

Université Mohamed Boudiaf - M'sila

FACULTÉ DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



Numéro de série :.....

Numéro d'inscription : D.PHM/3C/01/17

Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT 3ème cycle:

Filière : Physique

Spécialité : Physique des Matériaux

THEME

Contribution à l'étude des propriétés structurales et de transport électronique des matériaux thermoélectriques.

Présenté Par

MILI Ilyas

Soutenu le : 20/07/2023

Devant le jury composé de:

Maireche Abdelmadjid	Professeur	Univ. de M'sila	Président
Latelli H'mida	Professeur	Univ. de M'sila	Rapporteur
Charifi Zoulikha	Professeur	Univ. de M'sila	Co-Rapporteur
Boussendel Abdelmadjid	Professeur	Univ. de M'sila	Examineur
Bennecer Badis	Professeur	Univ. Guelma	Examineur
Baaziz Hakim	Professeur	Univ. de M'sila	invité

إهداء

❖ الى والدتي الكريمة نظير تضحياتها

❖ الى والدي الكريم وكل أفراد أسرتي

❖ الى كل من ساهم في تكويني في مساري الدراسي

Remerciements

Tout d'abord, j'exprime ma gratitude envers Dieu, le Tout-Puissant, pour m'avoir octroyé le privilège et l'opportunité d'entreprendre des études. Sous la bénédiction de mes parents, j'ai été guidé sur le chemin de la connaissance, de la lumière et de la science, ce qui m'a permis d'accomplir cette thèse.

*Cette thèse est le résultat de plus de cinq années de travail acharné. Je voudrais profiter de cette occasion pour remercier toutes les personnes qui m'ont aidé à rendre cette thèse possible. Aucun de ces travaux n'aurait été possible sans les conseils et l'orientation de mon encadreur, le professeur **Latelli H'mida**, que j'ai eu le grand plaisir de travailler avec lui au cours des cinq dernières années, je voudrais le remercier aussi pour son grand effort pour expliquer les choses de manière claire et simple.*

*Je voudrais remercier le professeur **Charifi Zoulikha** pour sa grande contribution. En me donnant l'opportunité de rejoindre son groupe de recherche, pour sa patience et ses grands efforts, ces critiques constructives et ses savoirs scientifiques qui m'ont été très précieuses. Je tiens également à vous remercier pour vos encouragements et votre soutien.*

*Je voudrais également remercier le professeur **Baaziz Hakim** pour son aide en matière de ressources informatiques et pour son soutien et ses encouragements pendant mon parcours de recherche.*

*J'aimerais exprimer ma reconnaissance spéciale envers le **Dr. Ghellab Torkia** pour le temps et l'attention qu'elle a consacrés à ce travail. Sa gentillesse exceptionnelle et son soutien constant m'ont permis d'acquérir une connaissance approfondie de la méthode *ab initio* et de mener ce projet dans la bonne direction.*

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers tous les membres du laboratoire de physique et chimie des matériaux de l'université de M'sila.

*Je tiens à remercier chaleureusement le Professeur **Maireche Abdelmadjid** de l'université de M'sila d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse. Je suis également reconnaissant envers le Professeur **Bennecer Badis** de l'université de Guelma et le Professeur **Boussendel Abdelmadjid** de l'université de M'sila d'avoir accepté d'évaluer et d'examiner ce travail.*

Mes remerciements vont également à tous les professeurs du département de physique.

Abstract

Based on the electronic structure, the physical properties of Zintl alloys $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$ and $Ca_{1-x}Eu_xZn_2Sb_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) are studied. We perform ab-initio calculations within the WIEN2K code, which is based on the density functional theory (DFT). The calculations of the transport coefficients such as electrical conductivity, electronic thermal conductivity and Seebeck coefficient were carried out using the BoltzTrap code based on the semi-classical Boltzmann transport theory. The lattice thermal conductivity treated as independent thermoelectric parameter following the Slack's equation, with the help of Gibbs program to determine the Debye temperature, Grüneisen parameter...

The transport properties can be significantly changed by varying the composition x . The increasing of x composition leads the compound to be more metallic behavior and the reducing of x decrease the carrier concentration, and make the material more semiconducting. The thermal and electrical conductivity is found to be significantly increased with increasing the Yb or Eu doping as a result of a shortening of electron's lifetime. For the two alloys $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$ and $Ca_{1-x}Eu_xZn_2Sb_2$, when $0 < x < 1$, the lattice thermal conductivity k_l take low values compared to the case of $x = 1$ and $x = 0$ due to the disorder that obtain "phonon-glass" properties. With the increase of temperature, the values of k_l decrease until it gets close to 0 at very high temperatures ($k_l < 1 \text{ w/m.K}$), and the obtained results are in good agreement with the available experimental data. It is found that a more compact structure lead to a small band gap or semi-metal with high electrical and thermal conductivity due to the high carrier concentration, this confirms that why $YbZn_2Sb_2$ ($n = 1.25 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ at $T = 300 \text{ K}$) has a low figure of merit ZT . In other hand a narrow-gap (0.46 eV for $CaZn_2Sb_2$), provide a balance between a high Seebeck coefficient and low electronic thermal conductivity, in addition to the slight increase in the carrier concentration (holes) when the temperature increases ($n = 3.87 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ at 600 K) make the material have good performance for thermoelectric applications.

Finally, we developed a formula to estimate the carrier relaxation time $\tau(T)$ from the values of the Seebeck coefficient at different temperatures. The relaxation time τ is mainly studied in order to understand the behaviour of the electrical conductivity and the electronic thermal conductivity of material with temperature. The method can be implemented in metals and semiconductors and provides results in agreement with the experimental ones, especially in poor metals and heavily doped semiconductors.

Key words; DFT; Zintl phases; Slack equation; BoltzTrap code; carrier concentration; thermoelectric materials; Figure of Merit; Seebeck coefficient; carrier relaxation time.

Résumé

Basées sur la structure électronique, les propriétés physiques des alliages Zintl $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$ et $Ca_{1-x}Eu_xZn_2Sb_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) sont étudiées. Nous effectuons des calculs ab-initio dans le code Wien2K, qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les calculs des coefficients de transport tels que la conductivité électrique, la conductivité thermique électronique et le coefficient Seebeck ont été effectués à l'aide du code BoltzTraP basé sur la théorie de transport semi-classique de Boltzmann. La conductivité thermique du réseau est traitée comme un paramètre thermoélectrique indépendant suivant l'équation de Slack, avec l'aide du programme de Gibbs pour déterminer la température de Debye, le paramètre de Grüneisen...

Les propriétés de transport peuvent être modifiées de manière significative en variant la composition x . L'augmentation de la composition x conduit le composé à avoir un comportement plus métallique et la réduction de x diminue la concentration des porteurs, et rend le matériau plus semiconducteur. La conductivité thermique électrique augmente de manière significative avec l'augmentation du dopage Yb ou Eu en raison d'un raccourcissement du temps de relaxation des électrons. Pour les deux alliages $Ca_{1-x}Eu_xZn_2Sb_2$ et $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$, lorsque $0 < x < 1$, la conductivité thermique du réseau k_l prend des valeurs faibles par rapport au cas de $x = 1$ et $x = 0$ en raison du désordre qui permet d'obtenir des propriétés de "phonon-verre". Avec l'augmentation de la température, les valeurs de k_l diminuent, jusqu'à se rapprocher de 0, à des températures très élevées ($k_l < 1 \text{ w/m.K}$), et les résultats obtenus sont en bon accord avec les données expérimentales disponibles. On constate qu'une structure plus compacte conduit à une petite bande interdite ou semi-métal avec une conductivité électrique et thermique élevée en raison de la grande concentration des porteurs, cela confirme pourquoi $YbZn_2Sb_2$ ($n = 1.25 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ à $T = 300 \text{ K}$) a une faible figure de mérite ZT . D'autre part, un gap étroit (0.46 eV pour $CaZn_2Sb_2$), assure un équilibre entre un coefficient Seebeck élevé et une faible conductivité thermique électronique, en plus de la faible augmentation de la concentration de porteurs (trous) avec la température ($n = 3.87 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ à 600 K) rendent le matériau performant pour les applications thermoélectriques. On constate qu'une structure plus compacte conduit à une petite bande interdite ou semi-métal avec une conductivité électrique et thermique élevée en raison de la forte concentration en porteurs, cela confirme que pourquoi $YbZn_2Sb_2$ ($n = 1.25 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ à $T = 300 \text{ K}$) a un faible figure de mérite ZT . D'autre part, un gap étroit

(0.46 eV pour CaZn_2Sb_2), assure un équilibre entre un coefficient Seebeck élevé et une faible conductivité thermique électronique, en plus de la faible augmentation de la concentration de porteurs (trous) avec la température ($n = 3.87 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ à 600K) rendent le matériau performant pour les applications thermoélectriques.

Finalement, nous avons développé une formule pour estimer le temps de relaxation des porteurs $\tau(T)$ à partir de la mesure du coefficient de Seebeck à différentes températures. Le temps de relaxation τ est principalement étudié afin de comprendre le comportement de la conductivité électrique et de la conductivité thermique électronique d'un matériau avec la température. La méthode peut être appliquée pour les métaux et les semiconducteurs et fournit des résultats en accord avec les résultats expérimentaux, en particulier pour les métaux pauvres (faiblement dopés) et les semiconducteurs fortement dopés.

Mots clés : DFT; les phases de Zintl; Equation de Slack; le code de BoltzTrap; concentration des porteurs; matériaux thermoélectriques; figure de mérite; coefficient de Seebeck; temps de relaxation.

ملخص

بناءً على التركيب الإلكتروني، تمت دراسة الخصائص الفيزيائية لسبائك $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$ Zintl و $Ca_{1-x}Eu_xZn_2Sb_2$ أجرينا حسابات ab-initio ضمن برنامج WIEN2K والذي يعتمد على نظرية دالية الكثافة (DFT). تم إجراء حسابات معاملات النقل مثل الناقلية الكهربائية و الناقلية الحرارية الإلكترونية ومعامل Seebeck باستخدام كود BoltzTrap بناءً على نظرية النقل ليولتزمان. تم التعامل مع الناقلية الحرارية للشبكة كمعامل حراري مستقل يتبع معادلة Slack ، بمساعدة برنامج Gibbs وذلك لتحديد درجة حرارة Debye ، ومعامل ... Grüneisen

يمكن تغيير خصائص النقل بشكل كبير عن طريق تغيير التركيز x . تؤدي زيادة x إلى أن يكون سلوك المركب كالمعادن ويؤدي تقليل x إلى تقليل تركيز حاملات الشحن، وبالتالي يجعل المادة تميل أكثر لأنصاف النواقل. تم التوصل على أن الناقلية الحرارية والكهربائية تزداد بشكل كبير مع زيادة التطعيم بذرات Yb أو Eu نتيجة لتقصير زمن استرخاء الإلكترونات. بالنسبة للسبائك $Ca_{1-x}Eu_xZn_2Sb_2$ و $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$ ، عندما تكون $0 < x < 1$ ، تأخذ الناقلية الحرارية الشبكية kl قيمًا منخفضة مقارنة بحالة $x = 0$ و $x = 1$ بسبب الاضطراب الذي يكسبها خصائص "phonon-glass". مع زيادة درجة الحرارة تنخفض قيم kl حتى تقترب من الصفر عند درجات حرارة عالية جدًا ($kl < 1 \text{ w / m.K}$) ، والنتائج التي تم الحصول عليها متوافقة جيدًا مع البيانات التجريبية المتاحة.

لقد وجدنا أن التركيبات البلورية الأكثر ترصا لها فجوة نطاق صغيرة أو تكون عبارة عن أشباه معادن ذات ناقلية كهربائية وحرارية عالية بسبب التركيز العالي لحاملات الشحن، وهذا يبين لماذا المركب $YbZn_2Sb_2$ ذو التركيز $n = 1.25 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ عند درجة حرارة $T = 300 \text{ K}$ لديه معامل جدارة ZT ضعيف.

من ناحية أخرى، توفر الفجوة الضيقة ($E_g = 0.46 \text{ eV}$ لـ $CaZn_2Sb_2$) توازنًا بين معامل Seebeck العالي و الناقلية الحرارية الإلكترونية المنخفضة ، بالإضافة إلى الزيادة الطفيفة في تركيز الناقل (الثقوب) عندما تزداد درجة الحرارة ($n = 3.87 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ عند $T = 600 \text{ K}$) تجعل المواد تتمتع بأداء جيد للتطبيقات الكهروحرارية.

أخيرًا، قمنا بتطوير معادلة لتقدير زمن استرخاء حامل الشحنة $\tau(T)$ من قيم معامل Seebeck عند درجات حرارة مختلفة. يتم دراسة وقت الاسترخاء τ بشكل أساسي من أجل فهم سلوك الناقلية الكهربائية و الناقلية الحرارية الإلكترونية للمادة بدلالة درجة الحرارة. يمكن تنفيذ الطريقة في المعادن وأنصاف النواقل ويقدم النموذج قيم $\tau(T)$ متوافقة مع العديد من النتائج التجريبية، خاصة في المعادن الفقيرة وأنصاف النواقل عالية التركيز.

الكلمات المفتاحية: DFT ؛ سبائك Zintl ؛ معادلة Slack ؛ برنامج Boltztrap ؛ تركيز حاملات الشحن ؛ المواد الكهروحرارية ؛ معامل الجدارة ZT ؛ معامل Seebeck ؛ زمن استرخاء حاملات الشحن.

Sommaire

Introduction	1
..... Chapitre I: La Thermoélectricité	4
I. 1. La Thermoélectricité :	4
I. 1.1. Introduction :	4
I. 1. 2. Effets thermoélectriques	5
I. 1. 2. 1. Effet Seebeck	5
I. 1. 2. 2. Effet Peltier	5
I. 1. 2. 3. Effet Thomson	6
I. 1. 3. Efficacité thermoélectrique	6
I. 1. 4. Choix des matériaux	7
I. 1. 5. Dispositifs thermoélectriques.....	7
I. 2. Les matériaux thermoélectriques :	9
I. 2. 1. Les composés intermétalliques :	9
I. 2. 2. Phase de Zintl comme un matériau thermoélectrique :	9
I. 2. 3. Les phases de Zintl et le concept de Zintl Klemm.....	9
I. 2. 4. Structure et liaisons :	12
I. 2. 4. 1. Les phases de Zintl binaires :	13
I. 2. 4. 2. Les phases de Zintl ternaires :	13
I. 2. 4. 3. Les Phases de Zintl quaternaires :	15
I. 2. 4. 4. Zintl clusters :	15
I. 2. 4. 5. Zintl clathrates:	17
I. 2. 4. 6. Les Phases de Zintl inversées :	18
I.2.5 Quelques caractéristiques électroniques des phases de zintl :	19
I. 2. 6. Echantillon des meilleurs composés thermoélectriques de Zintl :	20
I. 3. Théorie du transport de Boltzmann.....	23
I. 3. 1. L'équation de transport de Boltzmann pour les électrons :	23
I. 3. 2. Linéarisation de l'équation de Boltzmann :	25
I. 3. 3. Les coefficients de transport :	26
..... Chapitre II: Méthodes de calcul	35
II. 1. Introduction	35
II. 2. Le problème de la structure électronique :	35
II. 3. L'approximation de Born-Oppenheimer.....	37
II. 4. L'approximation de Hartree	38
II. 5. Approximation de Hartree-Fock :	39
II. 5. 1. Limite de l'approximation de Hartree-Fock :	40

