof, M.: Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *J. Chem. Phys.* **118**, 8207–8215 (2003)
- Heyd, J., Scuseria, G.E.: Efficient hybrid density functional calculations in solids: assessment of the Heyd–Scuseria–Ernzerhof screened Coulomb hybrid functional. *J. Chem. Phys.* **121**, 1187–1192 (2004)
- Perdew, J.P., Burke, K., Ernzerhof, M.: Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865–3868 (1996)
- Wang, G., Wei, J.H.: Topological phase transition in half-Heusler compounds HfIrX (X = As, Sb, Bi). *Comput. Mater. Sci.* **124**, 311–315 (2016)
- Perdew, J.P., Ruzsinszky, A., Csonka, G.I., Vydrov, O.A., Scuseria, G.E., Constantin, L.A., Zhou, X., Burke, K.: Restoring the density gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008)
- Murnaghan, F.D.: The compressibility of media under extreme pressures. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **30**, 244–247 (1944)
- Tran, F., Blaha, P., Betzinger, M., Blügel, S.: Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange correlation potential. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226401 (2009)

24. MacDonald, A.H., Pickett, W.E., Koelling, D.D.: A linearised relativistic augmented-plane-wave method utilising approximate pure spin basis functions. *Solid State Phys.* **13**, 2675–2683 (1980)
25. Monkhorst, H.J., Pack, J.D.: Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **13**, 5188–5192 (1976)
26. Pack, J.D., Monkhorst, H.J.: Special points for Brillouin-zone integrations: a reply. *Phys. Rev.* **16**, 1748–1749 (1977)
27. Wooten, F.: *Optical Properties of Solids*. Academic Press, New York (1972)
28. Lee, M.-S., Mahanti, S.D.: Validity of the rigid band approximation in the study of the thermopower of narrow band gap semiconductors. *Phys. Rev. B* **85**, 165149 (2012)
29. Xia, Y., Bhattacharya, S., Ponnambalam, V., Pope, A.L., Poon, S.J., Tritt, T.M.: Thermoelectric properties of semimetallic (Zr, Hf)CoSb half-Heusler phases. *J. Appl. Phys.* **88**, 1952 (2000)
30. Sekimoto, T., Kurosaki, K., Muta, H., Yamanaka, S.: High-thermoelectric figure of merit realized in p-type half-Heusler compounds: ZrCoSn_xSb_{1-x}. *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 25–28 (2007)
31. Benallou, Y., Amara, K., Doumi, B., et al.: Structural stability, electronic structure, and novel transport properties with high thermoelectric performances of ZrIrX (X = As, Bi, and Sb). *J. Comput. Electron.* (2016). doi:10.1007/s10825-016-0937-8
32. Strehlow, W.H., Cook, E.L.: Compilation of energy band gaps in elemental and binary compound semiconductors and insulators. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2**, 163 (1973)
33. Ehrenreich, H., Cohen, M.L.: Self-consistent field approach to the many-electron problem. *Phys. Rev.* **115**, 786 (1959)
34. Jana, D., Sun, C.L., Chen, L.C., Chen, K.H.: Effect of chemical doping of boron and nitrogen on the electronic, optical, and electrochemical properties of carbon nanotubes. *Prog. Mater. Sci.* **58**, 565–635 (2013)
35. Yang, M.N., Chang, B., Hao, G., Guo, J., Wang, H., Wang, M.: Comparison of optical properties between Wurtzite and zincblende Ga_{0.75}Al_{0.25}N. *Optik* **125**, 424–427 (2014)
36. Penn, D.R.: Wave-Number-dependent dielectric function of semiconductors. *Phys. Rev.* **128**, 2093–2097 (1962)
37. Hong, B.S., Ford, S.J., Mason, T.O.: Mason equilibrium electrical property measurements in electroceramics. *Key Eng. Mater.* **125–126**, 163–186 (1997)
38. Smits, F.M.: Measurement of sheet resistivities with the four-point probe. *Bell Syst. Tech. J.* **37**, 711–718 (1958)
39. McLachlan, D.S., Blaszkiewicz, M., Newnham, R.E.: Electrical resistivity of composites. *J. Am. Ceram. Soc* **73**, 2187–2203 (1990)

Ab Initio Prediction of the Structural, Electronic, Elastic, and Thermoelectric Properties of Half-Heusler Ternary Compounds $TiIrX$ ($X = As$ and Sb)

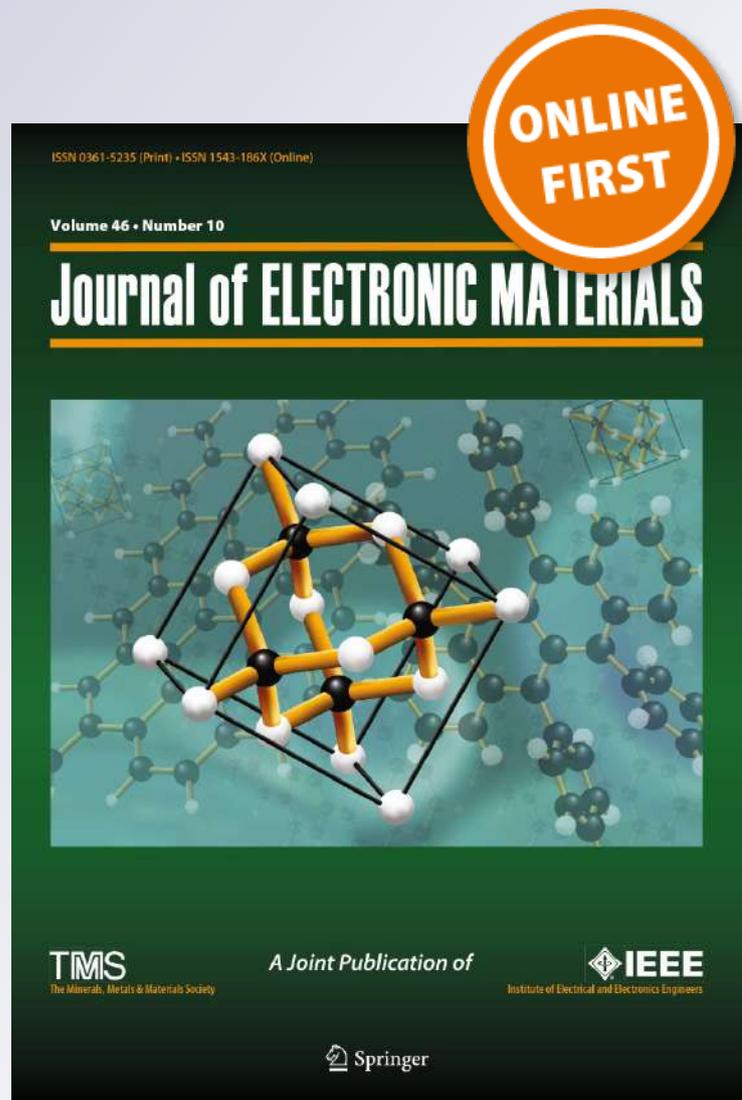
S. Chibani, O. Arbouche, M. Zemouli, K. Amara, Y. Benallou, Y. Azzaz, B. Belgoumène, A. Bentayeb & M. Ameri

Journal of Electronic Materials

ISSN 0361-5235

Journal of Elec Materi

DOI 10.1007/s11664-017-5761-9



Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by The Minerals, Metals & Materials Society. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at link.springer.com".

Ab Initio Prediction of the Structural, Electronic, Elastic, and Thermoelectric Properties of Half-Heusler Ternary Compounds TiIrX (X = As and Sb)

S. CHIBANI,¹ O. ARBOUCHE ,^{2,4} M. ZEMOULI,³ K. AMARA,³
Y. BENALLOU,¹ Y. AZZAZ,² B. BELGOUMÈNE,³ A. BENTAYEB,¹
and M. AMERI²

1.—Technology Laboratory of Communication, Dr. Tahar Moulay University of Saïda, 20000 Saïda, Algeria. 2.—Laboratory Physico-Chemistry of Advanced Materials, Djillali Liabes University of Sidi Bel Abbès, 22000 Sidi Bel-Abbes, Algeria. 3.—Laboratory of Physico-Chemical Studies, Dr. Tahar Moulay University of Saïda, 20000 Saïda, Algeria. 4.—e-mail: arbouche_omar@yahoo.fr

The structural, electronic, elastic, and thermoelectric properties of TiIrX (X = As and Sb) half-Heusler compounds with 18 valence electrons were studied using density functional theory. The generalized gradient approximation of Perdew–Burke and Ernzerhof used for calculation of the structural parameters and elastic properties of TiIrAs and TiIrSb denotes that the computed lattice constants were in excellent agreement with the available experimental data and previous theoretical works. Furthermore, the calculated elastic constants for both compounds satisfy the Born criteria indicating their mechanical stabilities. The modified Becke–Johnson potential (TB-mBJ) was used to provide a better description of the electronic structures, which indicate that both compounds are narrow-gap semiconductors. Additionally, the investigations of thermoelectric performance were carried out using the results of *ab initio* band-structure calculations and the semi-classical Boltzmann theory within the constant relaxation time approximations. The predicted values of the figure of merit ZT_e are close to unity at room temperature. This reveals that TiIrAs and TiIrSb compounds are excellent candidates for practical applications in the thermoelectric devices.

Key words: Structural, electronic, elastic constants, thermoelectric, half-Heusler compound, figure of merit (ZT), TB-mBJ

INTRODUCTION

One of the principal challenges facing the world in energy at present is driving research for alternative energy resources such as the thermoelectric materials,^{1–4} because thermoelectric effects enable direct conversion from thermal to electrical energy, thus providing an alternative for power generation and refrigeration.⁵ The figure of merit is a dimensionless parameter that characterizes the performance of

thermoelectric material. The abbreviation of this figure of merit can be expressed as ($ZT = S^2 \sigma T / \kappa$) where S is the Seebeck coefficient, T is temperature, σ is electrical conductivity, and κ is thermal conductivity. This latter is contributed of the sum between the phonon scattering κ_L and electronic carriers κ_e . Obtaining a powerful thermoelectric compound is based on a large Seebeck coefficient and electrical conductivity, as well as small thermal conductivity at the same time. Half-Heusler materials have a great attraction to scientific researchers due to their high temperature stability; therefore, they are considered to be potential thermoelectric materials.^{6–8} Beside experimental^{9–14} investigations of the half-Heusler

(Received May 22, 2017; accepted August 22, 2017)

compounds concerning thermoelectric properties, theoretical research^{15–29} is devoted to the analyses these materials with the use of the first-principles band structure calculations and Boltzmann transport theory. Gautier et al.³⁰ were the first to perform a theoretical investigation of structural, electronic, and thermodynamic properties for TiIrX (X = As and Sb) by applying hybrid functional (HSE06).³¹ The thermodynamic properties of TiIrSb compound have been also studied by Shatsala et al.³² In the present work, we study the structural, electronic, elastic, and transport properties of TiIrX (X = As and Sb) half-Heusler alloys with 18 valence electrons in the cubic *LiAlSi*-type structure, using *ab initio* calculations and the Boltzmann transport equation in conjunction with rigid band and constant relaxation time approximations (RTA) for charge carriers. Electronic properties show that both compounds are semiconductors with a narrow band gap; consequently, both TiIrAs and TiIrSb are excellent thermoelectric compounds. The elastic properties such as elastic constants C_{ij} are calculated to investigate the mechanical stability. The transport properties of TiIrX (X = As and Sb) are calculated with respect to the chemical potentials (μ) ranging from -2 eV to 2 eV and the carrier concentration from 10^{19} cm⁻³ to 2.5×10^{22} cm⁻³ at different temperatures 300 K, 600 K, and 900 K. Unfortunately, there are no previous theoretical or experimental data on the elastic and thermoelectric properties of TiIrX (X = As and Sb) compounds. The paper is divided as follows: computational methods are depicted in “Computational Method” section, “Results and Discussion” section presents the result and discussions of our work, and finally a conclusion is given in “Conclusion” section.

COMPUTATIONAL METHOD

Prediction of TiIrX (X = As and Sb) half-Heusler materials were evaluated in the framework of the density functional theory (DFT)³³ with the full-potential linearised augmented plane wave (FP-LAPW)³⁴ implemented in the WIEN2K code.³⁵ The analysis of the structural and electronic properties were performed with mean of the generalized gradient potential developed by Perdew–Burke–Ernzerhof for solid energy optimization (GGA-PBEsol)³⁶ for TiIrAs and TiIrSb compounds. The recent Tran and Blaha-modified Becke–Johnson potential (TB-mBJ)³⁷ was employed to improve the band gap according to the high accuracy in the electronic structure. The maximum value of l for the wave function inside the spheres is extended to $l_{\max} = 10$, whereas it is constant outside the sphere. The $R_{\text{MT}} \times K_{\max}$ value is selected to be 7 and the convergence criterion of the total energy was set to 10^{-5} Ry. For TiIrAs, the muffin tin radii (R_{MT}) are taken as 2.18 a.u., 2.34 a.u., and 2.18 a.u. for Ti, Ir, and As atoms, respectively, while for TiIrSb, (R_{MT}) are chosen to be 2.26 a.u., 2.44 a.u., and 2.26 a.u. for Ti, Ir, and Sb atoms respectively. The structural,

electronic, and elastic properties were predicted by using the Monkhorst–Pack mesh^{38,39} of $(14 \times 14 \times 14)$ k -points for both compounds. Investigation of thermoelectric efficiency as function of temperature and chemical potential of both compounds was performed by using BoltzTraP code.⁴⁰ To achieve this goal, a very fine mesh of $(34 \times 34 \times 34)$ k -points was used to determine the final electronic structures.

RESULTS AND DISCUSSION

Structural Properties

The structural parameters of TiIrX (X = As and Sb) such as the equilibrium lattice constants, bulk modulus and its pressure derivative in the cubic crystal structure *LiAlSi*-type with space group 216: *F-43m* were computed by fitting the total energies as a function of equilibrium volumes according to Murnaghan’s equation of state⁴¹:

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

where E is the equilibrium energy, V the atomic volume, V_0 the atomic volume at $P = 0$ GPa, B_0 and B'_0 are the bulk modulus and its pressure derivative, respectively. Our calculated structural parameters are listed in Table I with previous theoretical and experimental data. The optimized lattice parameters are 5.8840 Å and 6.1163 Å for TiIrX (X = As and Sb), respectively. These results are in excellent agreement with both theoretical³⁰ and the experimental data.³⁰ It can be seen that the obtained value of the lattice constant for TiIrSb is 0.04% higher than the experimental value and smaller than the theoretical ones within 0.85%. For TiIrAs, the value of the lattice parameter is 0.96% smaller than previous theoretical data. The value of the bulk modulus B_0 and its pressure derivative B'_0 are 190.5 GPa and 5.368, respectively, for TiIrAs, and 173.2 GPa and 4.784 for TiIrSb.