II. 6. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT).....	40
II. 6. 1. Origine de la DFT.....	40
II. 6. 1. 1. Le modèle de Thomas Fermi.....	40
II. 6. 2. Cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :.....	41
II. 6. 2. 1. Définition de la Densité électronique :.....	42
II. 6. 2. 2. Premier théorème de Hohenberg et Kohn :.....	42
II. 6. 2. 3. Deuxième théorème :.....	43
II. 6. 2. 4. Les équations de Kohn et Sham :.....	43
II. 6. 3. Différents types de fonctionnelles.....	45
II. 6. 3. 1. Approximation de la densité locale (LDA) :.....	45
II. 6. 3. 1. 1. Limites de l'approximation LDA :.....	46
II. 6. 3. 2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :.....	47
II. 6. 3. 3. L'approximation EV-GGA :.....	47
II. 6. 3. 4. L'approximation mBJ:.....	47
II. 7. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :.....	51
II. 7. 1. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :.....	51
II. 7. 2. Le concept de LAPW :.....	54
II. 7. 2. 1. Amélioration de la méthode LAPW.....	56
II. 7. 3. Le concept de FP-LAPW.....	56
II. 7. 4. Le code Wien2k :.....	57
II. 7. 4. 1. Initialisation des calculs :.....	57
II. 7. 4. 2. Calcul Auto-Cohérent (SCF).....	57
..... Chapitre III : Résultats et Discussions	63
III. 1. Introduction.....	63
III. 2. Étude des Composés de phase Zintl Ca1 – xYbxZn2Sb2	64
III. 2. 1. Détails de calculs.....	64
III. 2. 2. Propriétés structurales.....	64
III. 2. 3. Propriétés électroniques.....	69
III. 2. 4. Propriétés de transport thermoélectrique.....	73
III. 2. 4. 1. Conductivité thermique du réseau.....	73
III. 2. 4. 2. Propriétés de transport :.....	75
III. 2. 4. 3. Des stratégies pour améliorer le coefficient de Seebeck.....	80
III. 3. Étude des Composés de phase Zintl Ca1 – xEuxZn2Sb2	81
III. 3. 1. Détails de calculs.....	81
III. 3. 2. Propriétés structurales et de liaison.....	82
III. 3. 3. Propriétés électronique.....	85
III. 3. 4. Propriétés de transport thermoélectrique.....	88

III. 3. 4. 1. Conductivité thermique du réseau	88
III. 3. 4. 2. Propriétés de transport.....	89
III. 3. 4. 3. Des stratégies pour améliorer la figure de mérite ZT.....	91
III. 4. Un modèle pour calculer le temps de relaxation des porteurs.....	93
III. 4. 1. Introduction	93
III. 4. 2. La formule du temps de relaxation.....	93
III. 4. 3. Le cas de CaZn2Sb2	104
..... Conclusion générale	110

Liste des figures

Figure I.1: Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck [2].	4
Figure I.2: Représentation schématique de l'effet Seebeck à travers deux matériaux différents (en haut), et un seul matériau (en bas).	5
Figure I.3: Représentation schématique de l'effet Peltier.	6
Figure I.4: Optimisation du ZT par le contrôle de la concentration de porteurs.	8
Figure I.5: Représentation schématique d'un module thermoélectrique : modules de production d'électricité (a) et de réfrigération (b). À droite, schéma d'un module commercial de générateur thermoélectrique montrant comment les thermocouples sont branchés électriquement en série et thermiquement en parallèle [6].	8
Figure I.6: Tableau périodique des éléments montrant la séparation entre les métaux (à gauche de la ligne rouge) et les métamétaux selon Zintl.	10
Figure I.7: Structure cristalline de NaTl	12
Figure I.8: Représentation schématique de la structure en couches de MgB_2 . (a) le long de l'axe a, (b) selon l'axe c [21].	13
Figure I.9: Trois types de structures de phases ternaires de Zintl (clusters isolés $Ca_{11}GaSb_9$, réseau en couches $CaZn_2Sb_2$ et structures tunnel $BaGa_2Sb_2$) contenant des régions de liaison covalente (atomes bleus et rouges) et des régions ioniques (atomes jaunes) [27].	14
Figure I.10: Structure cristalline de Sr_3LiAs_2H vue selon la direction [010] (Les atomes d'hydrogène occupent les sites tétraédriques formés par les atomes de strontium) [40].	15
Figure I.11: (a) Section de la structure cristalline de l'hexaborure de baryum de groupe spatial $Pm\bar{3}m$, (b) la structure de $P7_3$ – [50] « Zintl ion cluster » ayant une structure de type nortricyclane.	16
Figure I.12: Structure cristalline du clathrate-I, les dodécaèdres pentagonaux sont rouges (plus foncés), les tétraaïdécaèdres sont jaunes, et les atomes invités sont bleus [52].	18
Figure I.13: Dépendance à la température de la conductivité thermique de $Sn_{24}P_{19.3}Br_{x}I_{8-x}$ pour différentes concentrations. [54]	18
Figure I.14: Fragment des structures cristallines de $KSnAs$ et $BiTeCl$; les couches ondulées d'atomes de Sn et d'As (Te et Bi) séparées par des atomes de K (Cl) sont représentées [19].	19
Figure I.15: Structure cristalline de $Yb_{14}MnSb_{11}$ projetée selon la direction c. Les sphères bleues représentent les atomes Yb , les tétraèdres verts représentent $[MnSb_4]_9^-$, les sphères rouges représentent les atomes de Sb et Sb_{37} – est dessiné avec des liaisons jaunes [70].	21
Figure I.16: Vues de Sr_3GaSb_3 , montrant (a) la maille élémentaire et (b) la connectivité de la chaîne. Les atomes Sr , Ga et Sb sont représentés respectivement par des sphères bleues, vertes et dorées [65].	22
Figure I.17: Dépendance en température du facteur de mérite ZT pour $Sr_3Ga_{1-x}Zn_xSb_3$ ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.07$) [74].	22
Figure I.18: La structure cristalline des composés AM_2X_2 avec le type de structure $CaAl_2Si_2$. (a) montrant les couches $M - X$ et les cations A, (b) vue selon l'axe a.	23
Figure II.1 : Le système de coordonnées correspondant à l'équation (III. 7) pour $N = n = 2$ [2].	37
Figure II.2 Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle (a),	44
Figure II.3 : Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham.	49
Figure II.4 : Visualisation schématique des principaux choix d'implémentation dans la DFT [30].	50

Figure II.5: Répartition de de la maille élémentaire, une région interstitielle et des régions Muffin-tin (MT) de rayons $R\alpha, R\beta$	52
Figure II.6 : L'organigramme du code Wien2k.	58

Figure III.1: Structure de $Ca1 - xYbxZn2Sb2$ (a) montrant les couches de $Zn-Sb$ et les cations Ca, Yb , (b) vue selon l'axe c , (c), (d) configuration octaédrique et tétraédrique des groupes XZn_2S ($X=Ca, Yb$).	65
Figure III. 2: La variation de l'énergie en fonction du volume de l'alliage $Ca1 - xYbxZn2Sb2$ pour les concentrations ($x = 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) calculée par GGA.	67
Figure III.3: La zone de Brillouin de la structure hexagonale (la maille élémentaire est trigonale) [24].	70
Figure III.4: Les structures des bandes de $Ca1 - xYbxZn2Sb2(x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)$ utilisant l'approximation mBJ-GGA (a) ($x = 0$), (b) ($x = 0.25$), (c) ($x = 0.5$), (d) ($x = 0.75$), (e) ($x = 1$).	71
Figure III.5: La densité d'états totale et partielle de de l'alliage $Ca1 - xYbxZn2Sb2(x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)$ en utilisant l'approximation mBJ-GGA (a) ($x = 0$), (b) ($x = 0.25$), (c) ($x = 0.5$), (d) ($x = 0.75$), (e) ($x = 1$).	72
Figure III.6: Variations de la conductivité thermique du réseau avec la température pour $Ca1 - xYbxZn2Sb2(x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)$. Des résultats expérimentaux (lignes en pointillées) sont inclus pour la comparaison [34].	75
Figure III.7: La dépendance en température de la conductivité électrique $\sigma\tau$ (a), la conductivité thermique électronique ($ke\tau$) (b) le coefficient de Seebeck S (c) et la figure de mérite ZT (d) pour $Ca1 - xYbxZn2Sb2(x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)$ utilisant l'approximation mBJ-GGA.	78
Figure III.8: Calcul des propriétés de transport anisotropiques de $CaZn2Sb2$; tenseur de la conductivité électrique (a), tenseur du coefficient Seebeck (b).	80
Figure III.9: (a) variation de coefficient de Seebeck et la concentration en porteurs de charge en fonction de la température. (b) et (c) en fonction de potentiel chimique à température fixe $T = 600 K$. (d) le coefficient de Seebeck en fonction de concentration en porteurs de charge. $S = 430 \mu V/K$ correspondent au potentiel chimique optimal $= \mu_0 + 0.012 Ry$	81
Figure III.10: La structure de $Ca1 - xEuxZn2Sb2$ montrant les liaisons dans les couches de $Zn - Sb$, qui forment une extension périodique bidimensionnelle.	82
Figure III.11: Structures de bandes de $Ca1 - xEuxZn2Sb2$ pour les deux directions d'orientation des spins ; spin-up et spin-down, obtenues par l'approximation mBJ-GGA+U ($x = 0.25$) (a), ($x = 0.5$) (b), ($x = 0.75$) (c), ($x = 1$) (d).	86
Figure III.12: La densités d'états totales et partielles de $Ca1 - xEuxZn2Sb2$, obtenues par l'approximation mBJ-GGA +U ($x = 0.25$) (a), ($x = 0.5$) (b), ($x = 0.75$) (c), ($x = 1$) (d).	88
Figure III.13: La variation du volume de la structure de $Ca1 - xEuxZn2Sb2(x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)$ en fonction de la température (a), variations de la conductivité thermique du réseau avec la température (b).	89
Figure III.14: La variation de la conductivité électrique $\sigma\tau$ (a) et la conductivité thermique électronique $ke\tau$ (b) en fonction de la température de $Ca1 - xEuxZn2Sb2$	90
Figure III.15: la variation du coefficient de Seebeck S (a) et la figure de mérite ZT (b) en fonction de la température de $Ca1 - xEuxZn2Sb2$	91
Figure III.16: La figure de mérite ZT de l'alliage $CaZn2Sb2$ en fonction de la concentration en porteurs de charge à température fixe ($T = 800 K$).	92
Figure III.17: Dépendance à la température des temps de relaxation des porteurs calculés pour ($Bi2Te3, LiZnSb$ and $CoSb3$).	102

Figure III.18: Variations de la conductivité électrique et le temps de relaxation des porteurs en fonction de la température pour le composé <i>LiZnSb</i>	102
Figure III.19: Calcul de la résistivité électrique du <i>LiZnSb</i> en utilisant notre formule de $\tau(T)$ (ligne noire), en utilisant une valeur constante de τ ($\tau_{const} = 1 \times 10^{-14}s$) [60, 65] (ligne rouge), en utilisant τ_{exp} ($\tau_{exp} = 0.1q S_{exp} hKB2T$) (ligne violette), comparé aux résultats expérimentaux (ligne bleue).	104
Figure III.20: Calcul du coefficient de Seebeck $S(T)$ de <i>CaZn2Sb2</i> au potentiel chimique optimisé (ligne noire) afin d'être proche du S_{exp} du résultat expérimental (ligne rouge).....	105
Figure III.21: Calcul de la résistivité électrique $\rho(T)$ de <i>CaZn2Sb2</i> en fonction de la température : (a) en utilisant une valeur constante de τ ($\tau_{const} = 2.36 \times 10^{-14}s$), (b) en utilisant notre $\tau(T)$. ρ_{exp} (ligne rouge) est la résistivité électrique expérimentale [2].....	105

Liste des tableaux

Tableau III.1 Les paramètres de maille, les positions atomiques, les distances interatomiques (en Å), le module de compressibilité B et sa dérivée B_0 en utilisant l'approximation GGA, comparées aux résultats expérimentales disponibles pour l'alliage $Ca_{1-x}YbxZn_2Sb_2$	68
Tableau III.2 La température de Debye(θ), le paramètre de Grüneisen moyen (γ) et la conductivité thermique du réseau calculée kl à température ambiante comparée à celle de sa valeur expérimentale $kl(exp)$ pour $Ca_{1-x}YbxZn_2Sb_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).....	75
Tableau III.3 Propriétés de transport thermoélectrique de $Ca_{1-x}YbxZn_2Sb_2$ à température ambiante, le temps de relaxation τ est considéré comme étant $2.10 - 14s$	77
Tableau III.4 Le calcul du coefficient de Seebeck et du ZT de $Ca_{1-x}YbxZn_2Sb_2$ à température de $300 K$ et de $600 K$. En utilisant l'approximation EV-GGA et mBJ-GGA.	79
Tableau III.5 Les paramètres de maille, les positions atomiques, les distances interatomiques (en Å), le module de compressibilité B et sa dérivée B_0 en utilisant l'approximation GGA, comparées aux résultats expérimentaux disponibles pour l'alliage $Ca_{1-x}EuxZn_2Sb_2$	84
Tableau III.6 Gaps énergétiques de l'alliage $Ca_{1-x}EuxZn_2Sb_2$ pour les concentrations ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) calculées par mBJ-GGA+U	85
Tableau III.7 les valeurs obtenus à température ambiante ($300 K$) de la masse moyenne des atomes dans la maille élémentaire M , la température de Debye (θ), le paramètre de Grüneisen moyen γ et la conductivité thermique du réseau kl comparée à celle expérimentale $kl(exp)$	89
Tableau III.8 Calcul de la conductivité électrique σ , le coefficient de Seebeck S et la conductivité thermique totale K_{tot} au potentiel chimique optimisé μ (au voisinage du niveau de fermi) et τ de $3.10 - 14s$. Les valeurs sont déterminées à température ambiante ($T = 300k$) et comparées aux résultats expérimentales disponibles (σ_{exp} , S_{exp} , K_{exp}).....	90
Tableau III.9 : Les valeurs calculées du facteur β pour certains métaux. Ici, S_{exp} est une valeur expérimentale du coefficient de Seebeck, τ_{Drude} est le temps de relaxation des porteurs basé sur le modèle de Drude.	95
Tableau III.10 : Temps de relaxation des porteurs calculé pour différents métaux à température ambiante et comparé aux résultats expérimentaux disponibles (τ_{Drude} basé sur le modèle de Drude et une autre étude ($\tau_{littérature}$). Z est le nombre d'électrons de valence, τ est calculé en utilisant S_{exp} (valeurs expérimentales du coefficient de Seebeck), τM est calculé en utilisant S_{Mott} (formule de Mott du coefficient de Seebeck).	97
Tableau III.11 : Temps de relaxation des porteurs calculé pour différents semi-conducteurs à différentes températures et comparé à d'autres études.	98
Tableau III.12 : Calcul de la concentration des porteurs de différents métaux à température ambiante.	100
Tableau III.13 : Calcul des $\sigma\tau$ de différents semi-conducteurs en utilisant le code BoltZtrap et en estimant σ en utilisant notre formule de $\tau(T)$. Les valeurs obtenues des conductivités électriques σ ont été comparées aux résultats expérimentaux σ_{exp}	101

Liste des abbreviations

TEG	Thermo Electric Generator
DFT	Density Functional Theory.
GGA	Generalised Gradient Approximation
EV-GGA	Engel-Vosko-GGA Approximation
mBJ	modified Becke-Jonshon Approximation
mBJ+U	modified Becke-Jonshon Approximation + le terme de répulsion Hubbard.
FP-LAPW	Full Potential Linearized Augmented Plane Wave.
DOS	Density of States
BTE	Boltzmann Transport Equation
CRTA	Constant Relaxation Time Approximation
RBA	Rigid Band Approximation

Introduction

À ce jour, le monde dépend encore largement des hydrocarbures comme source majeure d'énergie. Les carburants fossiles représentent 85 % de la consommation mondiale d'énergie primaire en 2018 [1] alors que les énergies renouvelables ne représentent que 5 %. En fait, la moitié de l'énergie contenue dans le gaz et environ deux tiers de l'énergie contenue dans le nucléaire et le charbon, utilisés pour produire de l'électricité, sont perdus sous forme de chaleur [2]. On se rend immédiatement compte que la récupération d'une partie de cette chaleur perdue pour régénérer de l'électricité pourrait éventuellement réduire la dépendance aux combustibles fossiles. Ceci peut être réalisé à l'aide d'un dispositif thermoélectrique TEG (*Thermo Electric Generator*), qui fonctionne avec un gradient de température et génère de l'électricité à partir de la chaleur perdue, qui est causée par l'effet Seebeck [3].

Avec l'apparition des matériaux semiconducteurs, des efforts considérables ont été déployés pour augmenter l'efficacité des dispositifs thermoélectriques. Les composés de tellure de bismuth sont l'un des premiers matériaux efficaces découverts pour les applications thermoélectriques, depuis leur découverte dans les années cinquante [4, 5] et restent comme les matériaux les plus prometteurs utilisés dans la gamme de température ambiante. Il a fallu attendre 2005 pour que les composés de Zintl soient reconnus comme des matériaux thermoélectriques puissants en raison de l'étude de l'alliage $Yb_{1-x}Ca_xZn_2Sb_2$ par Gascoin et al. [6].

Les générateurs thermoélectriques (TEG) peuvent être utilisés pour convertir la chaleur générée par de nombreuses sources, telles que le rayonnement solaire, les gaz d'échappement des véhicules et les processus industriels en électricité. Un exemple d'application des TEG est le générateur thermoélectrique développé par BMW pour récupérer la chaleur perdue des gaz d'échappement d'un véhicule. En 2003, BMW a développé un générateur thermoélectrique capable de générer une puissance de 80 W à partir de l'échappement d'un véhicule. En mars 2009, la société a développé un prototype de véhicule équipé d'un générateur thermoélectrique, à base de matériaux Bismuth Tellure, pour la production d'énergie électrique. Le véhicule impliqué était une BMW-530i. La production d'énergie a atteint des niveaux de 200 W pendant la conduite sur autoroute à 130 km/h. La valeur ZT a été annoncée comme étant d'environ 0.4 [7]. En 2011, avec une conception améliorée et des matériaux thermoélectriques supérieurs, BMW a présenté un générateur thermoélectrique de 600 W destiné à être utilisé dans son SUV de luxe X6 [8]. La NASA s'est également engagée

à explorer l'application TE pour les missions d'exploration spatiale, notamment au-delà de la planète Mars, la lumière du soleil étant trop faible pour alimenter un vaisseau spatial avec des panneaux solaires. Au lieu de cela, l'énergie électrique est fournie en transformant la chaleur d'une source de chaleur de Plutonium 238 en électricité à l'aide de couples thermoélectriques [9]. Ces générateurs thermoélectriques à radio-isotopes (RTG) ont été utilisés par la NASA dans diverses missions telles qu'Apollo, Pioneer, Viking, Voyager, Galileo et Cassini.

La tâche technologique consiste à produire des matériaux appropriés ayant un rendement thermoélectrique élevé. La recherche scientifique tente actuellement de comprendre et de modéliser les propriétés de base des matériaux, par exemple la contribution du réseau à la conductivité thermique peut être réduite en utilisant des matériaux à mailles élémentaires complexes. La plupart des composés Zintl atteignent une conductivité thermique de réseau exceptionnellement faible, ce qui est nécessaire pour obtenir une performance thermoélectrique élevée [10].

Cette thèse est consacrée à l'étude des propriétés thermoélectriques des alliages de Zintl $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$ et $Ca_{1-x}Eu_xZn_2Sb_2$. Les théories de calcul utilisées à cette fin, en général, sont la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Dans ce travail, nous utilisons le code Wien2k [11] pour calculer les propriétés structurales et électroniques avec l'aide d'autres codes pour calculer les coefficients de transport. Le code Gibbs [12] pour déterminer la conductivité thermique du réseau. Alors que pour le calcul de l'équation de transport de Boltzmann pour les électrons, nous utilisons le code BoltzTraP [13].

Bibliographie

- [1] T Kober, H-W Schiffer, M Densing, and E Panos, *Energy Strategy Reviews* **31**, 100523 (2020).
- [2] G Cornelis van Kooten and Fatemeh Mokhtarzadeh, *Journal of environmental management* **232**, 66 (2019).
- [3] Wilfredo Ibarra Hernández, (2015).
- [4] HJ Goldsmid and RW Douglas, *British Journal of Applied Physics* **5** (11), 386 (1954).
- [5] DA Wright, *Nature* **181** (4612), 834 (1958).
- [6] F. Gascoin et al., *Adv. Funct. Mater.* **15**, 1860 (2005).
- [7] Molan Li, Shaohui Xu, Qiang Chen, and Li-Rong Zheng, *Journal of electronic materials* **40**, 1136 (2011).
- [8] Deepak Venkateshvaran, University of Cambridge, 2014.
- [9] VV Gusev, AA Pustovalov, NN Rybkin, LI Anatyshuk, BN Demchuk, and I Yu Ludchak, *Journal of electronic materials* **40** (5), 807 (2011).
- [10] Grégoire Thunis, Gian-Marco Rignanese, and Geoffroy Hautier, Université Catholique de Louvain Louvain-la-Neuve, Belgium, 2016.
- [11] Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg KH Madsen, Dieter Kvasnicka, and Joachim Luitz, *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties* **60** (1) (2001).
- [12] MA Blanco, E Francisco, and V Luana, *Computer Physics Communications* **158** (1), 57 (2004).
- [13] Georg KH Madsen and David J Singh, *Computer Physics Communications* **175** (1), 67 (2006).

Chapitre I

La Thermoélectricité

Chapitre I: La Thermoélectricité

I. 1. La Thermoélectricité :

I. 1.1. Introduction :

Le premier effet thermoélectrique a été découvert en 1821 par T.J. Seebeck [1]. Il a montré qu'une force électromotrice pouvait être produite en chauffant la jonction entre deux conducteurs électriques différents. L'effet Seebeck peut être démontré en établissant une connexion entre des fils de métaux différents (par exemple, le cuivre et le fer). Seebeck a observé que l'aiguille d'une boussole était déviée quand elle était placée à proximité d'une boucle fermée composée de deux matériaux conducteurs différents et lorsque l'une des jonctions était soumise à la chaleur (voir la Figure I.1). Ce phénomène a été nommé "effet thermomagnétique" par Seebeck, qui pensait qu'il impliquait des interactions magnétiques. Cependant, Oersted a découvert plus tard qu'il était lié au flux d'électrons (courant) plutôt qu'aux champs magnétiques, et il l'a classé comme "effet thermoélectrique".

En fait, il y a eu peu d'améliorations dans les matériaux thermoélectriques depuis l'introduction des semiconducteurs jusqu'à la fin du vingtième siècle. Cependant, ces dernières années, plusieurs nouvelles idées pour l'amélioration des matériaux ont été avancées et, enfin, il semble que des progrès significatifs soient réalisés. Des matériaux complexes (tels que les chalcogénures, les clathrates et les phases de Zintl) ont été explorés et trouvés qui'ils pourraient présenter des performances thermoélectriques élevées. Il a été observé que le désordre et la complexité au sein de la cellule unitaire ainsi que des matériaux nanostructures pourraient conduire à une efficacité élevée. Les matériaux thermoélectriques pourraient jouer un rôle important à l'avenir ; on peut s'attendre à ce que l'amélioration des performances thermoélectriques conduise à un plus grand nombre d'applications qui pourraient être couplées à d'autres convertisseurs d'énergie tels que le photovoltaïque.

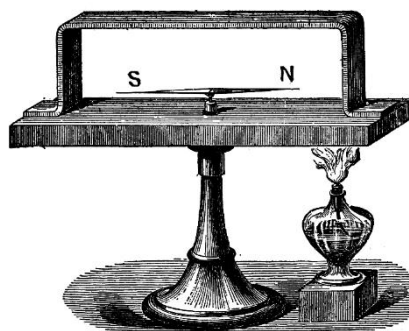


Figure I.1: Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck [2].

I. 1. 2. Effets thermoélectriques

I. 1. 2. 1. Effet Seebeck

Thomas Johann Seebeck a observé pour la première fois le phénomène thermoélectrique en 1821[1]. Il a montré qu'une tension pouvait être générée en chauffant une jonction de deux métaux différents (thermocouple). Cela est dû au fait que lorsqu'un matériau est soumis à une différence de température (ΔT), une différence de tension proportionnelle (ΔV) se développe également :

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

$$\Delta T = T_H - T_C \quad (\text{I. 2})$$

où T_H est la température du côté chaud, T_C ; température côté froid.

Il est plus tard compris que même si l'effet Seebeck soit plus évident à une jonction, la tension pourrait être induite dans n'importe quel conducteur individuel dans un gradient de température (illustré au bas de la Figure I.2)

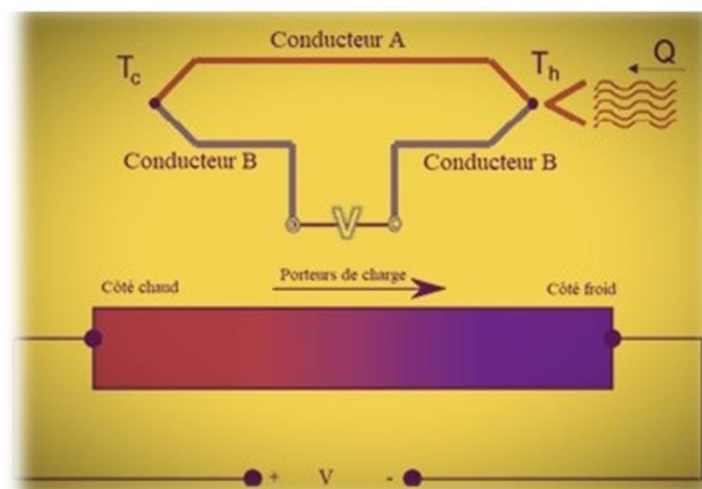


Figure I.2: Représentation schématique de l'effet Seebeck à travers deux matériaux différents (en haut), et un seul matériau (en bas).

I. 1. 2. 2. Effet Peltier

Une décennie plus tard, un effet inverse de l'effet Seebeck a été découvert par un physicien français, Jean Charles Athanase Peltier [3]. Il s'est rendu compte que lorsqu'un courant traverse un thermocouple, une certaine quantité de chaleur pouvait être générée ou évacuée en fonction de la direction du courant (voir la Figure I.3). Un courant passant par la jonction déplace les porteurs et la chaleur. Le coefficient de Peltier est défini comme suit :

$$\vec{Q} = \Pi_{AB} \vec{j} \tag{I.3}$$

où Π est le coefficient de Peltier, Q est la chaleur et \vec{j} est le flux électrique. La chaleur de Peltier par unité de temps dQ/dt générée ou extraite à une telle jonction sera :

$$\frac{dQ}{dt} = (\Pi_A - \Pi_B)I \tag{I.4}$$

où I est l'intensité du courant électrique, Π_A et Π_B sont les coefficients de Peltier des deux matériaux.

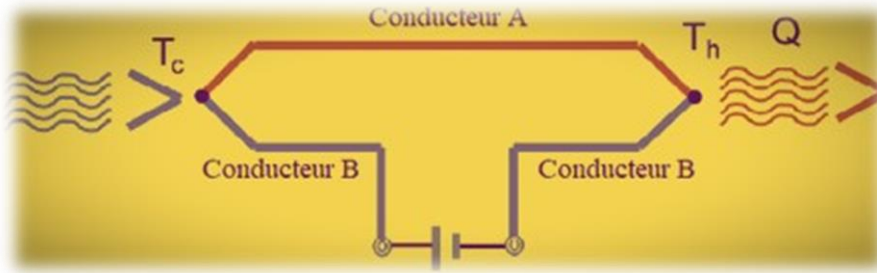


Figure I.3: Représentation schématique de l'effet Peltier.

I. 1. 2. 3. Effet Thomson

21 ans après la découverte de Peltier, William Thomson (également connu sous le nom de Lord Kelvin) a identifié la relation entre l'effet Peltier et l'effet Seebeck. Dans l'effet Thomson [4], la chaleur est absorbée ou produite dans un matériau lorsqu'il est traversé par un courant avec un gradient de température. La chaleur est proportionnelle au courant électrique et au gradient de température $\vec{\nabla}T$. La constante de proportionnalité est le coefficient de Thomson τ .

$$\frac{dQ}{dt} = -\tau \vec{j} \cdot \vec{\nabla}T \tag{I.5}$$

Les coefficients Seebeck et Peltier sont liés par la relation :

$$\Pi = S \cdot T \tag{I.6}$$

Pour un seul matériau, la relation de Kelvin entre les coefficients de Thomson, Peltier et Seebeck est la suivante :

$$\begin{cases} \tau = \frac{d\Pi}{dT} \\ \tau = T \cdot \frac{dS}{dT} \end{cases} \tag{I.7}$$

I. 1. 3. Efficacité thermoélectrique

En 1911, Edmund Altenkirch [5] a analysé le problème du faible rendement des thermocouples. Il a réalisé que l'efficacité thermoélectrique était directement proportionnelle au coefficient de

Seebeck et à la conductivité électrique σ . D'autre part, il a réalisé que la conductivité thermique K est inversement proportionnelle à l'amélioration du rendement (voir la Figure I.4). En effet, toutes ces propriétés souhaitées peuvent être représentées par une seule équation, appelée Figure de Mérite, ZT , donnée par l'équation suivante :

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{K} T \quad (I.8)$$

Un ZT plus élevé correspond à une efficacité de conversion plus élevée. Le facteur de puissance défini comme σS^2 , est également souvent utilisé pour décrire les performances d'un matériau thermoélectrique. Le rendement maximum η d'un générateur thermoélectrique TEG (constitué de plusieurs thermocouples) est donné par l'équation [6]:

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_H} \times \frac{\sqrt{(1 + ZT)} - 1}{\sqrt{(1 + ZT)} + \frac{T_C}{T_H}} \quad (I.9)$$

I. 1. 4. Choix des matériaux

Comme indiqué ci-dessus, l'amélioration de ZT , en augmentant simultanément le facteur de puissance et en diminuant la conductivité thermique, est extrêmement difficile, car tous les paramètres (S , σ et K) dans l'expression de ZT ne peuvent pas être modifiés sans affecter les autres en raison de leurs conflits intrinsèques, tels que la concentration de porteurs et la masse effective. La Figure I.4 montre les propriétés thermoélectriques en fonction de la concentration de porteurs. Elle montre que l'équilibre doit être atteint afin d'obtenir une efficacité thermoélectrique élevée : un coefficient Seebeck important est trouvé dans les isolants à faible concentration de porteurs, tandis qu'une conductivité électrique élevée est observée dans les métaux à haute concentration de porteurs. Par conséquent, les meilleurs matériaux thermoélectriques sont toujours des semiconducteurs fortement dopés, avec une densité de porteurs comprise entre $10^{18} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

I. 1. 5. Dispositifs thermoélectriques

Sur la base des effets thermoélectriques décrits ci-dessus, on peut construire un module thermoélectrique pour la production d'électricité (l'effet Seebeck) **ou le système de refroidissement (l'effet Peltier)**. La construction d'un module thermoélectrique le plus simple est illustrée schématiquement à la Figure I.5. Ici, un thermocouple est constitué de deux branches de matériaux thermoélectriques fabriqués à partir de semiconducteurs de type n et de type p. Ceux-ci sont connectés en série avec des jonctions métalliques en haut et en bas et

attachés à une source externe. Pour les deux modes de fonctionnement, nous utilisons exactement le même module, seul son nom passe d'un refroidisseur Peltier à un générateur thermoélectrique (TEG).

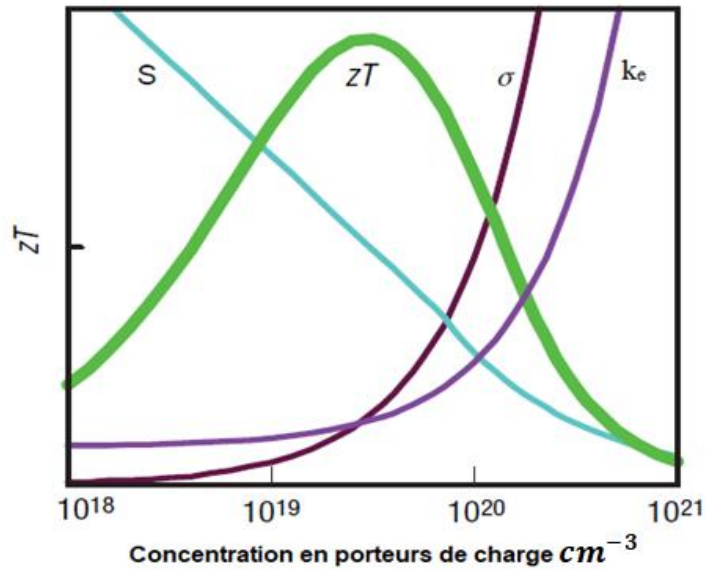


Figure I.4: Optimisation du ZT par le contrôle de la concentration de porteurs.