Electronic Properties

The calculated band structures with the (GGA-PBEsol) and (TB-mBJ) approximation of TiIrX (X = As and Sb) compounds along the high symmetry directions in the Brillouin zone are presented in Fig. 1. The band gap values at high symmetry points with other theoretical and experimental data are listed in Table I. It is clear that our compounds are semiconductors. For the TiIrSb compound, it is clear that the valence band maximum lies at the Γ -point and the conduction band minimum lies at the X-point. The band structure calculations using the (TB-mBJ) approximation is in good agreement with theoretical and experimental data,³⁰ and provides better results compared to the (GGA-PBEsol)

Ab Initio Prediction of the Structural, Electronic, Elastic, and Thermoelectric Properties of Half-Heusler Ternary Compounds TiIrX (X = As and Sb)

Table I. The optimized lattice constants, bulk modulus, and their first derivatives, and fundamental band gap (E_g) and direct band gap (E_g^{dir}) with the cubic structure LiAlSi-type of TiIrX (X = As and Sb)

Material	a_0	a_{exp}	B_0	B'_0	E_g (E_g^{dir}) (eV)	Wyckoff positions
TiIrAs	5.884*	—	190.570*	5.36*	1.22(1.43)* (TB-mbj)	Hf 4c: 0.5, 0.5, 0.5
	5.941 ^a				0.87(0.80)* (GGA-PBE)	Ir 4b: 0.25, 0.25, 0.25
					1.40(1.40) ^a (HSE06)	Sb 4a: 0, 0, 0
TiIrSb	6.116*	6.114 ^a	173.216*	4.78*	1.11(2.34)* (TB-mbj)	Hf 4c: 0.5, 0.5, 0.5
	6.169 ^a				0.81(2.11)* (GGA-PBE)	Ir 4b: 0.25, 0.25, 0.25
					1.63(2.39) ^a (HSE06)	As 4a: 0, 0, 0
					(2.4) ^a (experimental)	
					(3.6) ^a (experimental)	

*This work. ^aRef. 27.

method. In the case of TiIrAs compound, a direct band gap of 0.80 eV at the Γ -point is predicted by the (GGA-PBEsol) approximation. However, through the (TB-mBJ) potential approximation, TiIrAs compound has an indirect band gap of 1.22 eV at the (Γ -X) points. Consequently, these results indicate that TiIrAs has a pseudo-direct band gap. To elucidate the band structure of our compounds, the density of states (DOS) of TiIrX (X = As and Sb) compounds is calculated and displayed in Fig. 2 within the energy interval from -14 to 10 eV. The obtained (DOS) with mean of (TB-mBJ) approximation shows a sharp peak at the valence band between -11 eV for TiIrAs and -9.47 eV for TiIrSb. These peaks are originated from As-s and Sb-s states. Other sharp peaks derived from the Ti-d, Ir-d, As-p, and Sb-p states and located at -6.14 eV to -5.27 eV, and -5.8 eV to -4.8 eV for TiIrAs, and TiIrSb, respectively. The valence band maximum (VBM) and the conduction band minimum (CBM) of both compounds are composed of Ir s-d and Ti s-d hybridized states with strong contribution of d states. We can note that the main effect of (TB-mBJ) potential, with respect to (GGA-PBEsol), is to shift up selectively, differently and independently the unoccupied Ti and Ir d states especially at the (CBM), leading to an indirect band gap for TiIrAs compound and conserving the nature of the band gap of TiIrSb compound. This shifted conduction band results in a larger band gap energy, and hints at how the (TB-mBJ) method reduces the error in the band gap calculation. To explore the bonding properties of TiIrX (X = As and Sb) compounds, we have used the gradient fields of the electron density plots to analytically study the bonding type and the structural nature of these compounds using non-relativistic (DFT) approach. From the Fig. 3 it is observed that the charge densities distributions in the (110) crystallographic plane are similar for the two compounds and all Ti, Ir, As, and Sb atoms have more core electrons which give the highest charge densities in the immediate vicinity of the nuclei. We should emphasize that the charge density distribution is essentially spherical

around all the atoms. With the critical points being at the cations Ir, this indicated that the ionic bonding nature of the TiIrAs and TiIrSb compounds with Ir are more electronegative.

Elastic Properties

Gautier et al.³⁰ have calculated the phonon spectrum of TiIrX (X = As and Sb) with *LiAlSi-type* structure by using the density-functional perturbation theory (DFPT) as implemented in Quantum Espresso code, they have found that these compounds are dynamically stables. The elastic properties play an important role in the study of the structural stability and the mechanical properties of a material and can be determined from the elastic constants C_{ij} using the “stress-strain” relations.⁴² In this study the elastic constants C_{ij} , are obtained by using the IR-elastic⁴³ method as implemented in the WIEN2k code³⁵ for *LiAlSi-type* structure of TiIrX (X = As and Sb). It is well known that the elastic response of any cubic crystal is characterized by three independent elastic constants (C_{11} , C_{12} and C_{44}). These constants allow us to calculate other elastic quantities such as the bulk modulus B , the shear modulus G , Young’s modulus E , Poisson’s ratio ν , and the anisotropy factor A , using the following formula given below^{44–48}:

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (2)$$

$$G_v = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (3)$$

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

$$G = \frac{G_v + G_R}{2} \quad (5)$$

$$E = \frac{9BG}{(3B + G)} \quad (6)$$

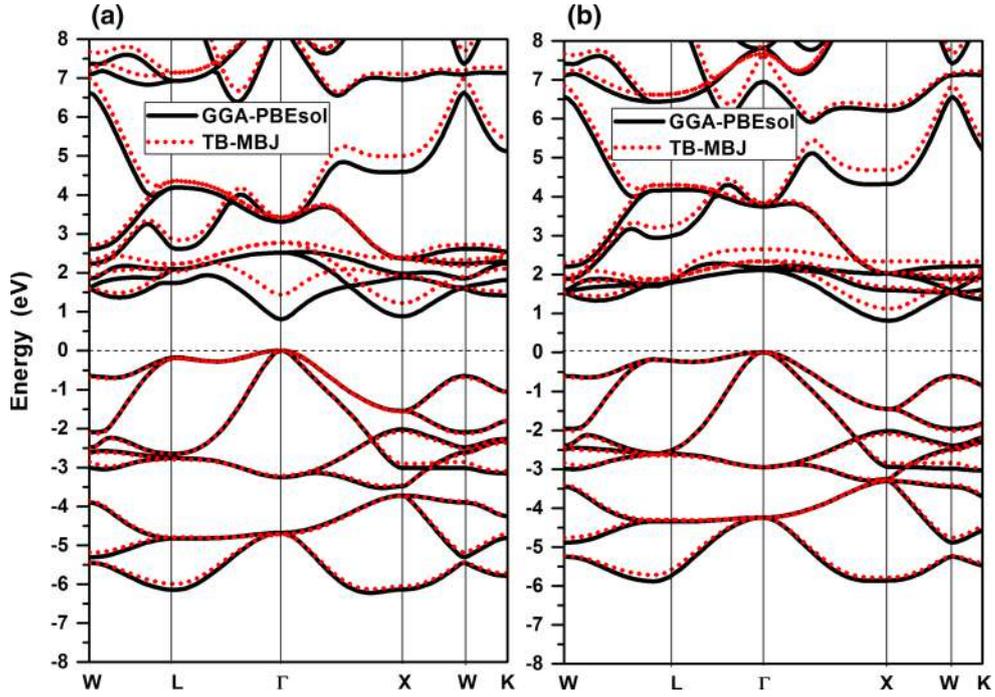


Fig. 1. Calculated band structure for (a) TiIrAs and (b) TiIrSb using PBEsol-GGA and TB-mBJ approximations.

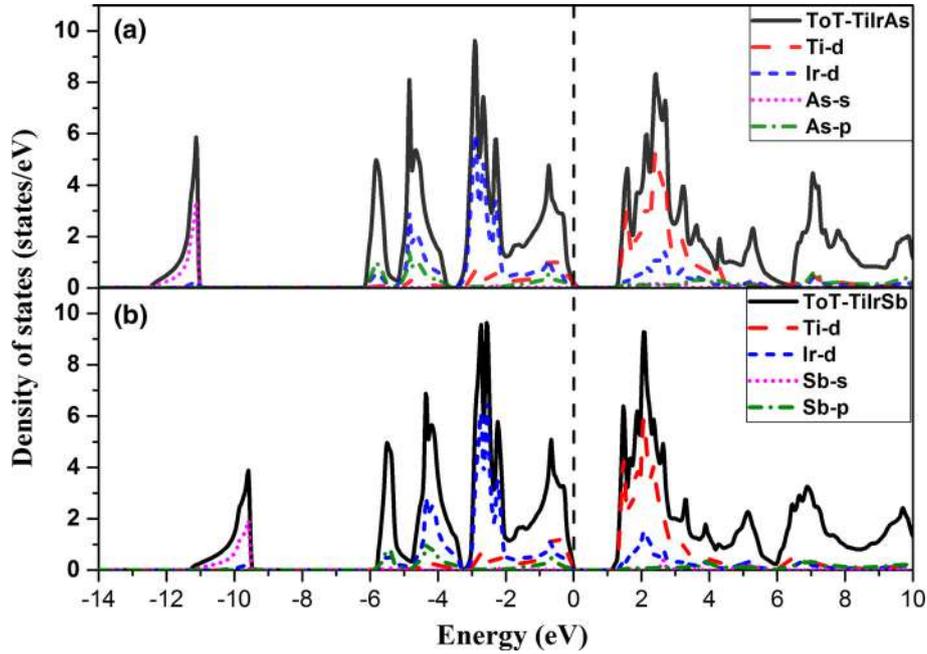


Fig. 2. The total and partial density of states within TB-mBJ approximation for (a) TiIrAs and (b) TiIrSb.

$$v = \frac{(3B - 2G)}{2(3B + G)} \quad (7)$$

$$A = \frac{2C_{44}}{(C_{11} - C_{12})} \quad (8)$$

The value of the C_{11} constant for TiIrSb compound is greater than that of TiIrAs implying that TiIrSb compound possesses more resistance for unidirectional compression compared to TiIrAs compound. For both TiIrAs and TiIrSb, we note that the C_{ij} are positive and satisfy the criteria of mechanical

Ab Initio Prediction of the Structural, Electronic, Elastic, and Thermoelectric Properties of Half-Heusler Ternary Compounds TiIrX (X = As and Sb)

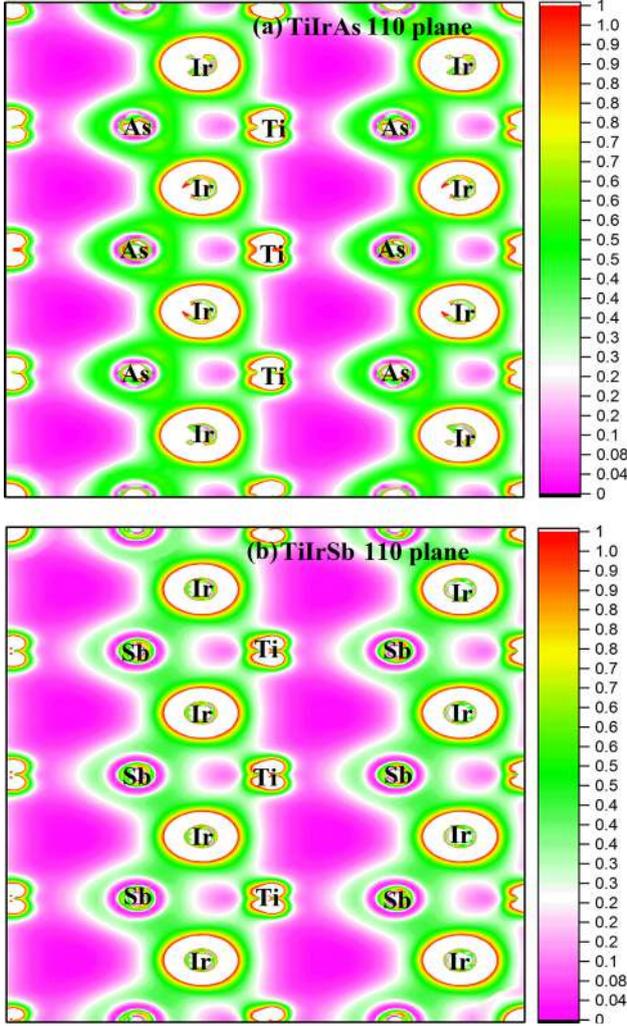


Fig. 3. Electronic charge density contour in the (110) plane (in the units of $e \text{ a.u.}^{-3}$) for TiIrAs (a), TiIrSb (b) using TB-mBJ approximations.

stability for the cubic crystals⁴⁹: $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$. The bulk modulus also satisfies the condition $C_{12} < B < C_{11}$. The Poisson's ratio ν is another interesting quantity which provides details about the characteristics of the bonding forces in solids. For central-force solid, Poisson's ratio must range between 0.25 and 0.50,⁵⁰ the calculated ν values are 0.341 for TiIrAs and 0.322 for TiIrSb showing that in both compounds the interatomic forces are central forces. The (B/G) ratio is used to determine the ductility or brittleness nature of a compound according to the Pugh's criterion.⁵¹ From Table II the values of Pugh's ratio (B/G) of TiIrAs and TiIrSb are larger than 1.75, which means that our compounds are ductile. The anisotropy factor shows the dependence of the properties of a material with respect to the direction of measurement. A value of A factor around 1 implies that the compound is isotropic, while when it is smaller or larger than 1 it gives the degree of

the elastic anisotropy. In our case, the A values are larger than unity which indicates that TiIrAs and TiIrSb compounds are elastically anisotropic materials. The Young's modulus E provides information about the stiffness of the solid, the calculated E for TiIrAs and TiIrSb are found to be 177.592 GPa and 182.641 GPa, respectively. The TiIrSb compound has a larger Young's modulus E compared to TiIrAs; this shows that TiIrSb is stiffer than TiIrAs. On the other hand, the Cauchy pressure relation $(C_{12} - C_{44})$ can be used to characterize the bonding type. In our calculation TiIrAs and TiIrSb gives the negative value of Cauchy pressure, stating a directional ionic characteristic. The elastic constants C_{ij} with the other elastic quantities are presented in Table II. There are no experimental or theoretical data for the elastic constants C_{ij} of the TiIrAs and TiIrSb compounds. Thus, we consider this study as a theoretical prediction.