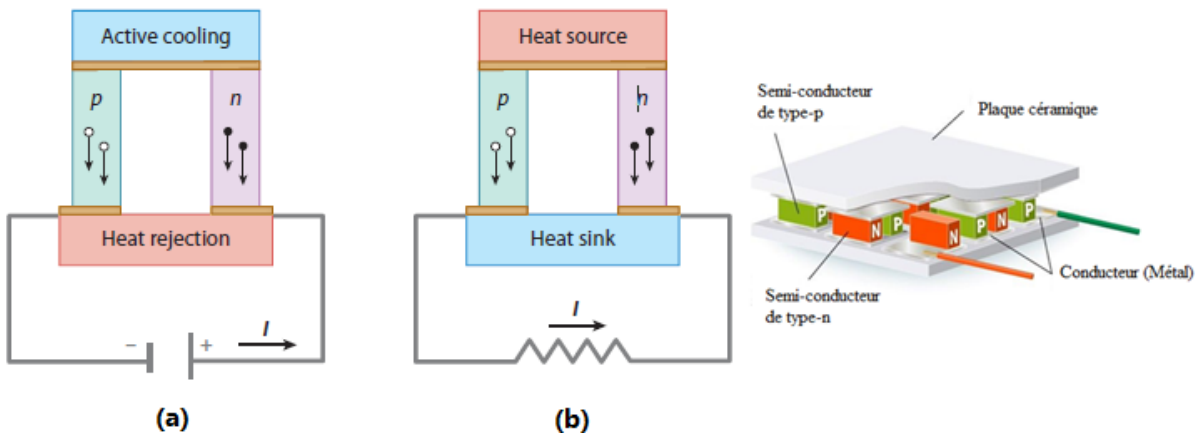


Figure I.5: Représentation schématique d'un module thermoélectrique : modules de production d'électricité (a) et de réfrigération (b). À droite, schéma d'un module commercial de générateur thermoélectrique montrant comment les thermocouples sont branchés électriquement en série et thermiquement en parallèle [6].

I. 2. Les matériaux thermoélectriques :

I. 2. 1. Les composés intermétalliques :

Les composés intermétalliques constituent une grande classe de composés qui contiennent des métaux et des métalloïdes. Selon la définition de Schulze en 1967 [7], les composés intermétalliques sont des phases solides contenant deux ou plusieurs éléments métalliques, avec optionnellement un ou plusieurs éléments non métalliques. Ils présentent différents types de liaisons interatomiques, qui vont de la liaison métallique à la liaison covalente ou ionique. L'ordre des atomes et la forte liaison interatomique donnent aux composés un point de fusion élevé avec une bonne conductivité électrique, ce qui en fait des matériaux intéressants à utiliser dans des environnements exigeants. Cette description comprend plusieurs éléments, par exemple :

- Les composés électroniques (les phases de Hume-Rothery) tels que : Cu_3Al
- Les Phases de Heusler.
- Les phases de Zintl.

I. 2. 2. Phase de Zintl comme un matériau thermoélectrique :

Fritz Laves, qui a travaillé sur les intermétalliques de composition binaire AX_2 qui sont aujourd'hui appelés « phases de Laves », décrit une classe de composés intermétalliques qui obtiennent un octet complet qu'il a classé comme composés de Zintl [8]. Les propriétés physico-chimiques inhérentes des composés de Zintl conduisent à de nombreuses caractéristiques souhaitées pour les applications thermoélectriques : les structures complexes avec le désordre créent des propriétés phonon-verre « phonon-glass » ce qui est important pour obtenir une valeur élevée de ZT , bande interdite souvent étroite, possibilités étendues de réglage des propriétés de transport, et stabilité thermique et chimique... [9].

I. 2. 3. Les phases de Zintl et le concept de Zintl Klemm

Les phases de Zintl portent le nom du chimiste allemand Eduard Zintl qui les a découvertes dans les années 1930 [10]. En chimie, une phase de Zintl est le produit d'une réaction entre des métaux du groupe 1 (métaux alcalins) ou du groupe 2 (alcalino-terreux) et des métaux ou métalloïdes de post-transition du groupe 13, 14, 15 ou 16. Les phases Zintl peuvent être placées entre les isolants et les composés intermétalliques [11,12]. La Figure I.6 montre la bordure de Zintl ; la ligne de Zintl sépare les éléments métalliques et non métalliques. Cette ligne était

initialement placée entre les groupes 13 et 14 lorsqu'elle était associée aux métaux électropositifs, mais elle a été corrigée plus tard par Klemm [13]. Les éléments situés à gauche de la ligne de Zintl (composés du groupe 13) devraient former des phases intermétalliques avec les éléments électropositifs, tandis que les éléments situés à droite de celle-ci (ceux impliquant le groupe 14) devraient former des composés salins, qui se conforment pour la plupart à la règle de l'octet.

																		18 VIIIA															
1 IA																	2	He															
1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.002602																
3 Li Lithium 6.94	4 Be Beryllium 9.0121831																	5 B Boron 10.81	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998423163	10 Ne Neon 20.1797										
11 Na Sodium 22.98976928	12 Mg Magnesium 24.305																	13 Al Aluminium 26.9815385	14 Si Silicon 28.0855	15 P Phosphorus 30.973761998	16 S Sulfur 32.06	17 Cl Chlorine 35.45	18 Ar Argon 39.948										
19 K Potassium 39.0983	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.955912	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.9415	24 Cr Chromium 51.9961	25 Mn Manganese 54.938044	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933194	28 Ni Nickel 58.6934	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.921595	34 Se Selenium 78.9718	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798																
37 Rb Rubidium 85.4678	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.90584	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.90637	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium (98)	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.90550	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.8682	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.90447	54 Xe Xenon 131.29																
55 Cs Caesium 132.90545196	56 Ba Barium 137.327	57 - 71 Lanthanoids		72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.94788	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.222	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.966569	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.38	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98040	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine (210)	86 Rn Radon (222)															
87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89 - 103 Actinoids		104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (268)	106 Sg Seaborgium (266)	107 Bh Bohrium (270)	108 Hs Hassium (265)	109 Mt Meitnerium (276)	110 Ds Darmstadtium (281)	111 Rg Roentgenium (282)	112 Cn Copernicium (285)	113 Nh Nihonium (286)	114 Fl Flerovium (289)	115 Mc Moscovium (288)	116 Lv Livermorium (293)	117 Ts Tennessine (294)	118 Og Oganesson (294)															
																		57 La Lanthanum 138.90547		58 Ce Cerium 140.12	59 Pr Praseodymium 140.90766	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium (145)	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.92535	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.93033	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.93412	70 Yb Ytterbium 173.054	71 Lu Lutetium 174.967
																		89 Ac Actinium (227)	90 Th Thorium 232.0377	91 Pa Protactinium 231.03688	92 U Uranium 238.02891	93 Np Neptunium (237)	94 Pu Plutonium (244)	95 Am Americium (243)	96 Cm Curium (247)	97 Bk Berkelium (247)	98 Cf Californium (251)	99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium (257)	101 Md Mendelevium (258)	102 No Nobelium (259)	103 Lr Lawrencium (260)	

Figure I.6: Tableau périodique des éléments montrant la séparation entre les métaux (à gauche de la ligne rouge) et les métamétaux selon Zintl.

Après la mort de Zintl en 1941, Wilhelm Klemm [13] a approfondi ses idées en étudiant la formation de grands anions, appelés plus tard anions de Zintl. Le concept de Zintl-Klemm rationalise les caractéristiques structurales et de liaison des phases de Zintl en supposant que les éléments électropositifs transfèrent entièrement leurs électrons de valence aux éléments plus électronégatifs (les anions). Les anions doivent à leur tour former des poly-anions liés par des liaisons covalentes pour obtenir des couches remplies [14]. Donc l'hypothèse de base du concept de Zintl. Klemm était la réalisation de la règle de l'octet. Le principe de l'octet peut être exprimé sous forme de formule par la règle 8-N généralisée selon E. Mooser & W.B. Pearson [15,16], dans laquelle N est le nombre total d'électrons de valence ou (VEC), après une durée, Kjekshus [17] a développé en 1960 un formalisme général de comptage des électrons qui dépassait la règle (8-N), incluant 18 électrons et d'autres nombres magiques électronique. Le concept a été encore formalisé par klemm : l'élément électronegatif (le métamétal) du groupe

N est dit pseudo-élément du groupe (N+n), où n est le nombre d'électrons de valence du métal électropositif [18]. Ce pseudo-élément du groupe N+n est attendu pour former des structures similaires à celles formées par les éléments authentiques de ce groupe. Un exemple prototype d'une phase Zintl est le composé NaTl (Figure I.7), Na est un métal et est moins électronégatif que Tl. Dans les composés binaires de Zintl M_mX_x constitués de cations électropositifs comme Na et d'éléments post-transition comme Tl, un électron (par atome de Na) est transféré de Na à Tl. Les anions Tl^- résultants ont 4 électrons de valence, chaque Tl devrait former quatre liaisons covalentes Tl-Tl, l'atome Tl^- forme un octet d'électrons, et devient un pseudo-élément du groupe carbone formant une structure de type diamant et les cations Na^+ insérés dans les sites de la structure Tl^- .

Selon la règle du 8-N :

$$m \cdot e(M) + x \cdot e(X) = 8x \quad (I.10)$$

où $e(M)$ et $e(X)$ sont les nombres d'électrons de valence pour M et X, respectivement.

Dans le cas où des liaisons covalentes existent entre les atomes M, le nombre $e(M)$ dans l'équation (I.10) doit être réduit par le nombre $b(MM)$ de liaisons covalentes par atome M, alors le transfert d'électrons de l'élément électropositif à l'élément électronégatif devient limité à cause de ces liaisons. Si les atomes M possèdent des électrons non liants (doublet non liants qui n'est pas impliqué dans une liaison covalente), alors $e(M)$ doit également être réduit par le nombre E de ces électrons. D'autre part, le nombre $e(X)$ peut être augmenté par le nombre $b(XX)$ de liaisons covalentes pour chaque atome X. Donc la généralisation de la Règle (8 - N) peut s'écrire comme suit [16] :

$$m[e(M) - b(MM) - E] + x[e(X) + b(XX)] = 8x \quad (I.11)$$

Par réarrangement de cette équation, on obtient :

$$\frac{m \cdot e(M) + x \cdot e(X)}{x} = 8 + \frac{m[b(MM) + E] - x \cdot b(XX)}{x} \quad (I.13)$$

$$VEC(X) = \frac{m \cdot e(M) + x \cdot e(X)}{x} \quad (I.14)$$

Par la substitution de l'équation (I.13) dans l'équation (I.14) et en résolvant pour $b(XX)$ on obtient :

$$b(XX) = 8 - VEC(X) + \frac{m}{x} [b(MM) + E] \quad (I.15)$$

Pour les cas de NaTl :

$$VEC = \frac{1 \times 1 + 1 \times 3}{1} = 4 \quad (\text{I. 16})$$

Dans les composés polyanioniques, il arrive souvent que les atomes M (Na dans cet exemple) perdent tous leurs électrons de valence aux atomes de X (Tl), en ce cas $b(MM) = 0$ et $E = 0$.

L'équation (I. 15) devient alors :

$$b(XX) = 8 - VEC(X) = 8 - N \quad (\text{I. 17})$$

Pour les cas de NaTl :

$$b(XX) = 4 \quad (\text{I. 18})$$

Donc, à partir de la règle 8-N, chaque Tl est attendu de former quatre liaisons Tl – Tl. La chose intéressante à propos des phases de Zintl est la combinaison de mécanismes : la liaison ionique et la liaison covalente sont toutes les deux présentes.

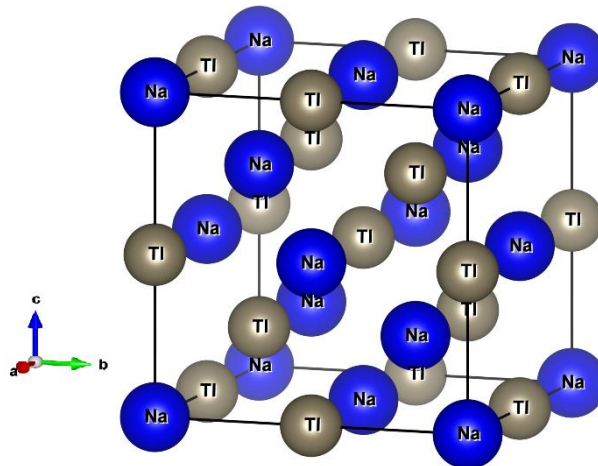


Figure I.7: Structure cristalline de NaTl

I. 2. 4. Structure et liaisons :

Comme nous l'avons signalé, ci-dessus, les phases Zintl traditionnelles sont des composés binaires et certains composés ternaires formés à partir d'une combinaison d'un métal alcalin ou alcalino-terreux lié à des métaux du groupe 13, 14, 15 ou 16. D'autre part, les composés contenant des métaux de transition, dans lesquels la règle oct ne peut pas être respectée mais ce qu'on appelle des configurations électroniques complètes peuvent être formées sont classés comme phases de Zintl non-traditionnelles. Parmi les phases de Zintl non traditionnelles, la famille des pnictidehalides de cadmium et de mercure (que nous appellerons plus tard "phases de Zintl inversées") introduite par Shevelkov et al en 2001[19] $M_a Z_b X_c$ ($M = Cd, Hg$; $Z =$

$P, As, Sb; X = Cl, Br, I$) où les atomes de Cd et Hg ont une configuration d^{10} complète. Ces composés possèdent diverses structures cristallines et électroniques et présentent différentes propriétés [19]. Pour en savoir plus, nous donnons ici quelques exemples relatifs à tous les cas illustré ci-dessus.

I. 2. 4. 1. Les phases de Zintl binaires :

En plus de l'exemple précédente $NaTI$, un autre composé binaire de Zintl MgB_2 qui possède la structure hexagonale simple (type AlB_2 , groupe d'espace $P6/mmm$) [20, 21] comme le montre la Figure I.8.

Les calculs de la structure de bande [22-25] ont prédit l'existence d'un transfert de charge de deux électrons du Mg ionisé à la bande de conduction du bore, alors que la forte liaison covalente $B - B$ est conservée. Ce type de structure a déjà été largement étudié pour la supraconductivité [25].

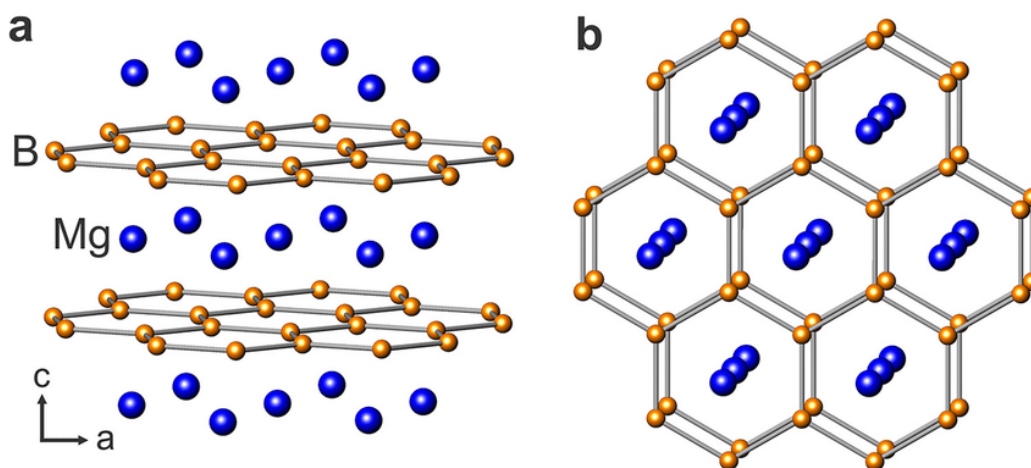


Figure I.8: Représentation schématique de la structure en couches de MgB_2 . (a) le long de l'axe a, (b) selon l'axe c [21].

I. 2. 4. 2. Les phases de Zintl ternaires :

La plupart des phases de Zintl binaires contenant une structure de liaison localisée (liaison à 2 centres et 2 électrons, abrégée en liaison 2c-2e), en revanche, de nombreuses structures ternaires, quaternaires et autres structures complexes (clusters isolés...), ces liaisons peuvent être décrites par des électrons délocalisés qui suivent les règles de Wade [26]. Il existe des phases ternaires de Zintl, comme l'illustre la Figure I.9, qui montre plusieurs types de structures (clusters isolés $Ca_{11}GaSb_9$, réseau en couches $CaZn_2Sb_2$ et structures tunnel $BaGa_2Sb_2$). Ces composés sont tous des semiconducteurs et la liaison peut être décrite via la formule de Zintl, qui est considérée comme une liaison localisée, à 2 centres – 2 électrons [27]. Par contre le semi-

conducteur à gap étroit Zn_4Sb_3 [28] est un exemple de matériaux thermoélectriques à haute performance qui présente une structure complexe avec la stœchiométrie idéale $Zn_{13}Sb_{10}$ qui peut être formé en contenant des liaisons délocalisées. Le concept de Zintl-Klemm pourrait également être appliqué et $Zn_{13}Sb_{10}$ et réécrit comme $(Zn^{2+})_{13}(Sb^{3-})_6(Sb_2^{4-})_2$, puis la sous-structure Sb est décrite comme étant constituée d'ions Sb^{3-} isolés et d'haltères Sb_2^{4-} « Sb_2^{4-} dumbbells ». Cependant, cette description ionique ne se reflète pas dans la véritable structure électronique, qui est mieux décrite par une liaison multicentrique complexe et délocalisée.

La coexistence de liaisons chimiques localisées et délocalisées entre les atomes de même type au sein d'un même composé, a une influence significative sur les propriétés physiques, telles que la thermoélectricité ou la supraconductivité [29].

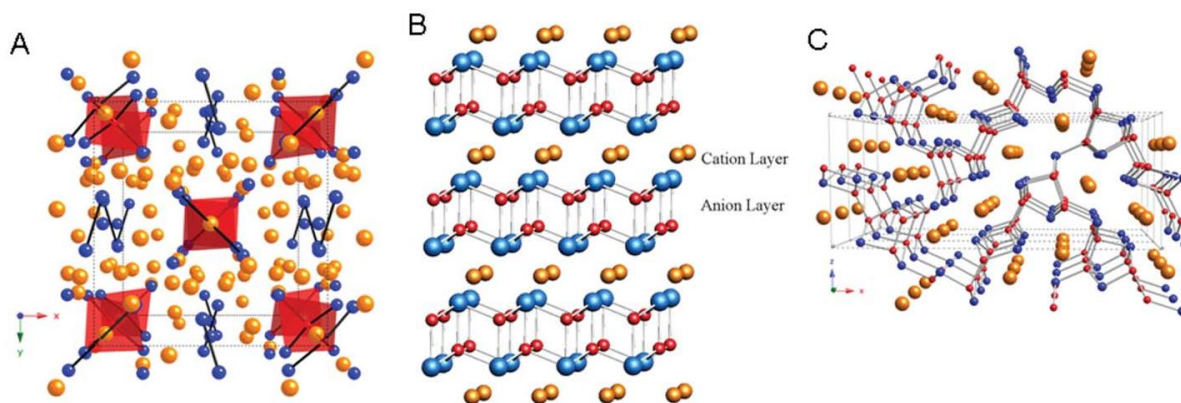


Figure I.9: Trois types de structures de phases ternaires de Zintl (clusters isolés $Ca_{11}GaSb_9$, réseau en couches $CaZn_2Sb_2$ et structures tunnel $BaGa_2Sb_2$) contenant des régions de liaison covalente (atomes bleus et rouges) et des régions ioniques (atomes jaunes) [27].

Les composés ternaires de Zintl peuvent également contenir des éléments de métaux de transition. Par exemple, le composé métallique de Zintl $Th_3Co_3Sb_4$ [30] présente des valeurs faibles de pouvoir thermoélectrique (typiques des métaux) bien qu'il y ait une attente d'une réduction des conductivités thermiques du réseau. De nombreux semiconducteurs membres de cette classe de composés de Zintl ont été étudiés expérimentalement [31-34, 35-37]. La recherche de nouveaux matériaux thermoélectriques implique la découverte de nouveaux semi-conducteurs à gap étroit et à faible conductivité thermique. $Th_3Ni_3Sb_4$ a été trouvé à la fois expérimentalement et théoriquement être un semi-conducteur à gap étroit. $U_3T_3Sb_4$ ($T = Ni, Pd, Pt$) et $Ce_3Pt_3Bi_4$ sont tous deux des fermions lourds, des semi-conducteurs à gap

étroit avec des moments magnétiques sur les sites U et Ce , respectivement. Cependant, ces matériaux n'ont pas de grands coefficients thermoélectriques à température ambiante [38, 39].

I. 2. 4. 3. Les Phases de Zintl quaternaires :

Sr_3LiAs_2H est un exemple de phase Zintl quaternaire, qui cristallise dans le groupe spatial orthorhombique $Pnma$ (Figure I.10) [40]. L'interaction atomique dans Sr_3LiAs_2H peut être décrite par un transfert de charge des atomes de Sr et de Li vers les atomes les plus électronégatifs As et hydrogène. La formule d'équilibre des charges est $(Sr^{2+})_3(LiAs_2)^5H^-$. La liaison $Li - As$ est fortement polaire et covalente. La structure de bande calculée a révélé que Sr_3LiAs_2H est un semi-conducteur diamagnétique.

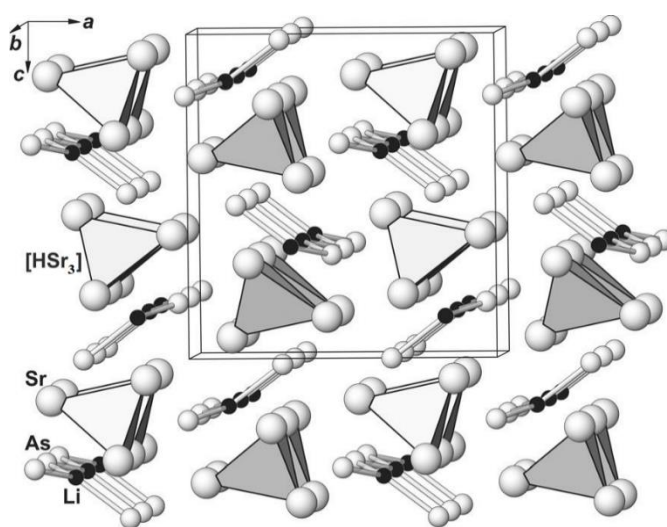


Figure I.10: Structure cristalline de Sr_3LiAs_2H vue selon la direction $[010]$ (Les atomes d'hydrogène occupent les sites tétraédriques formés par les atomes de strontium) [40].

I. 2. 4. 4. Zintl clusters :

Les liaisons entre atomes servent à compenser le manque d'électrons, qui sont nécessaires pour atteindre la configuration électronique du gaz noble suivant dans le tableau périodique. Pour les éléments plus électropositifs, qui ont un nombre inférieur d'électrons de valence en premier lieu, et qui en plus doivent fournir des électrons à un partenaire plus électronégatif. Si le nombre d'électrons disponibles est plutôt faible. Ils peuvent gagner des électrons de deux manières : d'abord, dans la mesure du possible, par complexation, c'est-à-dire par acquisition de ligands ; et deuxièmement, en combinant leurs propres atomes entre eux. Cela peut aboutir à la formation de clusters. L'ion P_7^{3-} peut être considéré comme un exemple de Zintl cluster. P_7 est un système de 35 électrons, il a besoin de 3 électrons supplémentaires pour obtenir une configuration stable

(des couches remplies). Par conséquent, P_7^{3-} peut former la phase Zintl avec K , ce qui donne K_3P_7 . P_7^{3-} appartient au groupe 15 de l'ion Zintl E_7^{3-} ($E = P, As, Sb$) [41, 42].

Un exemple additionnel concernant les clusters de Zintl thermoélectriques : les hexaborures alcalino-terreux (MB_6 ; $M = Ca, Sr, Ba$) et la plupart des éléments de terres rares contiennent un cluster octaédrique B_6 comme élément structural lié les uns aux autres par des liaisons normales $2c2e$ [16]. Leur structure cristalline (voir la Figure I.11 a) consiste en une structure de bore tridimensionnelle avec des ions métalliques intégrés dans les espaces inter-réseaux [43].

Des études antérieures sur la structure électronique ont révélé que l'hexaborure métallique (MB_6 ; $M = Ca, Sr, Ba$) présente à la fois une nature semi-conductrice et métallique conformément à l'élément métallique constitutif. MB_6 contenant des ions M^{2+} présentent généralement un caractère semi-conducteur et ceux contenant des ions M^{3+} présentent un caractère métallique [44]. Des calculs de bande récents, cependant, ont montré que les changements dans les distances inter-octaèdres et intra-octaèdres $B-B$ peuvent facilement changer la propriété électronique des hexaborures de semi-conducteur à bande interdite étroite à un semi-métal, résultant d'un léger chevauchement de bande [45, 46]. Les solides riches en bore (MB_6 ; $M = Ca, Sr, Ba$) ont également été identifiés comme des composants prometteurs pour les TE de type n avec un grand coefficient de Seebeck [46,47]. En raison de la liaison flexible trouvée dans les clusters Zintl, la chimie présentée ici peut être modifiée pour inclure d'autres éléments [48]. À cette fin, l'un des principaux objectifs de la science des clusters a été d'utiliser les clusters comme éléments constitutifs de matériaux aux propriétés personnalisées [42, 49].

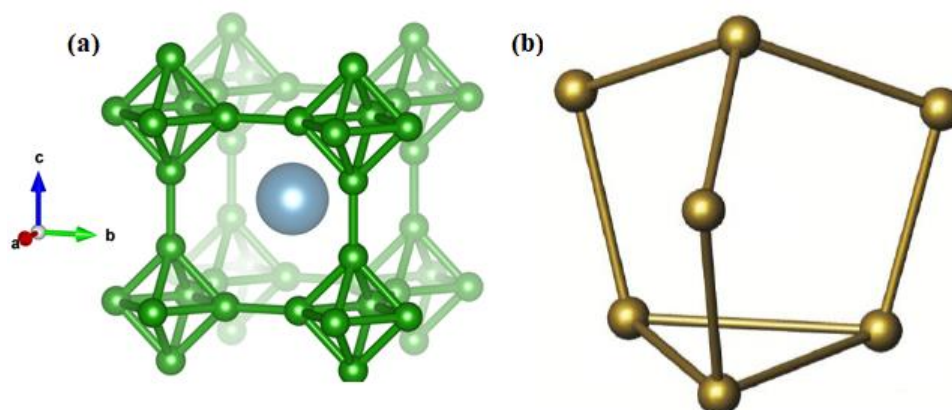


Figure I.11: (a) Section de la structure cristalline de l'hexaborure de baryum de groupe spatial $Pm\bar{3}m$, (b) la structure de P_7^{3-} [50] « Zintl ion cluster » ayant une structure de type nortricyclane.

I. 2. 4. 5. Zintl clathrates:

Les clathrates de Zintl sont la grande famille de composés d'inclusion qui combinent des structures cristallines fascinantes (contiennent des structures tridimensionnelles avec des vides (cages) où se trouvent des atomes ou des molécules invités) et des propriétés intéressantes, notamment la supraconductivité et une efficacité thermoélectrique élevée. Les clathrates de Zintl se cristallisent en six types de structure [51] ($Pm\bar{3}n$, $Fd\bar{3}m$, $P4_2/mnm$, $P6/mmm$, $I\bar{4}3m$, $P4_132$), dans lequel le type I étant le plus commun (voir la Figure I.12) [52]. Tous les clathrates sont classés comme anioniques, cationiques et neutres malgré leurs types de structure. Dans les clathrates anioniques classiques, le cadre porte une charge négative et les atomes invités sont chargés positivement (il s'agit de cations de métaux alcalins ou alcalino-terreux ou d'euprium). En outre, l'ajustement de la taille et de la masse de l'atome invité permet généralement de contrôler la conductivité thermique, notamment, l'augmentation de la masse de l'invité, le décalage hôte-invité et le désordre dans le sous-réseau invité entraînent la diminution de la conductivité thermique [51, 53] et cela apparaît dans la majorité des clathrates, qui ont une faible conductivité thermique à température ambiante (à titre d'exemple $K_l = 0.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ à température ambiante, est observé pour $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19,3}\text{Br}_2\text{I}_6$ [54] (voir la Figure I.13), cette propriété représente des capacités très intéressantes pour obtenir un ZT élevé. Le comportement du "Phonon-glass electron-crystal (PGEC)" est réalisé dans les clathrates de Zintl [51, 55, 56] en raison de ses propriétés mentionnées ci-dessus. Les matériaux PGEC possèdent des propriétés électroniques généralement associées à de bons monocristaux semi-conducteurs avec une conductivité thermique proche de celle des matériaux amorphes. En outre, les clathrates de Zintl sont des phases chimiquement stables, même lorsqu'ils contiennent une grande partie de métaux très actifs, comme le baryum ou le potassium, et même du césium [51]. Les composés clathrates ont fait l'objet de nombreuses études en raison de leur chimie unique et de leurs excellentes propriétés thermoélectriques. Les clathrates de Zintl ont montré une efficacité thermoélectrique équivalente à celle des matériaux de pointe tels que le PbTe et le SiGe . [57-59].

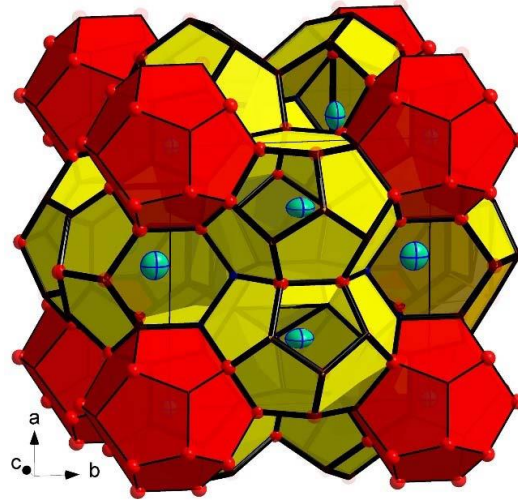


Figure I.12: Structure cristalline du clathrate-I, les dodécaèdres pentagonaux sont rouges (plus foncés), les tétrakaïdédraèdres sont jaunes, et les atomes invités sont bleus [52].

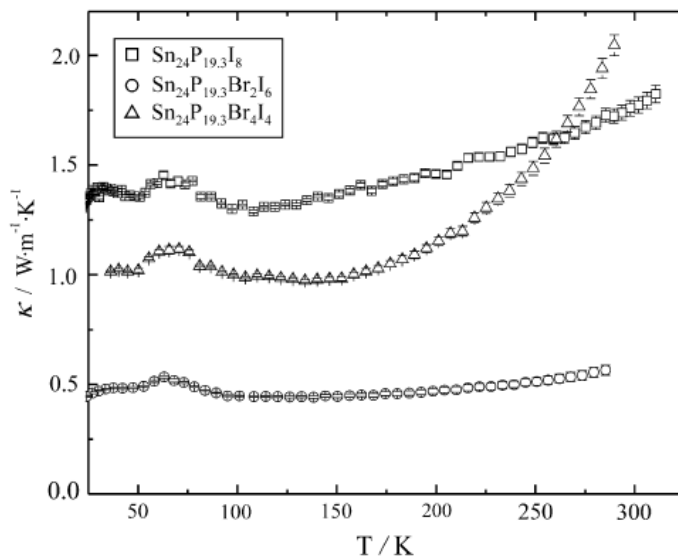


Figure I.13: Dépendance à la température de la conductivité thermique de $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{Br}_x\text{I}_{8-x}$ pour différentes concentrations. [54]

I. 2. 4. 6. Les Phases de Zintl inversées :

Un cas spécifique de phases Zintl non traditionnelles est représenté par des composés qui sont appelées “phases de Zintl inversées”. Dans ces composés, le sous-réseau cationique est constitué d’éléments post-transition ayant un octet d’électrons et transférant les électrons excédent aux éléments électronégatifs (le plus souvent des halogènes). À titre d’exemples, on peut citer le BiTeCl , isotypique au composant traditionnel de zintl KSnAs [60] (voir la Figure I.14). Pour la structure électronique KSnAs , la description $\text{K}^+[\text{SnAs}]^-$ est la plus plausible. Dans la structure BiTeCl , les atomes Bi et Te forment des liaisons à 2 centres–2 électrons et

prêtent les électrons excédent aux atomes de *Cl*. L'électronégativité du tellure n'est que légèrement supérieure à celle du bismuth ; par conséquent, la formule ionique appropriée est $[BiTe]^+Cl^-$. La comparaison des structures cristallines et électroniques des deux composés montre que les charges formelles dans *BiTeCl* ont été inversées [19].