Transport Properties

The transport properties of TiIrX (X = As, and Sb) compounds are calculated by the BoltzTrap code,⁴⁰ which is related to the semiclassical Boltzmann theory and rigid band approach. In this study, we calculated the thermoelectric properties of TiIrX (X = As and Sb) materials such as Seebeck coefficient, electrical conductivity, thermal conductivity, thermopower factor and figure of merit. Figures 4, 5, and 6 show the transport properties as a function of the chemical potentials (μ) in the range of -2 to 2 eV at various temperatures (T) of 300 K, 600 K, and 900 K. The simulated thermopower S versus chemical potential μ curve for TiIrAs and TiIrSb at temperatures of 300 K, 600 K, and 900 K is shown in Fig. 4c and d. The positive and larger values of S reveals that TiIrAs and TiIrSb are p -type materials, very high values are found away from the band edges towards the middle of the gap. It can be seen that the peaks of the Seebeck coefficient are obtained between -0.65 eV and 0.75 eV of the chemical potential (μ), while the Seebeck coefficient becomes zero beyond these points, this implies that TiIrX (X = As and Sb) compounds will show good thermoelectric properties between these points. The investigated compounds have a larger Seebeck coefficient at room temperature compared to that at 600 and 900 K. For p -type doping TiIrAs shows the peak value of $2030 \mu\text{V K}^{-1}$, while TiIrSb reach the maximum value of $1840 \mu\text{V K}^{-1}$. This result of TiIrAs compound is larger than ZrIrAs when Ti is replaced by Zr, whereas the maximum value of TiIrSb compound is smaller than ZrIrSb compound.²⁰ We notice that the thermopower S decreases exponentially with temperature for TiIrX (X = As and Sb) compounds. For n -type doping the highest values of S is obtained at $-2010 \mu\text{V K}^{-1}$ and $-1754 \mu\text{V K}^{-1}$ for TiIrAs and TiIrSb, respectively, which means that TiIrX (X = As and Sb) compounds

Table II. Calculated elastic constants C_{ij} (GPa), bulk modulus B (GPa), shear modulus G (GPa), Young's modulus E (GPa), Poisson's ratio ν , anisotropy factor A , and B/G ratio at Equilibrium volume for cubic LiAlSi-type structure of TiIrX (X = As, and Sb) compounds

Compound	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	E	ν	A	B/G
TiIrAs	249.382	154.591	82.844	186.188	66.215	177.592	0.341	1.747	2.811
TiIrSb	252.251	131.686	75.567	171.874	69.031	182.641	0.322	1.253	2.489

are p -type materials. The thermoelectric power factor PF is a good indicator in evaluating the performance of a thermoelectric material, PF is directly proportional to the Seebeck coefficient square times and electrical conductivity ($PF = S^2\sigma/\tau$). In Fig. 4e and f, we have illustrated the calculated power factor of TiIrX (X = As and Sb) at 300 K, 600 K, and 900 K as a function of chemical potential with respect to the relaxation time (τ). The power factor of TiIrAs and TiIrSb increases with increasing the temperature, TiIrAs shows the maximum value of power factor as compared with that of TiIrSb compound. This is due to the great value of DOS for TiIrAs. For a good efficiency of thermoelectric devices, the compound must have maximum electrical conductivity to reduce the Joule heating effect.⁵² Figure 5a and b displays the variation of the electrical conductivity divided by relaxation time (σ/τ) of TiIrAs and TiIrSb as function of the chemical potential (μ) at different temperatures 300 K, 600 K, and 900 K. For p -type and n -type regions the threshold points of TiIrX (X = As and Sb) compounds are (-0.58 and 0.61) eV for TiIrAs and (-0.52 and 0.55) eV for TiIrSb. In these regions, the electrical conductivity is zero, and beyond these points the materials exhibit good transport properties. We see that n -type region has high electrical conductivity compared to p -type region. Note that increasing the temperature has no important variation on the electrical conductivity for TiIrAs and TiIrSb materials. In solid material, the thermal conductivity is caused by electrons and lattice vibrations. A small value of thermal conductivity means better performance for the thermoelectric device. The thermal conductivity ($\kappa = \kappa_e + \kappa_L$) contains two contributions from the electronic carriers κ_e and the phonons vibrations κ_L . This conductivity is usually dominated by the lattice thermal conductivity in semiconductors, while the conduction electron is dominant in metallic compounds. Only the electronic part κ_e can be determined by mean of the BoltzTraP code.⁴⁰ The electronic thermal conductivity (κ_e/τ) for TiIrAs and TiIrSb materials as a function of chemical potential (μ) at temperatures 300 K, 600 K, and 900 K are plotted in Fig. 5c and d, respectively. For TiIrAs and TiIrSb, the thermal conductivity increases with increasing the temperatures. For both materials, the thermal conductivity remains zero at the chemical potential ranging from (-0.59 to 0.61) eV for TiIrAs and (-0.55 and 0.58)

eV for TiIrSb. In these regions, our compounds can provide high efficiency. At room temperature, we observe low thermal conductivity for TiIrAs and TiIrSb leading automatically to the maximum figure of merit. For the thermoelectric device, the efficiency of any materials can be determined by the dimensionless figure of merit ZT_e ⁵³ given by:

$$ZT_e = S^2\sigma T/\kappa_e \quad (9)$$

A figure of merit ZT_e greater than or equal to the unity gives a good thermoelectric device.^{54,55} Figure 5e and f show the ZT_e curves of TiIrAs and TiIrSb, respectively as a function of the chemical potential at temperatures of 300 K, 600 K, and 900 K. From these figures, we notice that the two materials exhibit the same behavior with ZT_e value around unity. For TiIrAs and TiIrSb the predicted upper bound for the figure of merit is about 0.99 at room temperature, which means that both compounds are good for thermoelectric devices. The ZT_e rises greatly in both n -type and p -type as chemical potential tends to zero, and the critical points are obtained between (-0.06 and 0.08) eV for TiIrAs and (-0.07 and 0.07) eV for TiIrSb, this is related to high values of Seebeck coefficient and low thermal conductivity in these regions. The ZT_e values tend toward zero beyond ± 1.5 eV of chemical potential because of the greatest increase in thermal conductivity, and the sharp decrease in electrical conductivity and Seebeck coefficient in this region. The optimal doping level at which the power factor reaches highest value is one of the main aspects in the domain of thermoelectric compounds. Figure 6 shows the variation of power factors of TiIrAs and TiIrSb as a function of carrier concentration at three constant temperatures 300 K, 600 K, and 900 K with respect to the relaxation time at various doping concentrations ranging from 10^{19} to $2.5 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ for both p - and n -type doping. The power factor of TiIrAs and TiIrSb compounds is small for carrier concentration of about 10^{19} cm^{-3} although it raises quickly in the range of 10^{20} cm^{-3} to reaches its maximum at about 10^{21} cm^{-3} . The maximum value of the power factor and the corresponding optimal doping levels for the two alloys are presented in Table III. For TiIrSb compound, it is clear that the PF of hole-doping is larger than that of electron-doping within the same temperature, this signifies that p -type is better than n -type

Ab Initio Prediction of the Structural, Electronic, Elastic, and Thermoelectric Properties of Half-Heusler Ternary Compounds TiIrX (X = As and Sb)

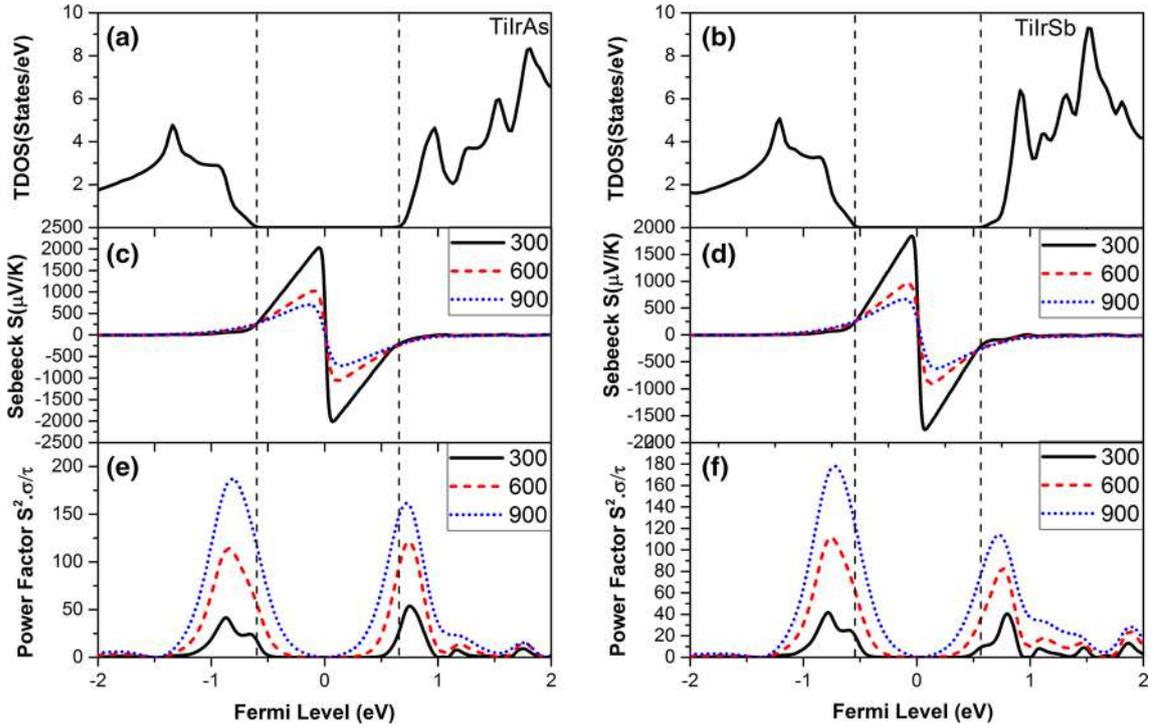


Fig. 4. Density of states ($\text{eV}^{-1} \text{u c}^{-1}$); (a, b) Seebeck coefficients ($\mu\text{V K}^{-1}$), (c, d) and power factors ($10^{14} \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2} \text{s}^{-1}$), (e, f) for TiIrAs and TiIrSb, respectively, versus Fermi levels at 300 K, 600 K, and 900 K. The Fermi level of 0 eV corresponds to the middle of the band gap.

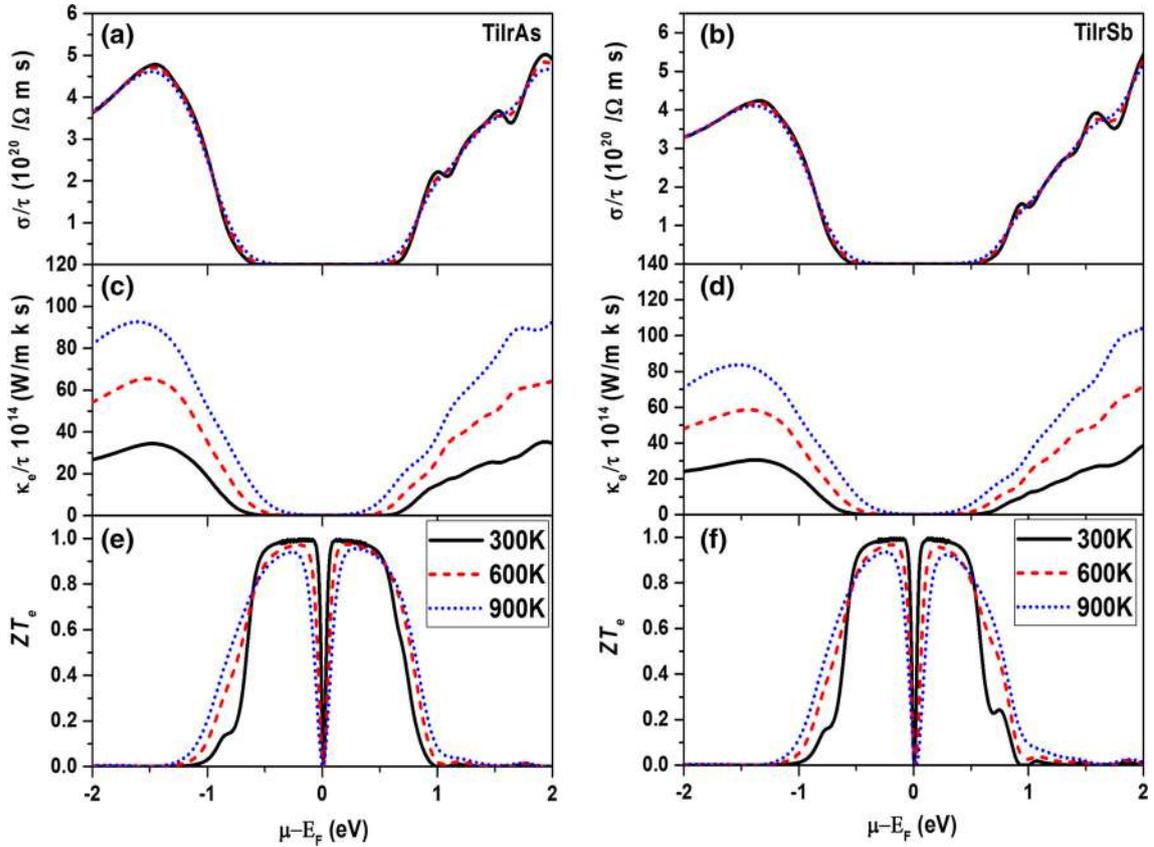


Fig. 5. Transport properties versus Fermi levels ($\mu - E_F$) eV, electrical conductivity σ/τ ($10^{20}/\Omega \text{ m s}$), (a, b) thermal conductivity κ_e ($10^{14} \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1} \text{s}^{-1}$), (c, d) and Figure of merit ZT , (e, f) for TiIrAs and TiIrSb, respectively, at temperatures 300 K, 600 K, and 900 K.