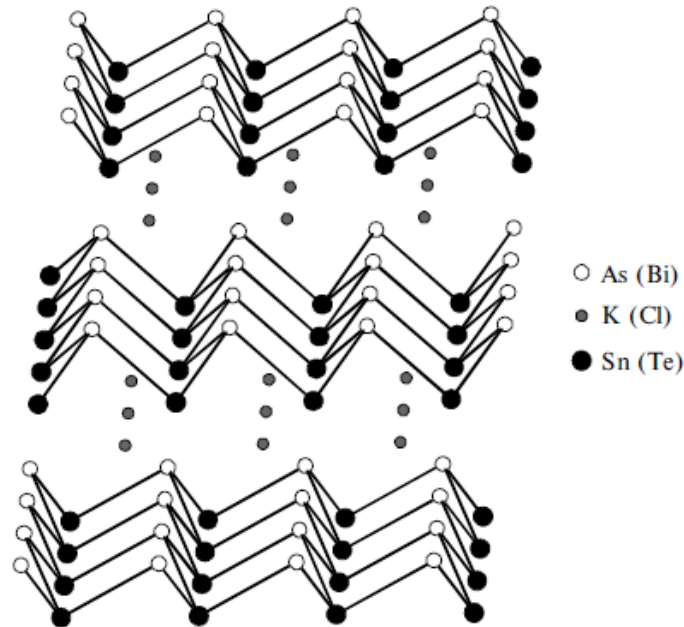


Figure I.14: Fragment des structures cristallines de *KSnAs* et *BiTeCl*; les couches ondulées d'atomes de Sn et d'As (*Te* et *Bi*) séparées par des atomes de *K* (*Cl*) sont représentées [19].

I.2.5 Quelques caractéristiques électroniques des phases de zintl :

- la bande interdite dans les phases Zintl ne dépasse pas 2,5 eV [19], de plus, les composés qui ont une plus grande bande interdite ne sont pas inclus dans le Zintl phases.
- De nombreux composés de Zintl sont des semi-conducteurs avec de petites bandes interdites ($E_g < 1 \text{ eV}$), bien que des phases Zintl semi-métalliques aient été observées, dans lesquelles les bandes de conduction et de valence se chevauchent ($E_g < 0 \text{ eV}$), aient également été rapportées [9, 61].
- De bonnes performances thermoélectriques sont le plus souvent trouvées dans des matériaux avec des bandes interdites comprises entre 0,2 et 0,6 eV [9].
 - Dans les composés binaires, la différence entre les électronégativités de l'élément A et B est relativement faible.
- Les composés de Zintl ayant généralement des concentrations de porteurs de l'ordre de $10^{18} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ce qui correspond à des semi-conducteurs fortement dopés. La plupart des composés de Zintl peuvent être dopés pour obtenir un comportement semi-

conducteur dégénéré. Par exemple, les composés, $Yb_{14}MnSb_{11}$ tolèrent $n_H > 10^{21}h^+cm^{-3}$ [9, 62].

- Les phases Zintl sont pour la plupart diamagnétiques, mais elles peuvent être paramagnétiques. Cependant, elles ne devraient pas montrer un paramagnétisme indépendant de la température (Pauli), comme cela est observé pour les métaux normaux [63, 64].

I. 2. 6. Echantillon des meilleurs composés thermoélectriques de Zintl :

Les phases de Zintl sont des matériaux thermoélectriques performants en raison de la complexité de leurs structures et de leurs liaisons, ce qui conduit à des propriétés très accordables, en plus, à une conductivité thermique du réseau exceptionnellement faible dans plusieurs cas, similaire à celle d'un isolant. Plusieurs excellents matériaux thermoélectriques en phase du type Zintl présentent des propriétés de transport prometteuses, parmi lesquels :

$Yb_{14}MnSb_{11}$:

$Yb_{14}MnSb_{11}$ est l'une des premières phases reconnues avec d'excellentes performances thermoélectriques ($ZT \sim 1$ à $1200 K$) [65, 66] et a été par la suite améliorée par alliage avec $Zn(Yb_{14}Mn_{0.5}Zn_{0.5}Sb_{11})$, conduisant à un ZT maximum de 1,1 et avec Al ($Yb_{14}Mn_{1-x}Al_xSb_{11}$) qui a un pic ZT de 1,3 à $1223K$ pour les compositions $x = 0,6$ et $0,8$ [67-69]. Ce composé ($Yb_{14}MnSb_{11}$) est un semi-conducteur diamagnétique, cristallise dans le système tétragonal de groupe spatial $I4_1/acd$ (voir la Figure I.15) [70].

$Yb_{14}MnSb_{11}$ réunit toutes les conditions préalables à pour un ZT optimal : il possède une structure complexe d'éléments lourds et c'est un semi-conducteur fortement dopé (*type P*) avec une faible résistivité électrique, une grande masse effective et une faible concentration de porteurs ($\sim 1.3 \times 10^{21}cm^{-3}$) [67, 71-73].

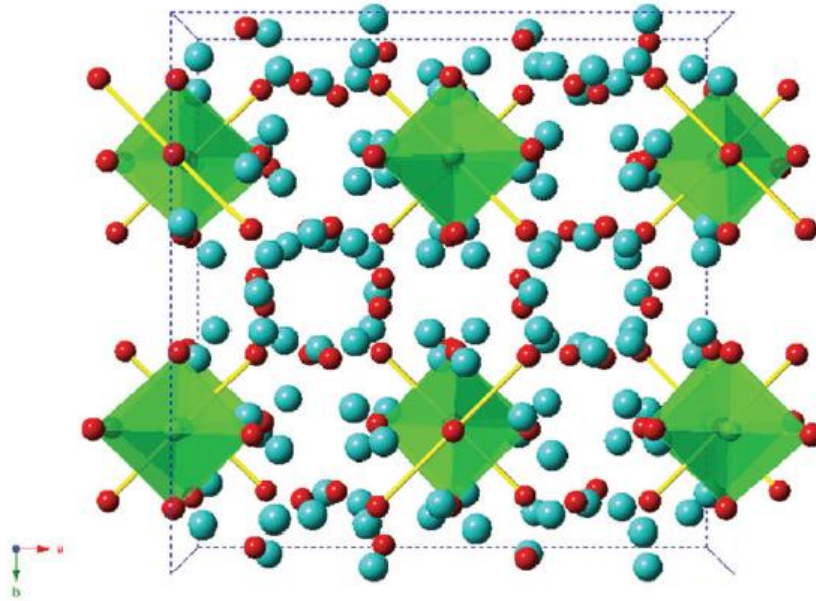


Figure I.15: Structure cristalline de $Yb_{14}MnSb_{11}$ projetée selon la direction c . Les sphères bleues représentent les atomes Yb , les tétraèdres verts représentent $[MnSb_4]^{9-}$, les sphères rouges représentent les atomes de Sb et Sb_3^{7-} est dessiné avec des liaisons jaunes [70].

Sr_3GaSb_3 :

La structure monoclinique de Sr_3GaSb_3 (groupe d'espace $P2_1/n$) caractérisée par des chaînes de tétraèdres reliés par leurs coins similaires aux polyanions ($Ca_5Al_2Sb_6$ and Ca_3AlSb_3 .) [74-76] comme le montre la Figure I.16 [65]. Dopé fortement Sr_3GaSb_3 avec Zn^{2+} sur le site Ga^{3+} conduit à une combinaison de faible conductivité thermique du réseau ($K_l = 0.45 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ at 1000K), mobilité électronique raisonnable avec une bande interdite relativement importante ($E_g > 0.5 \text{ eV}$) et par conséquent, augmentation du ZT maximum de 0.4 pour $x = 0$ à plus de 0.9 lorsque $x = 0.07$. (voir La Figure I.17)[74] par rapport aux matériaux thermoélectriques à faible coût Ca_3AlSb_3 ($ZT \sim 0.8$) et $Ca_5Al_2Sb_6$ ($ZT \sim 0.6$) [74-76].

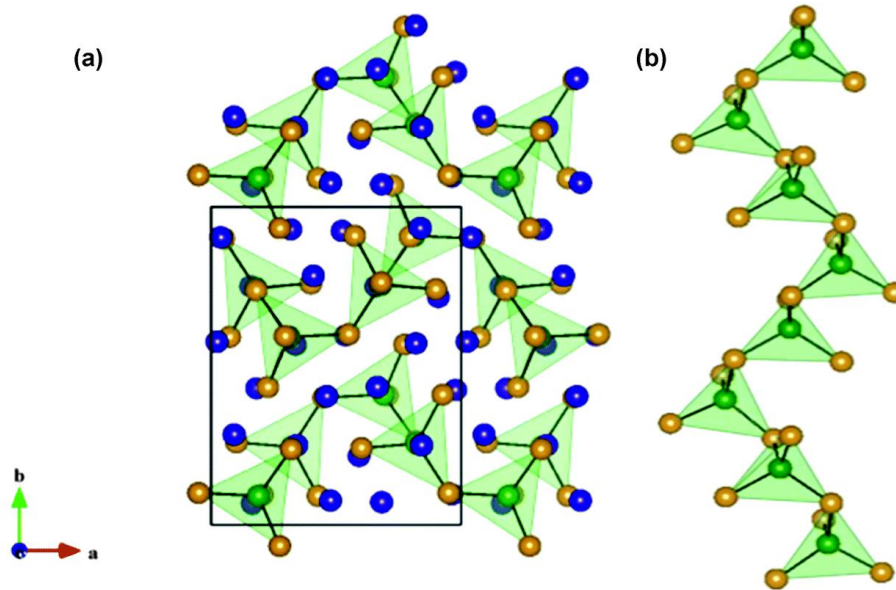


Figure I.16: Vues de Sr_3GaSb_3 , montrant (a) la maille élémentaire et (b) la connectivité de la chaîne. Les atomes Sr , Ga et Sb sont représentés respectivement par des sphères bleues, vertes et dorées [65].

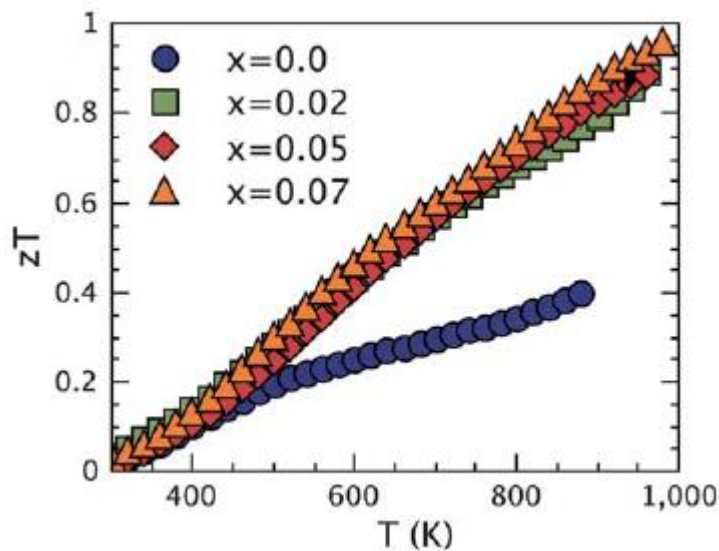


Figure I.17: Dépendance en température du facteur de mérite ZT pour $Sr_3Ga_{1-x}Zn_xSb_3$ ($x = 0, 0.02, 0.05, 0.07$) [74].

Les structures de Type $CaAl_2Si_2$:

Plusieurs composés avec le type de structure $CaAl_2Si_2$ (voir Figure I.18) ont des valeurs ZT proches de l'unité comme exemple $CaMg_2Bi_2$, $EuMg_2Bi_2$ et $YbMg_2Bi_2$, ($ZT \sim 0.4$ at 600 K, $\sim 2 \times 10^{18} Cm^{-3}$ à température ambiante) [77], ou Antimoniures ternaires AX_2Sb_2 : $X = Cd, Zn$; $A = Ca, Yb, Eu$) qui présentent des performances thermoélectriques prometteuses à la température de 500–800 K ; le facteur de mérite le plus élevé rapporté dans cette famille est

de 1.2 à 700 K dans $YbCd_{1.6}Zn_{0.4}Sb_2$ [78], tandis que des valeurs ZT comprises entre 0,5 et 1,1 sont typiques [79–85].

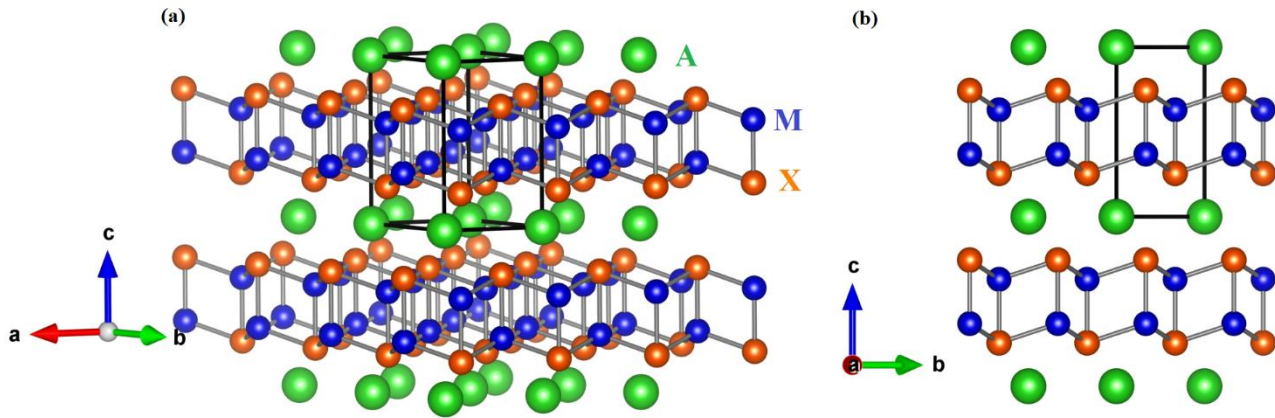


Figure I.18: La structure cristalline des composés AM_2X_2 avec le type de structure $CaAl_2Si_2$. (a) montrant les couches $M - X$ et les cations A, (b) vue selon l'axe a .

De nombreux composés de Zintl n'ont pas été étudiés au-delà de leur caractérisation cristallographique initiale, ce qui constitue une mine de candidats supplémentaires pour les matériaux thermoélectriques [65].

I. 3. Théorie du transport de Boltzmann

I. 3. 1. L'équation de transport de Boltzmann pour les électrons :

La théorie du transport de Boltzmann décrit le flux de porteurs dû à des champs extérieurs (L'action du champ électrique et du gradient de température...) qui conduisent le système thermodynamique à être hors d'équilibre. A l'équilibre, la fonction de distribution d'un gaz d'électrons d'énergie $\varepsilon(\vec{K})$ est donnée par la fonction de Fermi-Dirac, qui décrit la probabilité d'occupation d'un état par un électron situé à la position \vec{r} avec un vecteur d'ond \vec{K} [86].

$$f_0(\vec{r}, \vec{K}) = \frac{1}{1 + e^{[\varepsilon(\vec{K}) - \mu(\vec{r})]/k_B T(\vec{r})}} \quad (I. 19)$$

Dans un système hors équilibre, la fonction de distribution passe de f_0 à $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ qui dépendent des coordonnées spatiales \vec{r} , du vecteur d'onde \vec{K} et du temps t .

Selon le théorème de Liouville [87], en l'absence de collisions avec les impuretés, la fonction de distribution $f(\vec{r}, \vec{K}, t)$ reste constante avec le temps. Dans ce cas, elle peut s'écrire comme suit :

$$f(\vec{r}, \vec{K}, t) = f(\vec{r} + \Delta\vec{r}, \vec{K} + \Delta\vec{K}, t + \Delta t) \quad (I. 20)$$

Alors l'équation de transport est :

$$\frac{df}{dt} = 0 \quad (I. 21)$$

Lorsque les électrons interagissent et se dispersent en raison de la présence de forces appliquées (la diffusion des particules par les gradients de température, la diffusion par les impuretés, les phonons ou les défauts...), on obtient :

$$\frac{df}{dt} = \vec{v} \cdot \nabla_{\vec{r}} f + \frac{1}{\hbar} \vec{F} \cdot \nabla_{\vec{k}} f + \frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{collision} \quad (I. 22)$$

Où \vec{v} est la vitesse de la particule. La variation dans le temps de la fonction de distribution peut être exprimée comme la somme de deux termes liés aux forces appliquées ; le champ externe (drift) et les forces internes (collisions).

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \underbrace{-\vec{v} \cdot \nabla_{\vec{r}} f - \frac{1}{\hbar} \vec{F} \cdot \nabla_{\vec{k}} f}_{drift} - \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{collision} \quad (I. 23)$$

Dans l'état stationnaire $\partial f / \partial t = 0$:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{drift} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{collision} = 0 \quad (I. 24)$$

Puisque le terme de collision est difficile à expliquer de manière générale. Une hypothèse de temps de relaxation a été proposée en 1954 par Bhatnagar, Gross et Kross (BGK) [88] pour simplifier l'analyse du terme de collision de l'équation de Boltzmann, qui consiste à écrire le terme de collision dans la formule suivante:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{collision} = - \frac{f(\vec{r}, \vec{k}, t) - f_0(\vec{r}, \vec{k})}{\tau_{\vec{k}}} \quad (I. 25)$$

Où $\tau_{\vec{k}}$ est le temps de relaxation, inverse de la fréquence de collision. Cette formule signifie que si les champs externes sont écrasés en $t = 0$, le système revient exponentiellement à l'état d'équilibre du fait de l'existence de collisions. Le terme de (drift) devient alors nul.

I. 3. 2. Linéarisation de l'équation de Boltzmann :

A partir de l'équation (I. 23) et de l'équation (I. 25), nous pouvons obtenir l'équation de Boltzmann pour les états stationnaires, sous l'influence d'une force externe (champ électromagnétique \vec{F}) :

$$\vec{v}_{\vec{k}} \cdot \nabla_{\vec{r}} f + \frac{1}{\hbar} \vec{F} \cdot \nabla_{\vec{k}} f = - \frac{f(\vec{r}, \vec{k}, t) - f_0(\vec{r}, \vec{k})}{\tau_{\vec{k}}} \quad (\text{I. 26})$$

$$\vec{F} = e[\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}] \quad (\text{I. 27})$$

Où e est la charge de l'électron. On écrit $(\nabla_{\vec{r}} f)$ en terme de gradient de température et on détermine \vec{v} en fonction de l'état \vec{k} :

$$\vec{v}_{\vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}} \quad (\text{I. 28})$$

Où $\varepsilon_{\vec{k}}$ est l'énergie de bande.

$$\vec{v}_{\vec{k}} \cdot \frac{\partial f}{\partial T} \nabla_{\vec{r}} T + \frac{1}{\hbar} e[\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}] \cdot \nabla_{\vec{k}} f = - \frac{f(\vec{r}, \vec{k}, t) - f_0(\vec{r}, \vec{k})}{\tau_{\vec{k}}} \quad (\text{I. 29})$$

En l'absence de champs magnétiques $\vec{B} = \vec{0}$, et en supposant l'homogénéité de l'espace $\nabla_{\vec{r}} T = 0$, l'équation de Boltzmann (ETB) est :

$$\frac{e}{\hbar} \vec{E} \nabla_{\vec{k}} f = - \frac{f(\vec{r}, \vec{k}, t) - f_0(\vec{r}, \vec{k})}{\tau_{\vec{k}}} \quad (\text{I. 30})$$

On peut remplacer $\nabla_{\vec{k}} f$ par $\nabla_{\vec{k}} f_0$ comme une solution approximative puis on obtient [86] :

$$f_{\vec{k}} \approx f_0 - \frac{e}{\hbar} \tau_{\vec{k}} \nabla_{\vec{k}} f_0 \cdot \vec{E} \quad (\text{I. 31})$$

Avec :

$$\nabla_{\vec{k}} f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} \cdot \frac{\partial \varepsilon_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}} = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}} \cdot \hbar \vec{v}_{\vec{k}} \quad (\text{I. 32})$$

La fonction de distribution de l'équation de Boltzmann linéarisée en fonction de l'énergie de bande $\varepsilon_{\vec{k}}$ et de la vitesse de groupe $\vec{v}_{\vec{k}}$:

$$f_{\vec{k}} \approx f_0(\varepsilon_{\vec{k}}) + e \left(- \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \tau_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} \cdot \vec{E} \quad (\text{I. 33})$$

L'approximation est très efficace dans les champs électriques faibles, lorsque $|f - f_0| \ll f_0$

I. 3. 3. Les coefficients de transport :

La perturbation d'un champ électrique ou d'un gradient de température induit des courants électriques ou thermiques dans un matériau. Au niveau macroscopique, les relations locales entre le champ électrique \vec{E} et le gradient de température ∇T avec leur courant électrique correspondant \vec{J} pour un solide isotrope sont [89]:

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} + S \sigma \cdot (-\nabla T) \quad (\text{I. 34})$$

où σ est la conductivité électrique, S est défini comme la différence de tension produite par un gradient de température donné lorsque le courant électrique est nul.

Au niveau microscopique du transport, le courant électrique est défini par :

$$\vec{J} = e \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} \quad (\text{I. 35})$$

$$\vec{J} = e \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} = e f_0(\epsilon_{\vec{k}}) \sum_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} + e^2 \sum_{\vec{k}} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \tau_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} \cdot \vec{E} \quad (\text{I. 36})$$

Selon l'équation (I. 36), en l'absence de gradient de température, le courant électrique est donné par $\vec{J} = \sigma \vec{E}$, et alors la conductivité électrique au niveau microscopique peut être formulée comme [90] :

$$\sigma = e^2 \sum_{\vec{k}} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \tau_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} \quad (\text{I. 37})$$

Le coefficient de Seebeck s'écrit comme suit :

$$S = \frac{\sum_{\vec{k}} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \tau_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} (\epsilon_{\vec{k}} - \mu)}{eT \sum_{\vec{k}} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \tau_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}}} \quad (\text{I. 38})$$

Ce qui indique que la thermo-puissance S est une énergie moyenne d'un électron dans la fenêtre de Fermi dans la condition de circuit ouvert [91].

La contribution électronique à la conductivité thermique k_e peut être définie comme suit :

$$k_e = k_0 - T \sigma S^2 \quad (\text{I. 39})$$

où k_0 est la conductivité thermique électronique lorsque le gradient de potentiel électrochimique à l'intérieur de l'échantillon est nul [92].

$$k_e = K_B^2 T \sum_{\vec{k}} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \tau_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} \left(\frac{\epsilon_k - \mu}{K_B T} \right)^2 - T \sigma S^2 \quad (\text{I. 40})$$

Pour simplifier le calcul des coefficients thermoélectriques, le temps de relaxation des porteurs est traité comme une constante dans le code BoltzTraP [93]. Cette méthode est appelée approximation du temps de relaxation constant (CRTA). Sous l'hypothèse que le temps de relaxation τ est indépendant de la direction [93]. A partir de l'équation (I. 37), en remplaçant le temps de relaxation $\tau_{\vec{k}}$ (dépend de la direction du vecteur d'onde \vec{k}) par τ (indépendant de la direction), la conductivité électrique par τ est écrite comme :

$$\frac{\sigma}{\tau} = e^2 \sum_{\vec{k}} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \vec{v}_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} \quad (\text{I. 41})$$

S devient indépendant de τ et ses valeurs sont en accord avec de nombreux résultats expérimentaux tant que la relaxation du porteur $\tau(E)$ ne varie pas significativement sur une échelle d'énergie de quelques $K_B T$ [94].

$$S = \frac{\sum_{\vec{k}} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \vec{v}_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} (\epsilon_k - \mu)}{eT \sum_{\vec{k}} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \vec{v}_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}}} \quad (\text{I. 42})$$

Bibliographie

- [1] T.J. Seebeck, Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin 265, 1822–1823 (1821)
- [2] Hawkins and Staff Hawkins Electrical Guide Number One (New York: Theo. Audel and Company, 1917) 95
- [3].J. C. Peltier, Ann. Chim. 1834, LV1 371.
- [4] W. Thomson, Proc. Roy. Soc. Edinburgh 1851, 91–98.
- [5]. E. Altenkirch, Phys. Z. 12, 920 (1911)
- [6] Petr Levinsky, Université de Lorraine; Czech Technical University in Prague, 2018.
- [7] G. E. R. Schulze: Metallphysik, Akademie-Verlag, Berlin 1967
- [8] Rüdiger Kniep, in Chemistry, Structure, and Bonding of Zintl Phases and Ions: Selected Topics and Recent Advances (1996), pp. xvii..
- [9] Alexandra Zevalkink, California Institute of Technology, 2014.
- [10] F Laves, Die Naturwissenschaften, 244 (1941).
- [11] R. Nesper, Bonding patterns in intermetallic compounds, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 30, 789-817 (1991).
- [12] Jiong Jiang and Susan M Kauzlarich, Chemistry of materials **18** (2), 435 (2006).
- [13] Wilhelm Klemm, Angewandte Chemie **62** (6), 133 (1950).
- [14] Susan Mary Kauzlarich, (No Title) (1996).
- [15] Emmanuel Mooser and WB Pearson, Physical Review **101** (5), 1608 (1956).
- [16] Ulrich Muller, *Inorganic structural chemistry*. (John Wiley & Sons, 2007).
- [17] Arne Kjekshus, Acta Chemica Scandinavica **18**, 2379 (1964).
- [18]. W. Klemm, Proc. Chem. Soc. London 1958, 329.
- [19] AV Shevelkov and MM Shatruck, Russian Chemical Bulletin **50**, 337 (2001).
- [20] V. Russell, F. A. Kanda, and A. J. King, Acta Cryst. 6, 870 (1953).

- [21] Ebrahim Sadeghi, Naeimeh Sadat Peighambaroust, Masoumeh Khatamian, Ugur Unal, and Umut Aydemir, *Scientific reports* **11** (1), 3337 (2021).
- [22] Jens Kortus, II Mazin, Kirill D Belashchenko, Vladimir P Antropov, and LL Boyer, *Physical Review Letters* **86** (20), 4656 (2001).
- [23] David R Armstrong and Peter G Perkins, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* **75**, 12 (1979).
- [24] Ivanovskii et al.: *Russ. J. Inorg. Chem.* 45 (2000) 1234.
- [25] S. Suzuki, S. Higai and K. Nakao: submitted to *J. Phys. Soc. Jpn.* (2001).
- [26] K_ Wade, in *Advances in inorganic chemistry and radiochemistry* (Elsevier, 1976), Vol. 18, pp. 1.
- [27] Susan M Kauzlarich, Shawna R Brown, and G Jeffrey Snyder, *Dalton Transactions* (21), 2099 (2007).
- [28] Johanna Nylén, Magnus Andersson, Sven Lidin, and Ulrich Häussermann, *Journal of the American Chemical Society* **126** (50), 16306 (2004).
- [29] Viktor Hlukhyy, Steffen Eck, and Thomas F Fässler, *Inorganic chemistry* **45** (18), 7408 (2006).
- [30] Sandrine Sportouch and Mercuri G Kanatzidis, *Journal of Solid State Chemistry* **162** (2), 158 (2001).
- [31] D. Young, K. Mastronardi, P. Khalifah, C-C Wang, R. J. Cava, and A. P. Ramirez, *Appl. Phys. Lett.* 74, 3999 (1999).
- [32] Z Fisk, PC Canfield, JD Thompson, and MF Hundley, *Journal of alloys and compounds* **181** (1-2), 369 (1992).
- [33] M. Kasaya, K. Katoh, and K. Kakegahara, *Solid State Commun.* 78, 797 (1991); K. Takegahara, H. Harima, Y. Kaneta, and A. Yanese, *J. Phys. Soc. Jpn.* 62, 2103 (1993).
- [34] R. V. Skolozdra, P. S. Salamakha, A. L. Ganzjuk, and O. I. Bodak, *Inorg. Mater.* 29, 26 (1993).
- [35] Katsuhiko Takegahara and Yasunori Kaneta, *Progress of Theoretical Physics Supplement* **108**, 55 (1992).

- [36] T. Takabatake, S-I Miyata, H. Fujii, Y. Aoki, T. Suzuki, T. Fujita, J. Sakurai, and T. Hiraoka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 4412 (1990).
- [37] Meitian Wang, Robert McDonald, and Arthur Mar, *Inorganic chemistry* **38** (14), 3435 (1999).
- [38] CDW Jones, KA Regan, and FJ DiSalvo, *Physical Review B* **58** (24), 16057 (1998).
- [39] P Larson, SD Mahanti, J Salvador, and MG Kanatzidis, *Physical Review B* **74** (3), 035111 (2006).
- [40] Xian-Juan Feng, Yurii Prots, Matej Bobnar, Marcus Peter Schmidt, Walter Schnelle, Jing-Tai Zhao, and Yuri Grin, *Chemistry—A European Journal* **21** (41), 14471 (2015).
- [41] Robert SP Turbervill and Jose M Goicoechea, *Chemical reviews* **114** (21), 10807 (2014).
- [42] Santanab Giri, GN Reddy, and Puru Jena, *the Journal of Physical Chemistry Letters* **7** (5), 800 (2016).
- [43] Konny Schmitt, Claudia Stückl, Herbert Ripplinger, and Barbara Albert, *Solid state sciences* **3** (3), 321 (2001).
- [44] M Ishii, M Aono, S Muranaka, and S Kawai, *Solid State Communications* **20** (4), 437 (1976).
- [45] S. Massidda, A. Continenza, T.M. de Pascale, R. Monnier, *Z. Phys. B* **102** (1997) 83.
- [46] Masatoshi Takeda, Tadahiro Fukuda, Ferrer Domingo, and Takahiro Miura, *Journal of Solid State Chemistry* **177** (2), 471 (2004).
- [47] K Kaymura and M Takeda, presented at the IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2011 (unpublished).
- [48] Dong Sun, Andrew E Riley, Ashley J Cadby, Erik K Richman, Scott D Korlann, and Sarah H Tolbert, *Nature* **441** (7097), 1126 (2006).
- [49] SN Khanna and P Jena, *Physical Review B* **51** (19), 13705 (1995).
- [50] Juli-Anna Dolyniuk and Kirill Kovnir, *Crystals* **3** (3), 431 (2013).
- [51] Andrei V Shevelkov and Kirill Kovnir, *Zintl Phases: Principles and Recent Developments*, 97 (2011).

- [52] Sviatoslav A Baranets, Amanda B Childs, Hua He, and Svilen Bobev, *Crystals* **10** (4), 298 (2020).
- [53] Andrei Vladimirovich Shevelkov, *Russian Chemical Reviews* **77** (1), 1 (2008).
- [54] Julia V Zaikina, Walter Schnelle, Kirill A Kovnir, Andrei V Olenov, Yuri Grin, and Andrei V Shevelkov, *Solid state sciences* **9** (8), 664 (2007).
- [55] GA Slack, *Chemical Rubber: Boca Raton, FL, USA* (1995).
- [56] GSn Nolas, JL Cohn, GA Slack, and SB Schujman, *Applied Physics Letters* **73** (2), 178 (1998).
- [57] VL Kuznetsov, LA Kuznetsova, AE Kaliazin, and DM Rowe, *Journal of Applied Physics* **87** (11), 7871 (2000).
- [58] Ali Saramat, Göran Svensson, AEC Palmqvist, Christian Stiewe, Eckhard Müller, Dieter Platzek, SGK Williams, DM Rowe, JD Bryan, and GD Stucky, *Journal of Applied Physics* **99** (2) (2006).
- [59] Eric S Toberer, M Christensen, BB Iversen, and G Jeffrey Snyder, *Physical Review B* **77** (7), 075203 (2008).
- [60] J Klein and B Eisenmann, *Materials research bulletin* **23** (4), 587 (1988).
- [61] Iliya Todorov, Duck Young Chung, Linhui Ye, Arthur J Freeman, and Mercouri G Kanatzidis, *Inorganic chemistry* **48** (11), 4768 (2009).
- [62] Eric S Toberer, Catherine A Cox, Shawna R Brown, Teruyuki Ikeda, Andrew F May, Susan M Kauzlarich, and G Jeffrey Snyder, *Advanced Functional Materials* **18** (18), 2795 (2008).
- [63] Reinhard Nesper, *Progress in solid state chemistry* **20** (1), 1 (1990).
- [64] R. Ferro, A. Saccone, *Intermetallic chemistry*, Elsevier, 2008. Page 270
- [65] G JEFF Snyder, *Thermoelectr. Mater. Devices* **1**, 9781782624042 (2016).
- [66] Shawna R Brown, Susan M Kauzlarich, Franck Gascoin, and G Jeffrey Snyder, *Chemistry of materials* **18** (7), 1873 (2006).