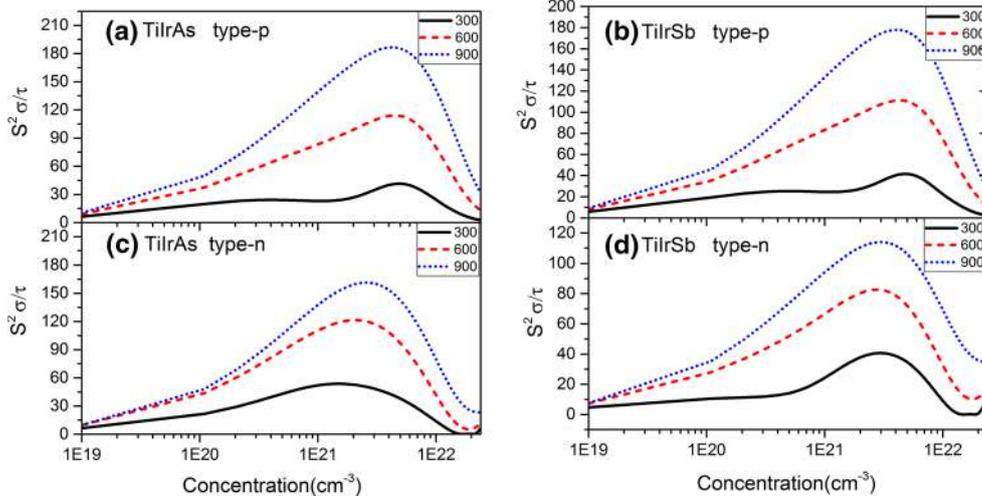


Fig. 6. The power factor ($S^2\sigma/\tau$) ($10^{14} \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2} \text{s}^{-1}$) as a function of carrier concentration (carrier/unit cell) of TiIrAs (a, c), and TiIrSb (b, d): p -type and n -type, respectively, at temperatures of 300 K, 600 K, and 900 K.

Table III. Calculated thermoelectric power factors $S^2\sigma/\tau$ ($10^{14} \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2} \text{s}^{-1}$) and corresponding optimal doping levels (carrier/unit cell) for p - and n -type doping at temperatures of 300 K, 600 K, and 900 K for TiIrAs and TiIrSb compounds

Compound	Temperature	p -type doping level	Power factor	n -type doping level	Power factor
TiIrAs	300	0.2500	41.44	0.0769	53.74
	600	0.2296	114.07	0.1074	121.40
	900	0.2144	186.55	0.1329	161.41
TiIrSb	300	0.2751	41.61	0.1721	40.62
	600	0.2465	111.19	0.1607	82.68
	900	0.2351	177.99	0.1721	113.98

doping. In TiIrAs compound, the PF is larger for n -type than for p -type at 300 K and 600 K, while at 900 K the p -type power factor is better than the n -type power factor. In addition, we notice that the power factor increases with increasing the temperature for TiIrAs and TiIrSb compounds. At room temperature, the maximum power factor for p -type is $41.44 \times 10^{14} \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2} \text{s}^{-1}$ for TiIrAs and $41.61 \times 10^{14} \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2} \text{s}^{-1}$ for TiIrSb, while for n -type it takes the value of $53.74 \times 10^{14} \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2} \text{s}^{-1}$ for TiIrAs and $40.62 \times 10^{14} \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2} \text{s}^{-1}$ for TiIrSb.

CONCLUSION

The structural, electronic, elastic, and thermoelectric properties of the half-Heusler alloys with 18-valence electron ABX family TiIrX (X = As and Sb) in the cubic structure $LiAlSi$ -type are investigated by first-principles calculations with (GGA-PBEsol) approach and improved (TB-mBJ) potential. The lattice parameters of TiIrAs and TiIrSb are in excellent agreement with the theoretical calculations, and the experimental ones for TiIrSb compound. Both compounds are semiconductors, TiIrAs

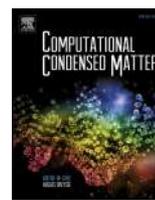
with pseudo-direct band gap, while TiIrSb has an indirect gap. The obtained result with TB-mBJ potential is better than that within (GGA-PBEsol) approach compared to other theoretical and experimental data. The elastic properties indicate that TiIrAs and TiIrSb compounds are ductile and mechanically stable, and show that TiIrSb is stiffer than the TiIrAs. The transport properties are determined by the semi-classical Boltzmann theory which predicts a large value of power factors, Seebeck coefficient, and figure of merit ZT_e . This clearly proves that TiIrAs and TiIrSb compounds are of good thermoelectric performance and can be used as candidates for electricity production. At room temperature, the p -type doping for TiIrSb provides maximum power factors, while for TiIrAs the n -type doping gives high power factors. Our theoretical results could be useful for further experimental investigations on thermoelectric applications.

REFERENCES

1. H. Ohta, K. Sugiura, and K. Koumoto, *Inorg. Chem.* 47, 8429 (2008).
2. K. Biswas, J. He, I.D. Blum, C.I. Wu, T.P. Hogan, D.N. Seidman, V.P. Dravid, and M.G. Kanatzidis, *Nature* 489, 414 (2012).

Ab Initio Prediction of the Structural, Electronic, Elastic, and Thermoelectric Properties of Half-Heusler Ternary Compounds TiIrX (X = As and Sb)

3. H.J. Goldsmid and R.W. Douglas, *Br. J. Appl. Phys.* 5, 386 (1954).
4. T.M. Tritt, *Annu. Rev. Mater. Res.* 41, 433 (2011).
5. S. Walia, R. Weber, S. Balendhran, D. Yao, J.T. Abrahamson, S. Zhuiykov, M. Bhaskaran, S. Sriram, M.S. Strano, and K. Kalantar-zadeh, *Chem. Commun.* 48, 7462 (2012).
6. H. Hohl, A.P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wlfing, and E. Bucher, *J. Phys.: Condens. Matter* 11, 1697 (1999).
7. G.S. Nolas, J. Poon, and M. Kanatzidis, *MRS Bull.* 31, 199 (2006).
8. C. Yu, T.-J. Zhu, R.-Z. Shi, Y. Zhang, X.-B. Zhao, and J. He, *Acta Mater.* 57, 2757 (2009).
9. G. Li, K. Kurosaki, Y. Ohishi, H. Muta, and S. Yamanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 52, 041804 (2013).
10. S. Populoh, M.H. Aguirre, O.C. Brunko, K. Galazka, Y. Lu, and A. Weidenkaff, *Scripta Mater.* 66, 1073 (2012).
11. G. Joshi, X. Yan, H. Wang, W. Li, G. Chen, and Z. Ren, *Adv. Energy Mater.* 1, 643 (2011).
12. C. Uher, J. Yang, S. Hu, D.T. Morelli, and G.P. Meisner, *Phys. Rev. B* 59, 8615 (1999).
13. W. Xie, A. Weidenkaff, X. Tang, Q. Zhang, J. Poon, and T.M. Tritt, *Nanomaterials* 2, 379 (2012).
14. C.G. Fu, H.H. Xie, Y.T. Liu, T.J. Zhu, J. Xie, and X.B. Zhao, *Intermetallics* 32, 39 (2013).
15. P. Qiu, J. Yang, X. Huang, X. Chen, and L. Chen, *Appl. Phys. Lett.* 96, 152105 (2010).
16. G.K.H. Madsen, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 12140 (2006).
17. G. Ding, G.Y. Gao, L. Yu, Y. Ni, and K. Yao, *J. Appl. Phys.* 119, 025105 (2016).
18. J.M. Mena, H.G. Schoberth, T. Gruhn, and H. Emmerich, *J. Alloys Compd.* 650, 728 (2015).
19. J. Yang, Z.G. Mei, L. Xi, W. Zhang, and L.D. Chen, *Proceedings of International Symposium on EcoTopia Science ISETS'07* (2007), pp. 52–57.
20. Y. Benallou, K. Amara, B. Doumi, O. Arbouche, M. Zemouli, B. Bekki, and A. Mokaddem, *J. Comput. Electron.* 016, 1 (2016).
21. G. Wang and D. Wang, *J. Alloys Compd.* 682, 375 (2016).
22. K. Manoj and B. Yadav, *J. Alloys Compd.* 622, 388 (2015).
23. G. Ding, G.Y. Gao, and K.L. Yao, *J. Appl. Phys.* 47, 385305 (2014).
24. J. Oestreich and U. Probst, *Twenty-First International Conference on Thermoelectrics Proceedings ICT'02.* (2002), pp. 135–138.
25. F. Kong, Y. Hu, H. Hou, Y. Liu, B. Wang, and L. Wang, *J. Solid State Chem.* 196, 511 (2012).
26. M. Onoue, F. Ishii, and T. Oguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 77, 054706 (2008).
27. K. Benchrif, A. Yakoubi, N. Della, O.M. Abid, H. Khachai, R. Ahmed, R. Khenata, S.B. Omran, S.K. Gupta, and G. Murttaza, *J. Electron. Mater.* 45, 3479 (2016).
28. O.M. Abid, S. Menouer, A. Yakoubi, H. Khachai, S. Bin Omran, G. Murtaza, D. Prakash, R. Khenata, and K.D. Verma, *Superlattices Microstruct.* 93, 171 (2016).
29. T. Djaafri, A. Djaafri, A. Elias, G. Murtaza, R. Khenata, R. Ahmed, S. Bin Omran, and D. Rached, *Chin. Phys. B* 23, 087103 (2014).
30. R. Gautier, X. Zhang, L. Hu, L. Yu, Y. Lin, T.O.L. Sunde, D. Chon, K.R. Poeppelmeier, and A. Zunger, *Nat. Chem.* 7, 308 (2015).
31. J. Heyd, G.E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* 118, 8207 (2003).
32. M.E. Shatsalaa, M. Magetoo, G. Manyalia, and M. Mghendib, *Energy Procedia* 93, 191 (2016).
33. W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140, 1133 (1965).
34. E. Sjöstedt, L. Nordström, and D.J. Singh, *Solid State Commun.* 114, 15 (2000).
35. P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k: an Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Vienna: Vienna University of Technology, 2001).
36. J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, *Phys. Rev. Lett.* 100, 136406 (2008).
37. F. Tran, P. Blaha, M. Betzinger, and S. Blügel, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).
38. H.J. Monkhorst and J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13, 5188 (1976).
39. J.D. Pack and H.J. Monkhorst, *Phys. Rev.* 16, 1748 (1977).
40. G.K.H. Madsen and D.J. Singh, *Phys. Commun.* 175, 67 (2006).
41. F.D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 30, 244 (1944).
42. Y. Le Page and P. Saxe, *Phys. Rev. B* 65, 104104 (2002).
43. M. Jamal, S. Jalali Asadabadi, I. Ahmad, and H.A. Rahnamaye Aliabad, *Comput. Mater. Sci.* 95, 592 (2014).
44. S.Q. Wang and H.Q. Ye, *Phys. Stat. Sol. (b)* 240, 45 (2003).
45. B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, J. Harris, and P.C. Schmidt, *Intermetallics* 11, 23 (2003).
46. A. Maachou, H. Aboura, B. Amrani, R. Khenata, S. Bin Omran, and D. Varshney, *Comput. Mater. Sci.* 50, 3123 (2011).
47. M. Hachemaoui, R. Khenata, A. Bouhemadou, A.H. Reshak, D. Rached, and F. Semari, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 13, 105 (2009).
48. A. Bouhemadou and R. Khenata, *Phys. Lett. A* 362, 476 (2007).
49. M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices* (Oxford: Oxford Clarendon Press, 1956), pp. 120–156.
50. P. Ravindran, L. Fast, P. Korzhavyi, B. Johansson, J. Wills, and O. Eriksson, *J. Appl. Phys.* 84, 4891 (1998).
51. S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45, 823 (1954).
52. H.A.R. Aliabad, M. Ghazanfari, I. Ahmad, and M.A. Saeed, *Comput. Mater. Sci.* 65, 509 (2012).
53. J.H. Lee, J. Wu, and J.C. Grossman, *Phys. Rev. Lett.* 104, 016602 (2010).
54. O. Rabin, L. Yu-Ming, and M.S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* 79, 81 (2001).
55. T. Takeuchi, *Mater. Trans.* 50, 2359 (2009).



First-principles investigation of structural, mechanical, electronic, and thermoelectric properties of Half-Heusler compounds RuVX (X=As, P, and Sb)

S. Chibani ^{a,*}, O. Arbouche ^b, M. Zemouli ^c, Y. Benallou ^a, K. Amara ^c, N. Chami ^d,
M. Ameri ^b, M. El Keurti ^c

^a Technology Laboratory of Communication, University of Saïda Dr. Tahar Moulay, 20000, Saida, Algeria

^b Laboratory Physico-Chemistry of Advanced Materials, Djillali Liabes University of Sidi Bel-Abbes, 22000, Sidi Bel-Abbes, Algeria

^c Laboratory of Physico-Chemical Studies, University of Saïda Dr. Tahar Moulay, 20000, Saida, Algeria

^d Department of Electronics, Faculty of Technology, University of Saïda Dr. Tahar Moulay, 20000, Saida, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 March 2018

Received in revised form

16 May 2018

Accepted 2 June 2018

Keywords:

Structural

Mechanical

Electronic

Transport

Half-Heusler compound

Figure of merit ZT

ABSTRACT

The structural, mechanical, electronic, and transport properties of RuVX (As, P, and Sb) Half-Heusler compounds are studied. The density functional theory (DFT) based on full-potential linearized augmented plane wave FP-LAPW method as integrated in the Wien2k code was used. The structural properties and mechanical parameters are carried out by mean of the generalized gradient approximation (GGA-PBEsol). The computed lattice parameters are in good accordance with the experimental data and other theoretical reports. In Addition, the elastic constants and the related elastic moduli indicate that RuVX (As, P, and Sb) compounds are ductile and mechanically stable in the cubic phase. The modified Becke–Johnson potential (TB-mBJ) was applied to enhance the calculation of the electronic properties. It is found that the RuVX (As, P, and Sb) compounds are semiconductors with an indirect band-gap. GGA + U calculations are performed to investigate the relationship between band gap and Hubbard potential. Studies of thermoelectric properties were performed by the Boltzmann transport equations as incorporated in BoltzTraP code. At room temperature, the obtained values of the figure of merit (ZT) for RuVAs, RuVP, and RuVSb compounds are around unity, which confirm that all compounds have good transport efficiency and can be utilized for electricity production and thermoelectric devices.

© 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

Contents

1. Introduction	00
2. Computational method	00
3. Results and discussion	00
3.1. Structural stability and mechanical properties	00
3.2. Electronic properties	00
3.3. Transport properties	00
4. Conclusion	00
References	00

1. Introduction

In the current era of redundant utilization of natural resources, and the tremendous challenge in thermoelectric power generators,

* Corresponding author.

E-mail address: chibanisaid102@gmail.com (S. Chibani).

there is an excessive demand of alternative energy resources. In fact, one of the main solutions of the energy problem is to find greatly performance thermoelectric (TE) materials, which can convert heat into electricity and inversely. The performance of the compound used in thermoelectric devices is mostly described by a parameter called the figure of merit [1], which can expressed as $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$, where (S) is the Seebeck coefficient, (σ) the electrical conductivity, (T) the temperature, and (κ) is the thermal conductivity. To be a good TE material, it must have a high power factor $S^2 \sigma$, as well as a low thermal conductivity κ [2–4]. This last consists of electronic carriers κ_e and lattice component κ_L . Presently, the Half-Heusler (HH) materials drew the attention of scientific researchers, because of their high mechanical stability [5,6] and the great value of ZT. Thus, several theoretical [7–18] and experimental [19–22] works were devoted to the study of the transport properties of these materials. The 18 valence electrons Half-Heusler materials are Slater-Pauling semiconductors [23] that exhibit great Seebeck coefficient and low value of their band gap. For this, they are considered as hopeful candidates for thermoelectric applications [24–26]. Recently, Ma et al. [27] have presented the structural stability, magnetic, and electronic properties of 378 new HH compounds. Among them, 27 Half-Heusler materials are found to be 18 valence electrons semiconductors. Evers et al. [28] synthesized the RuVSb compound and determined its lattice constant. On the other hand, the transport properties in Half-Heusler compound RuVSb are examined by both Fang et al. [29] and Xing et al. [30]. Recently, Shi et al. [31] calculated the band gaps of RuVX ($X = \text{As, P and Sb}$) compounds using the HSE06 functional. The aim of this study is to investigate the structural, mechanical, electronic and thermoelectric properties of a family of the most promising materials for the thermoelectric use Half Heusler RuVX ($X = \text{As, P and Sb}$) compounds using the first-principles calculations as implemented in the WIEN2k code and the Boltzmann transport theory with the constant relaxation time and rigid band approximation as implemented in the BoltzTrap code. To study the mechanical stability of RuVX ($X = \text{As, P and Sb}$) compounds, the elastic constants C_{ij} are computed. The electronic properties show that RuVAs, RuVP, and RuVSb compounds are semiconductors with a very narrow gap; therefore, the three compounds are good TE materials. The transport properties of RuVX ($X = \text{As, P and Sb}$) compounds are determined as a function of the chemical potential (μ) and carrier concentration at different temperatures. The paper is classified as follows: in section 2, computational details are discussed; in section 3, the results of RuVX ($X = \text{As, P and Sb}$) are described, and eventually, the last section gives the conclusion.

2. Computational method

All Prediction specified here for RuVX ($X = \text{As, P, and Sb}$) compounds were performed with mean of the full potential linear augmented plane wave (FP-LAPW) [32] implemented in the WIEN2K code [33]. For RuVAs, RuVP, and RuVSb compounds, the investigations of structural and elastic properties were calculated using the generalized gradient potential developed by Perdew–Burke–Ernzerhoffor solid energy optimization (GGA-PBEsol) [34]. It is well known that often (GGA-PBEsol) approximation underestimates the band gap value. To overcome these shortcomings in the electronic properties, the recent Tran and Blaha-modified Becke–Johnson potential (TB–mBJ) [35] was utilized. The value of the valence wave function inside the spheres is extended to $l_{\max} = 10$. The $R_{\text{MT}} \times K_{\max}$ is chosen to be 7 and set to 10^{-5} Ry for the convergence criterion of the total energy. The Muffin-tin radii (R_{MT}) of RuVAs are taken to be 2.27 for Ru and 2.16 for V and As. For RuVP (R_{MT}) are chosen to be 2.22 for Ru, 2.11 for V, and 1.89 for P, whereas

for RuVSb (R_{MT}) are set to 2.31 for Ru, 2.25 for V, and 2.31 for Sb. The integration of the first Brillouin Zone [36,37] for the structural, electronic, and elastic properties were carried out using the $(14 \times 14 \times 14)$ k-mesh. In order to analyze the transport efficiency versus the chemical potential and carrier concentration, the BoltzTraP code [38] was used with a very dense grid of $(43 \times 43 \times 43)$ k-points.

3. Results and discussion

3.1. Structural stability and mechanical properties

The Half-Heusler alloys RuVX ($X = \text{As, P, and Sb}$) crystallize in the cubic structure with a space group 216: $F-43m$. The structural properties of RuVAs, RuVP, and RuVSb compounds at equilibrium were calculated by optimizing the total energy with respect to the volume and fitted according to the Murnaghan's equation of state, [39]. Our results of structural parameters beside other theoretical and experimental data are displayed in Table 1. The obtained lattice constants are 5.731, 5.597, and 5.980 Å for RuVX ($X = \text{As, P, and Sb}$) respectively. The calculated lattice parameters of our compounds are in excellent accordance with the experimental report [28], and previous theoretical results [27,31]. The computed bulk modulus B_0 and its pressure derivative B'_0 are 201.718 GPa and 4.70 for RuVAs, 227.497 GPa and 4.18 for RuVP, and 181.104 GPa and 5.11 for RuVSb. In the absence of experimental and other theoretical data, these results are therefore predictions.

In order to investigate the structural stability and the mechanical properties of a material, the elastic properties are calculated by using the IRelast [40] method as implemented in the WIEN2K code [33]. A cubic crystal is described by three elastic constants (C_{11} , C_{12} , and C_{44}). These constants permit us to obtain other elastic constants such as the shear modulus G , the bulk modulus B , Young's modulus E , Poisson's ratio ν and the anisotropy factor A employing the following formulas [41–45]:

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (1)$$

$$G_v = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (2)$$

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

$$G = \frac{G_v + G_R}{2} \quad (4)$$

$$E = \frac{9BG}{(3B + G)} \quad (5)$$

$$\nu = \frac{(3B - 2G)}{2(3B + G)} \quad (6)$$

$$A = \frac{2C_{44}}{(C_{11} - C_{12})} \quad (7)$$

It is observed that the C_{ij} constants for RuVX ($X = \text{As, P, Sb}$) compounds are positive and verify the mechanical stability criteria for cubic crystals [46] $C_{11} - C_{12} > 0$, $C_{11} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} + 2C_{12} > 0$. Moreover, the bulk modulus satisfies the inequality $C_{12} < B < C_{11}$. The RuVP material exhibits more resistance for unidirectional compression compared with RuVAs and RuVSb compounds; this is due to the greater value of C_{11} for RuVP.

Table 1

The optimized lattice constants, bulk moduli and their first derivatives and band gap (E_g) in the cubic structure with a space group 216: F-43 m of RuVX (X = As, P, and Sb) compounds.

Material	a ₀	a _{exp}	B	B'	Band gap E _g ^{dir} (eV)	Wyckoff positions
RuVAs	5.731 [*]	–	201.718 [*]	4.70 [*]	0.59 [*] (TB-mbj-GGA)	Ru: 0.25, 0.25, 0.25 V: 0.5, 0.5, 0.5 As: 0, 0, 0
	5.76 ^a				0.09 [*] (GGA-PBEsol)	
	5.80 ^d				0.24 ^a (GGA-PBE)	
					0.19 ^d (GGA-PBE)	
RuVP	5.597 [*]	–	227.497 [*]	4.18 [*]	1.25 ^d (HSE06)	Ru: 0.25, 0.25, 0.25 V: 0.5, 0.5, 0.5 P: 0, 0, 0
	5.62 ^a				0.49 [*] (TB-mbj-GGA)	
	5.65 ^d				0.05 [*] (GGA-PBEsol)	
					0.19 ^a (GGA-PBE)	
					0.12 ^d (GGA-PBE)	
					1.19 ^d (HSE06)	
RuVSb	5.980 [*]	6.065 ^b	181.104 [*]	5.11 [*]	0.57 [*] (TB-mbj-GGA)	Ru: 0.25, 0.25, 0.25 V: 0.5, 0.5, 0.5 Sb: 0, 0, 0
	6.02 ^a				0.14 [*] (GGA-PBEsol)	
	6.05 ^d				0.20 ^a (GGA-PBE)	
					0.19 ^c (GGA-PBE)	
					0.22 ^d (GGA-PBE)	
					1.25 ^d (HSE06)	

^{*} This work.

^a Ref. [27].

^b Ref. [28].

^c Ref. [29].

^d Ref. [31].

The bonding forces in solids are described by the Poisson's ratio ν , if ν ranges between 0.25 and 0.50 [47], the interatomic force in a material is central. The obtained ν values are 0.373, 0.360, and 0.354 for RuVAs, RuVP, and RuVSb respectively confirming that the interatomic forces in all compounds are central. In accordance with the Pugh's criterion [48], the (B/G) ratio permits us to evaluate the brittleness or ductility nature of a material. It is clear that the Pugh's ratio values of our compounds are higher than 1.75 which signifies that RuVX (X = As, P, and Sb) compounds are ductile. The anisotropy factor (A) is another important elastic quantity, which shows the direction of measurement in a material. For a totally isotropic compound the A factor is about unity, while the deviation of unity gives the degree of elastic anisotropy. In our instance, the obtained A factor of RuVSb compound is close to unity, this implies that the system is greatly isotropic, whereas in the other two materials RuVAs and RuVP a major deviation from unity is observed, indicating an important degree of elastic anisotropy. The Young's modulus (E) supplies details about the stiffness of a solid, the calculated E increases as one goes from RuVAs to RuVP compounds, this shows that covalent nature and stiffness of our compounds rise.

Although the considered materials in the present work are cubic, the found values of the anisotropy factor indicate that the three compounds RuVX (X = As, P, Sb) are anisotropic, it is then necessary to study the elastic properties along different directions. Equation (8) gives the directional variation of Young's modulus in the spherical coordinates for a cubic structure [49]:

$$\frac{1}{E} = S_{11} - 2(S_{11} - S_{12} - 0.5 S_{44}) (l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_1^2 l_3^2) \quad (8)$$

where S_{ij} are the elastic compliance constants, and l_1 , l_2 and l_3 are the directional cosines with respect to the x, y and z axes, respectively.

Fig. 1 (a)–(b)–(c) illustrates the 3D closed surface of the Young's modulus of the RuVX (X = As, P, Sb) system. The shape of the Young's modulus surfaces shows the anisotropic character for RuVAs and RuVP compounds. While RuVSb compound shows an almost spherical shape, and thus presenting the smallest anisotropy of Young's modulus as compared with those of RuVAs and RuVP compounds. This confirms the results found by mean of the Anisotropy factor A .

For more details of the anisotropic properties, the Young's modulus of RuVX (X = As, P, Sb) compounds on the (001) and (110) planes are calculated and depicted in Fig. 2(a)–(b). For the three compounds, the Young's modulus on the (110) plane exhibits more anisotropy than the (001) plane. On the plane (001), the Young's modulus of RuVSb compound is almost isotropic as compared with those of both RuVAs and RuVP. On the plane (110), RuVP has the greatest Young's modulus anisotropy among all the studied compounds. This is in accordance with the above results found by mean of the anisotropy factor and the 3D representation.

The calculated bulk modulus and shear modulus for RuVSb compound are in good agreement with the theoretical report, [29]. The calculated C_{ij} with other elastic constants are displayed in Table 2. Except the bulk modulus and shear modulus for RuVSb compound, there are no previous experimental data or theoretical reports in the literature for elastic quantities. Consequently, we take into consideration this work as a theoretical prediction.

3.2. Electronic properties

To study and introduce the application of our compounds for the electronic devices, we calculated the band structures of RuVX (X = As, P, and Sb) along the high symmetry directions in the Brillouin zone. Fig. 3 shows the calculated band structure using (TB-mBJ) method. From the figure, it is observed that the valence band maximum for our compounds lies at the L -point, whereas the conduction band minimum lies at the X -point, which indicate that RuVX (As, P, and Sb) materials are semiconductor with an indirect band gap. The obtained band gaps of both GGA-PBEsol and TB-mBJ methods and other previous data are listed in Table 1. The calculated band gaps through the (GGA-PBEsol) method are 0.09, 0.05, and 0.14 for RuVAs, RuVP, and RuVSb compounds respectively. However, using the (TB-mBJ) approximation the band gap values are 0.59, 0.49, and 0.57 for RuVAs, RuVP, and RuVSb compounds respectively. It is clearly seen that the band gaps calculations using the (GGA-PBEsol) approach are in good accordance with the previous theoretical data [27,31] obtained by (GGA-PBE) method. For a better comparison between these results and the previous ones, we hoped to have experimental results because mostly the calculation of the band gap with TB-mbj gives satisfactory results compared to the experiment.

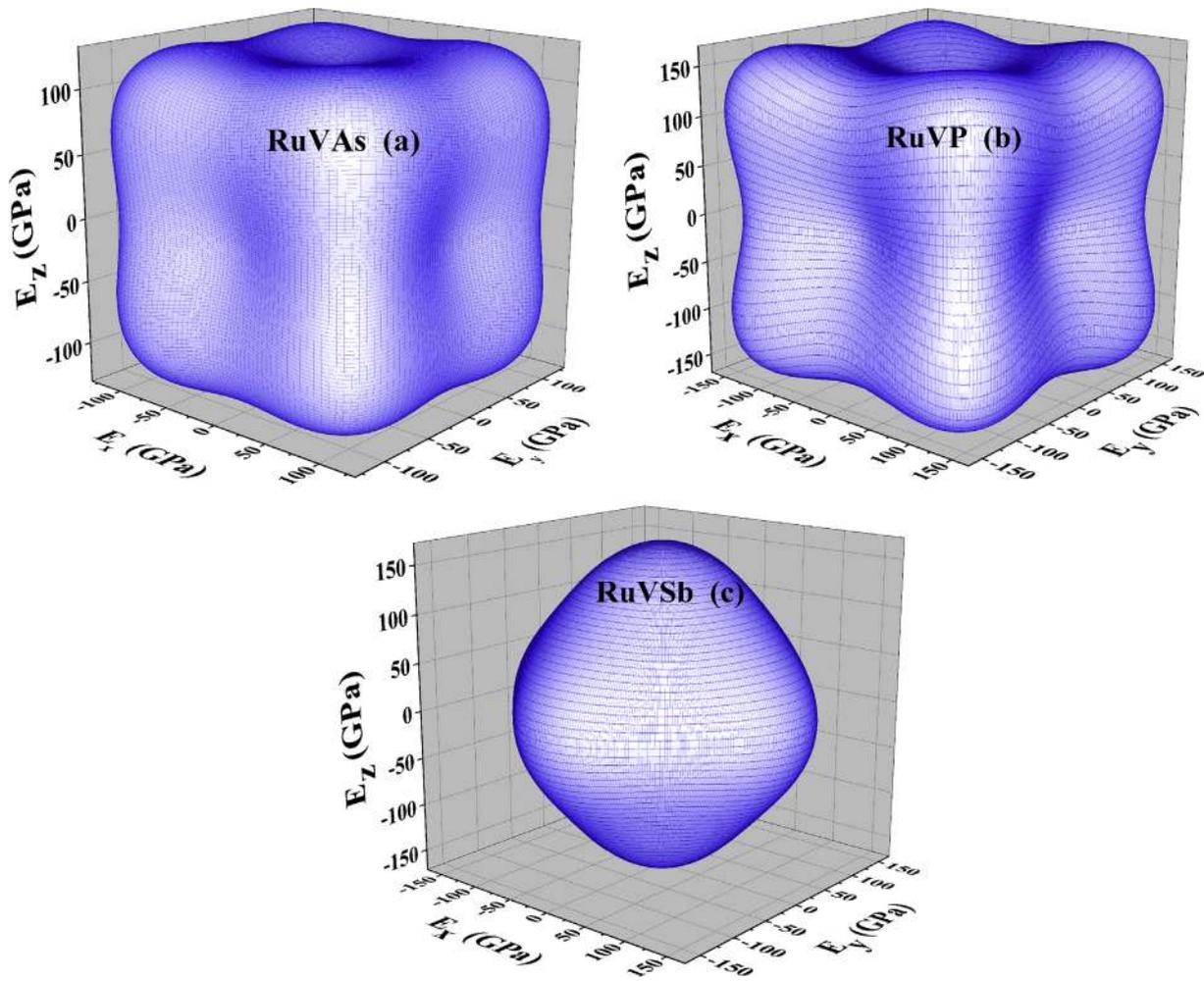


Fig. 1. Contour plots of the Young's modulus for (a) RuVAs, (b) RuVP, and (c) RuVSb compounds in 3D space.

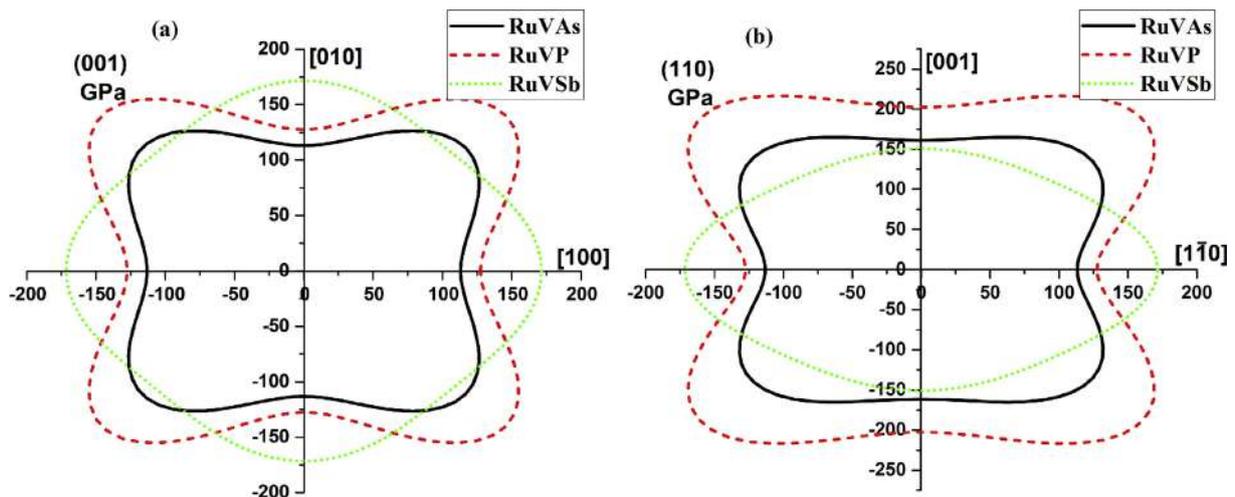


Fig. 2. Planar projections of the Young's modulus of the RuVX (X = As, P, and Sb) compounds on the (a) (001) and (b) (110) crystallographic planes.

In order to explain the band structure of our alloys, the density of states (DOS) for RuVX (X = As, P, and Sb) materials is computed and displayed in Fig. 3 (a)-(b)-(c), respectively, within the energy interval from -6 to 6 eV. As the RuVAs, RuVP, and RuVSb

compounds have 18 valence electrons, the strong d-d hybridization among Ru and V sites produces the totally occupied bonding states, aside from the antibonding completely unoccupied states. In the Half-Heusler compounds, this phenomenon creates a

Table 2

Calculated elastic constants C_{ij} (GPa), bulk modulus B (GPa), shear modulus G (GPa), Young's modulus E (GPa), Poisson's ratio ν , anisotropy factor A and B/G ratio at Equilibrium volume for cubic RuVX ($X = \text{As, P, and Sb}$) compounds.

Material	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	E	ν	A	B/G
RuVAs	256.273	175.828	69.886	202.643	55.993	153.812	0.373	1.73	3.61
RuVP	290.265	199.658	95.557	229.861	70.821	192.675	0.360	2.11	3.24
RuVSb	263.552	135.416	53.128	178.128	57.263	155.162	0.354	0.82	3.11

^cRef. [29].

semiconductor band gap. From Fig. 3, we observe a much larger rise of the density of states in the valence band of the RuVSb compound as compared with RuVAs and RuVP compounds. It can be seen that the valence band consists of two regions separated by a pseudo gap due to the interaction between V-d and X-p states. It is observed that the valence band maximum (VBM) and the conduction band minimum (CBM) for all compounds are formed from Ru-d and V-d interaction, this makes a hybridization gap (the Slater-Pauling gap).

As strong correlations exist between the d orbitals of Ru and V atoms, GGA + U calculations are carried out to investigate the relationship between band gap and Hubbard potential. Fig. 4 shows the variation of the band gap (E_g) versus the potential Hubbard (U) for RuVX ($X = \text{As, P, and Sb}$) compounds. Note that the Hubbard potential is varied for Ru and V, according to the strong correlations

between the d orbitals of these atoms. We observe that the band gap is proportional to Hubbard potential. Furthermore, the three representative curves for RuVX ($X = \text{As, P, and Sb}$) compounds are almost similar with an insignificant difference due to the band gap value relating to each compound. We remark also a linear trend of the band gap going from $U = 1$ to $U = 4$ eV for our compounds, beyond this value, the curves stabilized and became constant. Note that the value of $U = 3.5$ eV gives a band gap previously obtained by the TB-mbj approximation for the three compounds.

To understand the underlying physics of this behavior of band gap and elucidate which atom Hubbard variation is responsible for the trend of the curves of RuVX ($X = \text{As, P, and Sb}$) compounds given in the previous figures, we have studied the variation of the band gap energy as a function of potential Hubbard (U) for each atom Ru and V separately. To achieve this, we choose RuVSb as example to

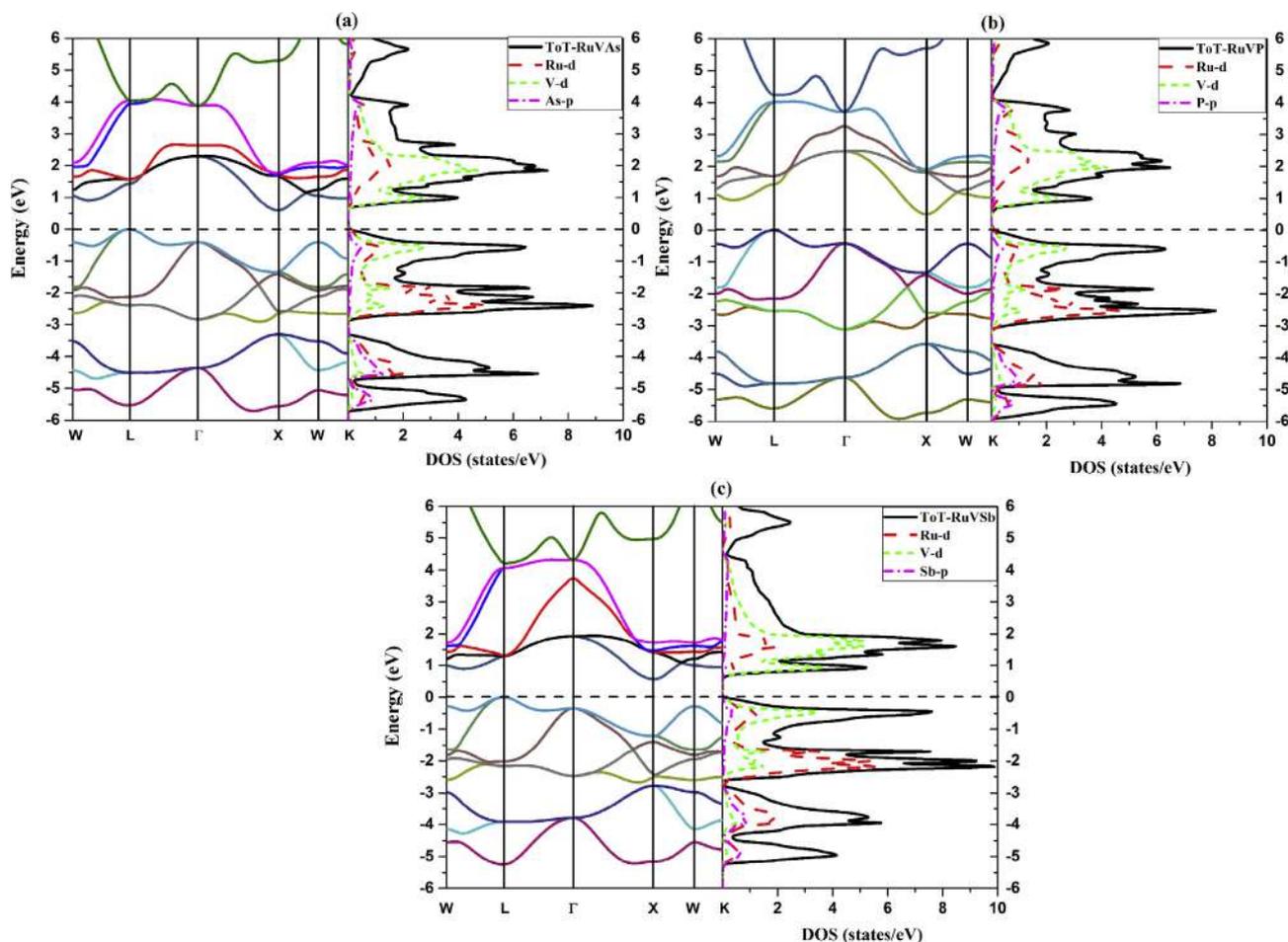


Fig. 3. Calculated band structure and DOS of (a) RuVAs, (b) RuVP, and (c) RuVSb, respectively, using TB-mBJ approximations. The valence band maximum (VBM) is taken to the energy zero.

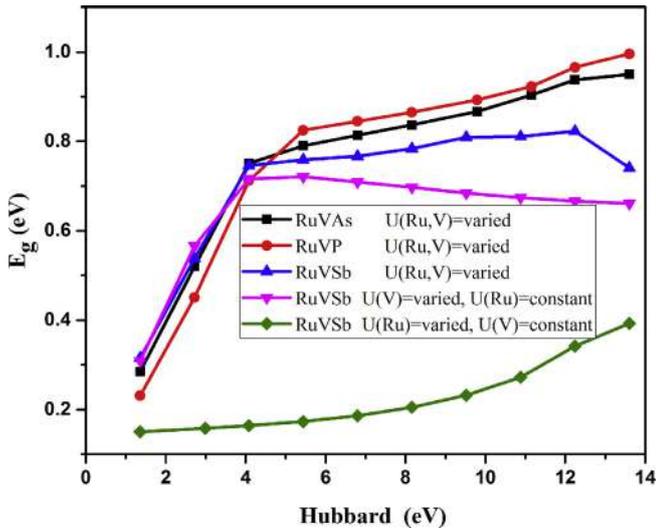


Fig. 4. Optimized band gap energy (E_g) versus U-Hubbard correlation of RuVX ($X = \text{As, P, and Sb}$) compounds.

perform this test. The results are plotted in Fig. 4 which show that the variation of the band gap as a function of the Hubbard potential of RuVSb by varying (U) of V atom is similar to those of the representative curves of the three compounds corresponding to the variation (U) of Ru and V atoms simultaneously. Whereas, by varying (U) of Ru atom, the related curve is clearly different to those of RuVX ($X = \text{As, P, and Sb}$). As a consequence, the trend of the (E_g) versus (U) curve is essentially due to the variation of the potential (U) of V atom in the studied compounds.

3.3. Transport properties

We computed the transport properties such as Seebeck coefficient, thermopower factor, electrical conductivity, thermal conductivity, and figure of merit using the semiclassical Boltzmann theory and rigid band approach as incorporated in the boltzTraP code [38]. Fig. 5 illustrates the variation of Seebeck coefficient and

thermopower factor of RuVX ($X = \text{As, P, and Sb}$) compounds as a function of the chemical potentials (μ) at different temperatures 300, 600, and 900 K. The thermopower or Seebeck coefficient S is one of the major parameters based on the electronic properties of the compounds. It is observed that the Seebeck coefficient have a larger value at room temperature as compared with those at 600 and 900 K. The highest values of S for the p -type regions are 1030, 881.81, and 1020 $\mu\text{V/K}$ for RuVX ($X = \text{As, P, and Sb}$) compounds, respectively, while for the n -type doping the maximum values of S are acquired at 962.88, 775.52, and 930 $\mu\text{V/K}$ for RuVAs, RuVP, and RuVSb respectively. Note that, except the RuVP the Seebeck coefficient of our compounds has higher value for p -type regions than the n -type regions.

The power factor PF is an important quantity in analyzing the efficiency of TE material, PF is equal to the thermopower square times and electrical conductivity ($PF = S^2\sigma/\tau$). For the RuVAs, RuVP, and RuVSb compounds, the PF increases with increasing the temperature. At room temperature, the RuVSb has the maximum power factor compared to those of RuVAs and RuVP compounds, this is due to their large value of DOS.

To reduce the Joule heating effect [50] the material should have the maximum electrical conductivity. Fig. 6 illustrates the calculated electrical conductivity divided by relaxation time (σ/τ) of RuVAs, RuVP, and RuVSb at different temperatures 300, 600 and 900 K as a function of the chemical potential (μ). The threshold points of RuVX ($X = \text{As, P and Sb}$) compounds for p -type and n -type regions are $(-0.32 \text{ and } 0.37) \text{ eV}$ for RuVAs, $(-0.32 \text{ and } 0.32) \text{ eV}$ for RuVP, and $(-0.30 \text{ and } 0.36) \text{ eV}$ for RuVSb. Beyond these points, the electrical conductivity exhibit better transport properties, although in these regions the value of σ/τ is zero. For our materials, we observe that raising the temperature has no significant change on the electrical conductivity. The thermal conductivity κ is produced by both electron (κ_e) and lattice (κ_L) thermal conductivities. The BoltzTraP code [38] can determine just the electronic part κ_e . For better performance of TE device, it must have a small value of thermal conductivity. The electronic thermal conductivity (κ_e/τ) for RuVX ($X = \text{As, P and Sb}$) materials are presented in Fig. 6(a)-(b)-(c), respectively, as a function of chemical potential (μ). For RuVAs, RuVP, and RuVSb, the (κ_e/τ) rises with increasing the temperatures. The thermal conductivity for RuVX ($X = \text{As, P and Sb}$) compounds

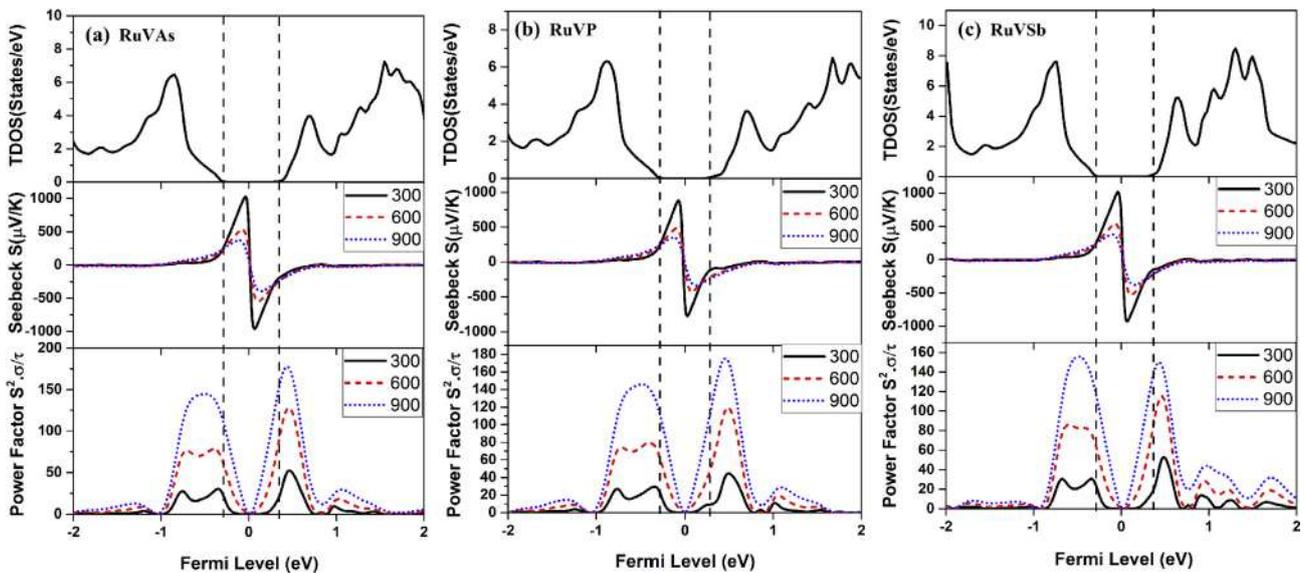


Fig. 5. Density of states ($\text{eV}^{-1} \text{u c}^{-1}$), Seebeck coefficients ($\mu\text{V K}^{-1}$), and power factors ($10^{14} \text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2} \text{s}^{-1}$) of (a) RuVAs, (b) RuVP, and (c) RuVSb, respectively, versus Fermi levels at 300, 600 and 900 K. The Fermi level of 0 eV corresponds to the middle of the band gap.

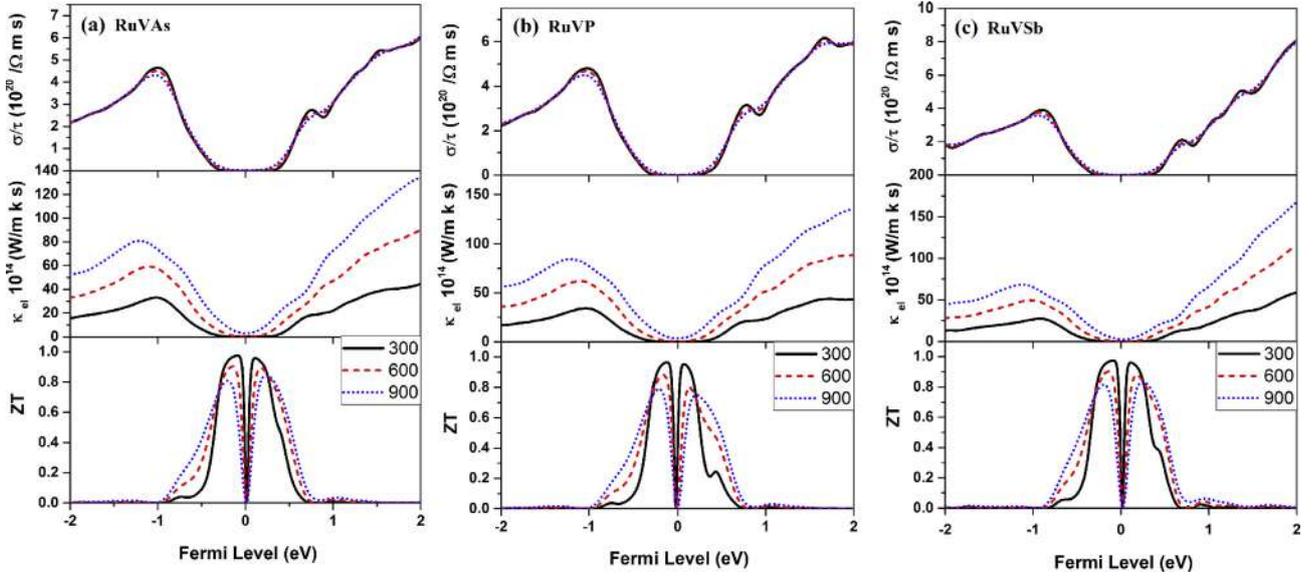


Fig. 6. Transport properties versus Fermi levels, electrical conductivity σ/τ ($10^{20}/\Omega \text{ m s}$), thermal conductivity κ_e 10^{14} (W/m k s), and Figure of merit ZT of (a) RuVAs, (b) RuVP, and (c) RuVSb, respectively, at temperatures 300, 600, and 900 K.

attains zero at the chemical potential ranging from $(-0.29$ to $0.33)$ eV for RuVAs, $(-0.29$ to $0.30)$ eV for RuVP, and $(-0.28$ and $0.34)$ eV for RuVSb. Our compounds can supply great performance in these regions. For the TE device, the performance of any alloys can be described by the dimensionless figure of merit [51] which is characterized by ZT and given by:

$$ZT_e = S^2 \sigma \cdot T / K_e \quad (9)$$

A figure of merit around or larger than unity denotes a good transport material [52,53]. Fig. 6 (a)-(b)-(c) display the ZT curve of RuVAs, RuVP, and RuVSb, respectively at temperatures of 300, 600 and 900 K as a function of (μ) . We remark that the ZT curve of RuVX ($X = \text{As, P and Sb}$) compounds exhibit the same comportment with ZT value about unity. At room temperature, the figure of merit of RuVAs, RuVP, and RuVSb is around 0.99, which signifies that our compounds are good candidates for TE devices. As chemical potential reaches to zero, the ZT increases greatly in both p -type and n -type, and the threshold points are achieved between $(-0.07$ and $0.08)$ eV for RuVAs, $(-0.09$ and $0.04)$ eV for RuVP, and $(-0.07$ and $0.09)$ eV for RuVSb, this fact is related to the small thermal conductivity and the great values of Seebeck coefficient in these regions. The thermopower S of RuVX ($X = \text{As, P and Sb}$) compounds as a function of carrier concentration ranging from 10^{20} to $2.5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ for both p - and n -type doping, and at three constant temperatures are plotted in Fig. 7 (a)-(b)-(c), respectively. It was observed that the absolute values of Seebeck coefficient decrease with carrier concentration for RuVAs, RuVP, and RuVSb compounds. The absolute values of S of RuVAs and RuVSb materials are greater than those of RuVP at the same temperature for both p -type and n -type doping. Fig. 8 (a)-(b)-(c) display the variation of power factor of RuVAs, RuVP, and RuVSb, respectively, at various doping concentrations and different temperatures. The lowest value of the power factor of our compounds is found at carrier concentration around 10^{20} cm^{-3} while it increases and attains its maximum value at 10^{21} cm^{-3} . From the figures, we remark that the PF for our compounds rises with rising the temperature. The calculated power factor of RuVX ($X = \text{As, P, and Sb}$) compounds and the corresponding optimal doping levels are listed in Table 3. It is clear that the $S^2 \sigma / \tau$ of n -type (electron

doping) is greater than of that of p -type (hole doping) for RuVAs and RuVP within the same temperature, which indicates that the n -type is better than the p -type doping. In the case of RuVSb material, the power factor at 300 and 600 K, is larger for n -type

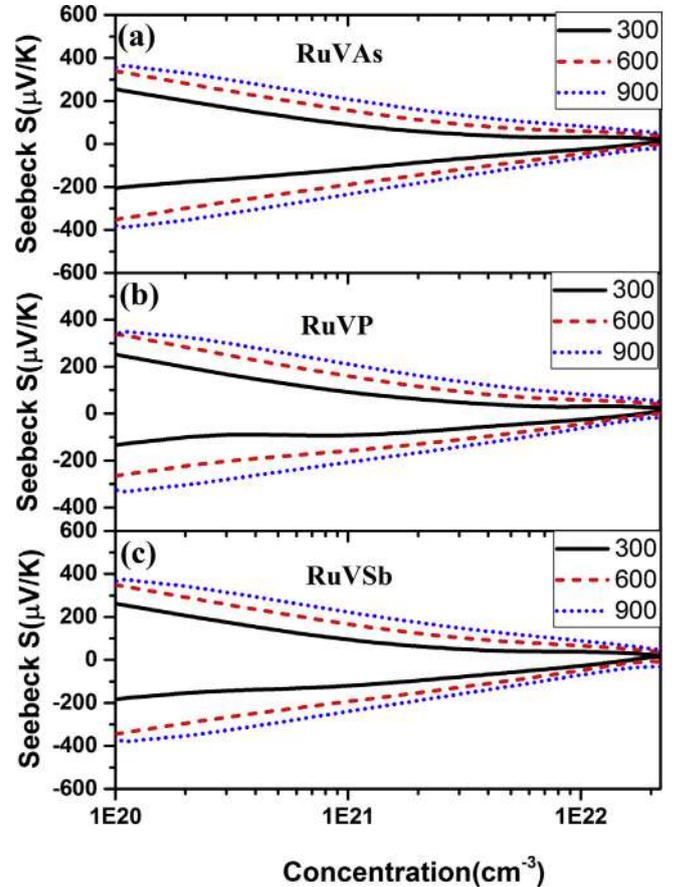


Fig. 7. Seebeck coefficients ($\mu\text{V K}^{-1}$) of (a) RuVAs, (b) RuVP, and (c) RuVSb as a function of carrier concentration (carrier/unit. cell.) at temperatures of 300, 600, and 900 K.

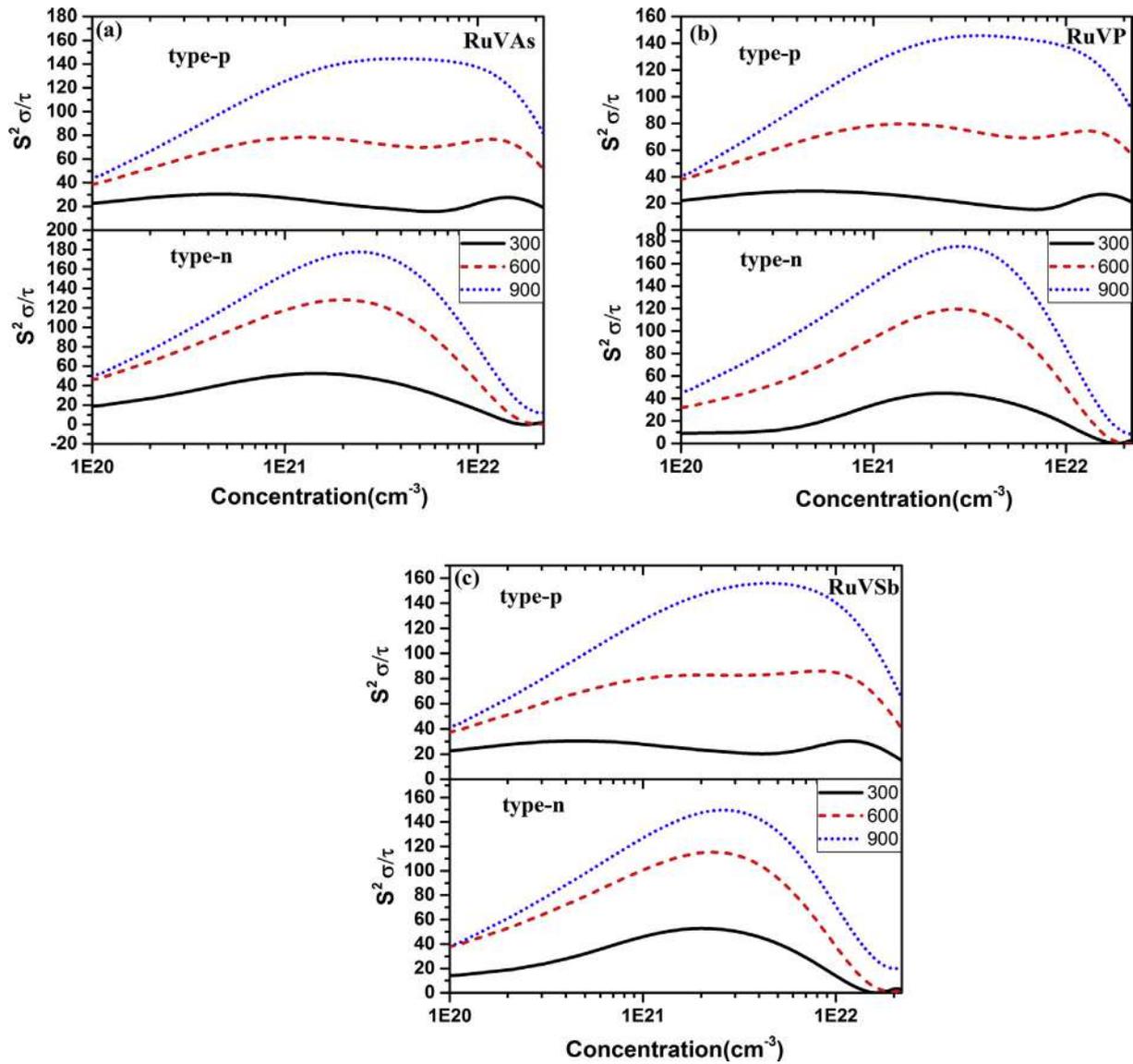


Fig. 8. The power factor ($S^2\sigma/\tau$) ($10^{14} \text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2} \text{s}^{-1}$) as a function of carrier concentration (carrier/unit. cell.) of (a) RuVAs, (b) RuVP, and (c) RuVSb: p-type and n-type, respectively, at temperatures of 300, 600, and 900 K.

Table 3
Calculated thermoelectric power factors $S^2\sigma/\tau$ ($10^{14} \mu\text{W cm}^{-1} \text{K}^{-2} \text{s}^{-1}$) and corresponding optimal doping levels (carrier/unit. cell.) for p- and n-type doping at temperatures of 300, 600, and 900 K of RuVX (X = As, P, and Sb) compounds.

Compound	Temperature	p-type doping level	Power factor	n-type doping level	Power factor
RuVAs	300	0.0192	30.41	0.0663	52.461
	600	0.0569	78.272	0.0945	128.36
	900	0.1793	144.58	0.1134	177.55
RuVP	300	0.0223	29.288	0.0267	44.768
	600	0.0618	79.613	0.0442	199.52
	900	0.1539	145.76	0.0486	175.47
RuVSb	300	0.0272	30.495	0.1074	52.774
	600	0.4335	85.966	0.1235	115.22
	900	0.2411	155.84	0.1395	149.73

than for *p*-type doping, whereas at 900 K the *p*-type power factor is better than the *n*-type one. The maximum power factor at room temperature for *n*-type doping is $52.461 \cdot 10^{14}$, $44.768 \cdot 10^{14}$, and $52.774 \cdot 10^{14} \mu\text{Wcm}^{-1} \text{K}^{-2} \text{s}^{-1}$ for RuVAs, RuVP, and RuVSb

respectively, while for *p*-type it attains the value of $30.41 \cdot 10^{14}$, $29.288 \cdot 10^{14}$, and $30.495 \cdot 10^{14} \mu\text{Wcm}^{-1} \text{K}^{-2} \text{s}^{-1}$ for RuVAs, RuVP, and RuVSb respectively.

4. Conclusion

Using the first-principles calculations and Boltzmann transport theory with (GGA-PBESol) approximation and improved (TB-mBJ) potential, we studied the structural, electronic, mechanical, and transport properties of 18-valence electrons Half-Heusler compounds RuVX (X = As, P, and Sb). The obtained lattice constants of RuVAs, RuVP, and RuVSb are in good agreement with the previous calculations. Electronic properties indicate that RuVX (X = As, P, and Sb) compounds are narrow-gap semiconductors with an indirect band gap of 0.897, 0.897, and 0.673 eV, respectively. The elastic properties denote that RuVAs, RuVP, and RuVSb materials are ductile and mechanically stable, and show that the interatomic forces of all compounds are central forces. The transport properties are computed utilizing the semi-classical Boltzmann theory. At room temperature, the obtained values of (ZT) for RuVX (X = As, P, and Sb) compounds are about unity, which demonstrate that our materials are good candidates for transport devices. The absolute values S of RuVAs and RuVSb compounds are greater than RuVP at the same temperature for both p -type and n -type doping. The maximum value of power factor for RuVAs, RuVP, and RuVSb alloys is obtained at 10^{21} cm^{-3} . This paper can be utilized as a prediction for future investigation on thermoelectric applications.

References

- [1] F.J. DiSalvo, Thermoelectric cooling and power generation, *Science* 285 (1999) 703–706.
- [2] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D. Morelli, G. Meisner, Transport properties of pure and doped MnNiSn (M = Zr, Hf), *Phys. Rev. B* 59 (1999) 8615.
- [3] W. Xie, A. Weidenkaff, X. Tang, Q. Zhang, J. Poon, T.M. Tritt, Recent advances in nanostructured thermoelectric half-Heusler compounds, *Nanomaterials* 2 (2012) 379–412.
- [4] S. Chen, Z. Ren, Recent progress of half-Heusler for moderate temperature thermoelectric applications, *Mater. Today* 16 (2013) 387–395.
- [5] D. y. Jung, K. Kurosaki, C. e. Kim, H. Muta, S. Yamanaka, Thermal expansion and melting temperature of the half-Heusler compounds: MnNiSn (M = Ti, Zr, Hf), *J. Alloy. Comp.* 489 (2010) 328–331.
- [6] L. Chen, S. Gao, X. Zeng, A. Mehdi-zadehDehkordi, T. Tritt, S. Poon, Uncovering high thermoelectric figure of merit in (Hf, Zr) NiSn half-Heusler alloys, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) 041902.
- [7] K. Kaur, S. Dhiman, R. Kumar, Emergence of thermoelectricity in Half Heusler topological semimetals with strain, *Phys. Lett. A* 381 (2017) 339–343.
- [8] H. Joshi, D. Rai, K. Verma, K. Bhamu, R. Thapa, Thermoelectric properties of tetragonal half-Heusler compounds, TiXSn (X = Ge, Si): a probe from Density Functional Theory (DFT), *J. Alloy. Comp.* 726 (2017) 1155–1160.
- [9] G.K. Madsen, Automated search for new thermoelectric materials: the case of LiZnSb , *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 12140–12146.
- [10] Y. Benallou, K. Amara, B. Doumi, O. Arbouche, M. Zemouli, B. Bekki, A. Mokaddem, Structural stability, electronic structure, and novel transport properties with high thermoelectric performances of ZrIrX (X = As, Bi, and Sb), *J. Comput. Electron.* 16 (2017) 1–11.
- [11] S. Chibani, O. Arbouche, M. Zemouli, K. Amara, Y. Benallou, Y. Azzaz, B. Belgoumène, A. Bentayeb, M. Ameri, Ab initio prediction of the structural, electronic, elastic, and thermoelectric properties of half-Heusler ternary compounds TlIrX (X = as and Sb), *J. Electron. Mater.* 47 (2018) 196–204.
- [12] K. Kaur, J. Kaur, Exploration of thermoelectricity in ScRhTe and ZrPtPb Half Heusler compounds: a first principle study, *J. Alloy. Comp.* 715 (2017) 297–303.
- [13] F. Kong, Y. Hu, H. Hou, Y. Liu, B. Wang, L. Wang, Thermoelectric and thermodynamic properties of half-Heusler alloy YPdSb from first principles calculations, *J. Solid State Chem.* 196 (2012) 511–517.
- [14] K. Bencherif, A. Yakoubi, N. Della, O.M. Abid, H. Khachai, R. Ahmed, R. Khenata, S.B. Omran, S. Gupta, G. Murtaza, First principles investigation of the elastic, optoelectronic and thermal properties of XRuSb (X = V, Nb, Ta) semi-Heusler compounds using the mBJ exchange potential, *J. Electron. Mater.* 45 (2016) 3479–3490.
- [15] K. Kaur, D. Rai, R. Thapa, S. Srivastava, Structural, electronic, mechanical, and thermoelectric properties of a novel half Heusler compound HfPtPb , *J. Appl. Phys.* 122 (2017) 045110.
- [16] S. Chibani, O. Arbouche, K. Amara, M. Zemouli, Y. Benallou, Y. Azzaz, B. Belgoumène, M. Elkourti, M. Ameri, A computational study of the optoelectronic and thermoelectric properties of HfIrX (X = As, Sb and Bi) in the cubic LiAlSi -type structure, *J. Comput. Electron.* 16 (2017) 765–775.
- [17] J. Kangsabani, A. Alam, Bismuth based half-Heusler alloys with giant thermoelectric figures of merit, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 6131–6139.
- [18] G. Wang, D. Wang, Electronic structure and thermoelectric properties of Pb-based half-Heusler compounds: ABPb (A = Hf, Zr; B = Ni, Pd), *J. Alloy. Comp.* 682 (2016) 375–380.
- [19] L. Chen, Y. Liu, J. He, T.M. Tritt, S.J. Poon, High thermoelectric figure of merit by resonant dopant in half-Heusler alloys, *AIP Adv.* 7 (2017), 065208.
- [20] G. Li, K. Kurosaki, Y. Ohishi, H. Muta, S. Yamanaka, High temperature thermoelectric properties of half-Heusler compound PtYsbn , *Jpn. J. Appl. Phys.* 52 (2013), 041804.
- [21] G. Joshi, X. Yan, H. Wang, W. Liu, G. Chen, Z. Ren, Enhancement in thermoelectric figure-of-merit of an N-Type half-Heusler compound by the nano-composite approach, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 643–647.
- [22] W. Xie, A. Weidenkaff, X. Tang, Q. Zhang, J. Poon, T.M. Tritt, Recent advances in nanostructured thermoelectric half-Heusler compounds, *Nanomaterials* 2 (2012) 379–412.
- [23] I. Galanakis, P. Mavropoulos, P.H. Dederichs, Electronic structure and Slater–Pauling behaviour in half-metallic Heusler alloys calculated from first principles, *J. Phys. D Appl. Phys.* 39 (2006) 765.
- [24] M. Schwall, B. Balke, Niobium substitution in Zr 0.5 Hf 0.5 NiSn based Heusler compounds for high power factors, *Appl. Phys. Lett.* 98 (2011), 042106.
- [25] S. Chen, Z. Ren, Recent progress of half-Heusler for moderate temperature thermoelectric applications, *Mater. Today* 16 (2013) 387–395.
- [26] J. Yang, H. Li, T. Wu, W. Zhang, L. Chen, J. Yang, Evaluation of half-Heusler compounds as thermoelectric materials based on the calculated electrical transport properties, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 2880–2888.
- [27] J. Ma, V.I. Hegde, K. Munira, Y. Xie, S. Keshavarz, D.T. Mildebrath, C. Wolverton, A.W. Ghosh, W. Butler, Computational investigation of half-Heusler compounds for spintronics applications, *Phys. Rev. B* 95 (2017), 024411.
- [28] C. Evers, C.B. Evers, C.G. Richter, K. Hartjes, W. Jeitschko, *J. Alloy. Comp.* 252 (1997) 93.
- [29] T. Fang, S. Zheng, T. Zhou, L. Yan, P. Zhang, Computational prediction of high thermoelectric performance in p-type half-Heusler compounds with low band effective mass, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 4411–4417.
- [30] G. Xing, J. Sun, Y. Li, X. Fan, W. Zheng, D.J. Singh, Electronic fitness function for screening semiconductors as thermoelectric materials, *Phys. Rev. Materials* 1 (2017), 065405.
- [31] F. Shi, M. Si, J. Xie, K. Mi, C. Xiao, Q. Luo, Hybrid density functional study of bandgaps for 27 new proposed half-Heusler semiconductors, *J. Appl. Phys.* 122 (2017), 215701.
- [32] E. Sjöstedt, L. Nordström, D. Singh, An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method, *Solid State Commun.* 114 (2000) 15–20.
- [33] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbital Programme for Calculating crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria, 2001.
- [34] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008), 136406.
- [35] F. Tran, P. Blaha, Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009), 226401.
- [36] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.
- [37] J.D. Pack, H.J. Monkhorst, "Special points for Brillouin-zone integrations"—a reply, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 1748.
- [38] G.K. Madsen, D.J. Singh, BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities, *Phys. Commun.* 175(200) 67–71.
- [39] F. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 30 (1944) 244–247.
- [40] M. Jamal, S.J. Asadabadi, I. Ahmad, H.R. Aliabad, Elastic constants of cubic crystals, *Comput. Mater. Sci.* 95 (2014) 592–599.
- [41] S. Wang, H. Ye, First-principles study on elastic properties and phase stability of III–V compounds, *Phys. Status Solidi* 240 (2003) 45–54.
- [42] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, J. Harris, P. Schmidt, Ab-initio calculation of the elastic constants and thermal expansion coefficients of Laves phases, *Intermetallics* 11 (2003) 23–32.
- [43] A. Maachou, H. Aboura, B. Amrani, R. Khenata, S.B. Omran, D. Varshney, Structural stabilities, elastic and thermodynamic properties of Scandium Chalcogenides via first-principles calculations, *Comput. Mater. Sci.* 50 (2011) 3123–3130.
- [44] M. Hachemaoui, R. Khenata, A. Bouhemadou, A.H. Reshak, D. Rached, F. Semari, FP-APW+ lo study of the elastic, electronic and optical properties of the filled skutterudites $\text{CeFe}_4\text{As}_{12}$ and $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 13 (2009) 105–111.
- [45] A. Bouhemadou, R. Khenata, Ab initio study of structural phase stability and elastic properties of ScSb and YSb under pressure effect, *Phys. Lett. A* 362 (2007) 476–479.
- [46] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon, Oxford, 1956.
- [47] P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyi, B. Johansson, J. Wills, O. Eriksson, Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: application to TiSi_2 , *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 4891–4904.
- [48] S. Pugh, *The London, Edinburgh, and Dublin philosophical magazine and journal of science: series 7*, *Philos. Mag* 45 (1954) 823–843.
- [49] A. Bouhemadou, D. Allali, S. Bin-Omran, E. Muhammad Abud Al Safi, R. Khenata, Y. Al-Douri, Elastic and thermodynamic properties of the SiB_2O_4 (B = Mg, Zn and Cd) cubic spinels: an ab initio FP-LAPW study, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 38 (2015) 192–202.
- [50] H.R. Aliabad, M. Ghazanfari, I. Ahmad, M. Saeed, Ab initio calculations of

- structural, optical and thermoelectric properties for CoSb₃ and ACo₄Sb₁₂ (A= La, Tl and Y) compounds, *Comput. Mater. Sci.* 65 (2012) 509–519.
- [51] J.-H. Lee, J. Wu, J.C. Grossman, Enhancing the thermoelectric power factor with highly mismatched isoelectronic doping, *Phys. Rev. Lett.* 104 (2010), 016602.
- [52] Y.-M. Lin, S. Cronin, O. Rabin, J.Y. Ying, M. Dresselhaus, Transport properties of Bi_{1-x}Sb_x alloy nanowires synthesized by pressure injection, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 677–679.
- [53] T. Takeuchi, Conditions of electronic structure to obtain large dimensionless figure of merit for developing practical thermoelectric materials, *Mater. Trans.* 50 (2009) 2359–2365.