- [67] Eric S Toberer, Catherine A Cox, Shawna R Brown, Teruyuki Ikeda, Andrew F May, Susan M Kauzlarich, and G Jeffrey Snyder, *Advanced Functional Materials* **18** (18), 2795 (2008).
- [68] Shawna R Brown, Susan M Kauzlarich, Franck Gascoin, and G Jeffrey Snyder, *Chemistry of materials* **18** (7), 1873 (2006).
- [69] Shawna R Brown, Eric S Toberer, Teruyuki Ikeda, Catherine A Cox, Franck Gascoin, Susan M Kauzlarich, and G Jeffrey Snyder, *Chemistry of Materials* **20** (10), 3412 (2008). [70] Yufei Hu, Sabah K Bux, Jason H Grebenkemper, and Susan M Kauzlarich, *Journal of Materials Chemistry C* **3** (40), 10566 (2015).
- [71] Julia Y Chan, Marilyn M Olmstead, Susan M Kauzlarich, and David J Webb, *Chemistry of materials* **10** (11), 3583 (1998).
- [72] RA Ribeiro, Y Hadano, S Narazu, K Suekuni, MA Avila, and T Takabatake, *Journal of Physics: Condensed Matter* **19** (37), 376211 (2007).
- [73] Aaron P Holm, Tadashi C Ozawa, Susan M Kauzlarich, Simon A Morton, G Dan Waddill, and James G Tobin, *Journal of Solid State Chemistry* **178** (1), 262 (2005).
- [74] Alex Zevalkink, Wolfgang G Zeier, Gregory Pomrehn, Eugen Schechtel, Wolfgang Tremel, and G Jeffrey Snyder, *Energy & Environmental Science* **5** (10), 9121 (2012).
- [75] Eric S Toberer, Alexandra Zevalkink, Nicole Crisosto, and G Jeffrey Snyder, *Advanced Functional Materials* **20** (24), 4375 (2010).
- [76] Alex Zevalkink, Eric S Toberer, Wolfgang G Zeier, Espen Flage-Larsen, and G Jeffrey Snyder, *Energy & Environmental Science* **4** (2), 510 (2011).
- [77] Andrew F May, Michael A McGuire, David J Singh, Jie Ma, Olivier Delaire, Ashfia Huq, Wei Cai, and Hsin Wang, *Physical Review B* **85** (3), 035202 (2012).
- [78] Xiao-Jun Wang, Mei-Bo Tang, Hao-Hong Chen, Xin-Xin Yang, Jing-Tai Zhao, Ulrich Burkhardt, and Yuri Grin, *Applied Physics Letters* **94** (9) (2009).
- [79] Franck Gascoin, Sandra Ottensmann, Daniel Stark, Sossina M Haïle, and G Jeffrey Snyder, *Advanced Functional Materials* **15** (11), 1860 (2005).
- [80] Hui Zhang, Jing-Tai Zhao, Yu Grin, Xiao-Jun Wang, Mei-Bo Tang, Zhen-Yong Man, Hao-Hong Chen, and Xin-Xin Yang, *The Journal of chemical physics* **129** (16) (2008).

- [81] H. Zhang, L. Fang, M.-B. Tang, H.-H. Chen, X.-X. Yang, X. Guo, J.-T. Zhao, and Y. Grin, *Intermetallics* **18**, 193 (2010).
- [82] Q.-G. Cao, H. Zhang, M.-B. Tang, H.-H. Chen, X.-X. Yang, Y. Grin, and J.-T. Zhao, *J. Appl. Phys.* **107**, 053714 (2010).
- [83] K. Guo, Q.-G. Cao, X.-J. Feng, M.-B. Tang, H.-H. Chen, X. Guo, L. Chen, Y. Grin, and J.-T. Zhao, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4043 (2011).
- [84] H. Zhang, M. Baitinger, M.-B. Tang, Z.-Y. Man, H.-H. Chen, X.-X. Yang, Y. Liu, L. Chen, Y. Grin, and J.-T. Zhao, *Dalton Trans.* **39**, 1101 (2010).
- [85] E. S. Toberer, A. F. May, B. Melot, E. Flage-Larsen, and G. J. Snyder, *Dalton Trans.* **39**, 1046 (2010).
- [86] Andrés Cantarero and F Xavier Àlvarez, *Nanoscale Thermoelectrics*, **1** (2014).
- [88] Prabhu Lal Bhatnagar, Eugene P Gross, and Max Krook, *Physical review* **94** (3), 511 (1954).
- [89] TJ Scheidemantel, C Ambrosch-Draxl, Timo Thonhauser, JV Badding, and Jorge O Sofo, *Physical Review B* **68** (12), 125210 (2003).
- [90] T Thonhauser, TJ Scheidemantel, JO Sofo, JV Badding, and GD Mahan, *Physical Review B* **68** (8), 085201 (2003).
- [91] Zhiting Tian, Sangyeop Lee, and Gang Chen, *Annual review of heat transfer* **17** (2014).
- [92] GD Mahan and JO Sofo, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **93** (15), 7436 (1996).
- [93] GK Madsen and DJCoPhC Singh, *Comput. Phys. Commun.* **67** (2006).
- [94] David Parker and David J Singh, *Physical Review B* **82** (3), 035204 (2010).

Chapitre II

Méthodes de calcul

Chapitre II: Méthodes de calcul

II. 1. Introduction

Au cours du dernier siècle, la mécanique quantique a été l'une des clés importantes pour comprendre les propriétés de la matière et l'évolution des objets microscopiques par rapport aux objets macroscopiques, ce fait est basé sur la résolution de l'équation de Schrödinger [1], mais malheureusement, quand on veut utiliser cette équation fondamentale sur un système où le nombre de particules est de l'ordre 10^{22} , à titre d'exemple, il s'avère que la solution de cette équation est impossible à trouver, en effet, elle possède une solution exacte seulement pour des systèmes atomiques ou moléculaires qui comportent un ou deux électrons. C'est la raison pour laquelle la résolution du problème de nombreux particules "*many body problem*" a été l'un des plus grands défis de la mécanique quantique au siècle dernier. De nombreuses approximations théoriques ont été proposées pour interpréter des mesures expérimentales ou prédire les propriétés des matériaux. Ce dilemme a été résolu par l'introduction de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). En 1964, Walter Kohn et Pierre Hohenberg ont prouvé qu'une solution au problème des N particules peut être obtenue en utilisant uniquement la densité électronique des systèmes comme variable, ce qui est beaucoup plus simple que la fonction d'onde. Ce théorème est très général et a une large applicabilité dans la mécanique quantique.

Dans ce chapitre, nous mettrons en évidence sur l'arrière-plan théorique des méthodologies pour résoudre approximativement le problème à plusieurs électrons tels que les méthodes de Hartree-Fock, de Thomas-Fermi et de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), cette dernière, basée sur le théorème de Hohenberg-Kohn, sert de cadre théorique général pour cette thèse. Les présents principes sont très généraux et seuls les développements dans le domaine de la matière condensée sont abordés. Par la suite, nous expliquerons le formalisme utilisé, en particulier, l'explication des équations de Kohn-Sham et l'importance de la notion de la fonctionnelle d'échange-corrélation, ainsi que les différents types de fonctionnelles (LDA, GGA...).

II. 2. Le problème de la structure électronique :

Le comportement des atomes et des électrons est décrit par les lois de la mécanique quantique et l'état d'un système peut être entièrement décrit par une fonction d'onde Ψ , qui dépend des coordonnées de toutes les particules du système. Le but ultime des calculs de structures électroniques est de résoudre l'équation de Schrödinger [1].

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = \hat{H} \Psi(r, t) \quad (\text{II. 1})$$

L'équation peut être séparée en parties spatiales et temporelles, dans le cas de l'état stationnaire, le hamiltonien devient indépendant du temps. Dans ce cas on peut écrire l'équation de Schrödinger, qui s'applique à des particules non relativiste, sous la forme suivant :

$$\Psi(r, t) = \Psi(r)\varphi(t) \quad (\text{II. 2})$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi(t) = E\varphi(t) \quad (\text{II. 3})$$

$$\hat{H}\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (\text{II. 4})$$

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (\text{II. 5})$$

Où Ψ représente la fonction d'onde du système et E est l'énergie totale du cristal, \hat{H} représente l'opérateur hamiltonien total du système contenant l'énergie cinétique et l'énergie potentielle des particules. Pour un système composé de N noyaux et n électrons \hat{H} peut s'écrire :

$$H = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \quad (\text{II. 6})$$

$$\left\{ \begin{aligned} \hat{H} = & \underbrace{\sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i}_{T_e} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2M_N} \Delta_i}_{T_N} + \underbrace{\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{V_{e-e}} \\ & + \underbrace{\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}}_{V_{N-N}} - \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|}}_{V_{e-N}} \end{aligned} \right\} \quad (\text{II. 7})$$

$Z_\alpha Z_\beta$ sont les nombres atomiques des noyaux α et β , \vec{r}_i ($i = 1 \dots N$) représente les vecteurs positions des électrons, \vec{R}_α ($\alpha = 1 \dots n$) sont les vecteurs positions des noyaux. Le système de coordonnées, entièrement développé, est explicitement illustré pour $N = n = 2$ sur la (Figure II.1). Les deux premiers termes décrivent l'énergie cinétique des n électrons de masse m_e et des N noyaux de masse M_N . Les trois autres termes représentent l'interaction coulombienne répulsive électron-électron, noyau-noyau et l'interaction coulombienne attractive entre les noyaux et les électrons, respectivement.

L'équation de Schrödinger pourra donc être représentée sous la forme :

$$(T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N})\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) = E\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad (\text{II. 8})$$

La résolution exacte de l'équation n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes. Pour les systèmes à plusieurs corps ($N > 2$), l'équation contient

$3(z + 1)n$ variables, et puisque on trouve dans un 1cm^3 d'un solide cristallin près de 10^{22} atomes, en raison du degré élevé de complexité, il est donc nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée.

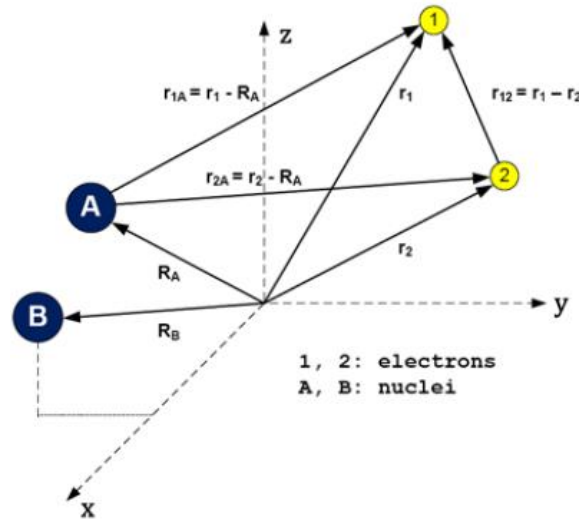


Figure II.1 : Le système de coordonnées correspondant à l'équation (III. 7) pour $N = n = 2$ [2].

II. 3. L'approximation de Born-Oppenheimer

La masse des noyaux beaucoup plus lourde que celle des électrons (est 1837 fois plus grande que celle d'un électron) [3], pour cette raison, les noyaux se déplacent relativement beaucoup plus lentement que les électrons ($v_{electron} \sim 10^6 \text{m/s}$) et donc on peut admettre que les noyaux sont considérés immobiles [4]. Dans ce cas, la résolution de l'équation de Schrödinger porte uniquement sur la fonction d'onde des électrons, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle ($T_N = 0$) et l'énergie d'interaction noyau-noyau (v_{N-N}) devient constante, cela peut se faire par un choix judicieux de l'origine [5], et l'hamiltonien prendra la forme :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \tag{II. 9}$$

$$H_e = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \tag{II. 10}$$

L'équation de Schrödinger électronique peut s'écrire alors comme suit :

$$\hat{H}_e \Psi = E_e \Psi \tag{II. 11}$$

E_e : représente l'énergie des électrons qui se déplacent dans le champ créé par des noyaux fixes.

L'approximation adiabatique réduit le degré de complexité, cependant, l'équation n'est toujours pas résolue. De ce fait, d'autres approximations sont introduites, citons à titre d'exemple, la méthode de Hartree et Hartree-Fock.

II. 4. L'approximation de Hartree

L'approximation de Hartree [6] donne une manière de réduire l'équation (II. 10) du problème que nous pouvons résoudre. Tout d'abord, considérons un système à particules multiples où ces dernières sont toutes distinguables, dans ce système les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons. De ce fait, l'hamiltonien du système a la forme :

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (\text{II. 12})$$

Hartree suppose que les états propres $\Psi(\vec{r})$ de l'hamiltonien total peuvent être écrits comme un produit d'états de particules uniques $\Psi_i(\vec{r})$:

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^n \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 13})$$

L'équation de Schrödinger à n électrons se ramène, donc, à n équations de Schrödinger à 1 électron:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 14})$$

$V_{ext}(\vec{r})$ représente l'interaction attractive entre l'électron et les noyaux, $V_H(\vec{r})$ est le potentiel de Hartree.

Le potentiel moyen d'un seul électron :

$$V_H(\vec{r}_i) = \sum_{i \neq j} \int \frac{|\psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (\text{II. 15})$$

$\psi_j(r_j)$ est une fonction d'onde d'un seul électron.

La difficulté à résoudre ce problème est que le potentiel de Hartree relie les solutions de chacun des états à particule unique. En d'autres termes, le potentiel pour une particule dépend des états de toutes les autres particules au nombre de $n - 1$.

La fonction d'onde dans la théorie de Hartree n'est pas antisymétrique sous l'échange de coordonnées électroniques et ne suit donc pas le principe de Pauli [7].

II. 5. Approximation de Hartree-Fock :

La propriété déterminante de l'approximation de Hartree-Fock, en tant qu'amélioration de la méthode de Hartree. Les électrons sont des fermions qui obéissent au principe d'exclusion de Pauli [7]. Cela nécessite que la fonction d'onde des électrons soit antisymétrique en ce qui concerne l'échange des coordonnées r de n'importe quelle paire d'électrons :

$$\psi(r_1, \dots, r_i, \dots, r_j, \dots, r_N) = -\psi(r_1, \dots, r_j, \dots, r_i, \dots, r_N) \quad (\text{II. 16})$$

A cause de l'indiscernabilité et du spin des électrons, Fock et Slater [8] proposèrent d'exprimer la fonction d'onde totale Ψ sous la forme d'un déterminant de Slater [9], est que la fonction d'onde d'essai est choisie pour être un déterminant de Slater des états de particules uniques mutuellement orthonormés :

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \psi_n(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_n(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_n) & \psi_2(\vec{r}_n) & \dots & \psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II. 17})$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est un facteur de normalisation [10] :

Le principe variationnel permet alors de calculer cette fonction en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes monoélectronique ψ_i . On se ramène ainsi à une équation d'onde monoélectronique qui est une généralisation de l'équation de Hartree :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_X(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{II. 18})$$

$V_X(\vec{r})$ est le terme de Fock [11] définit par son action sur une fonction d'onde $\psi_i(\vec{r})$:

$$V_X(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) = - \sum \int \frac{\psi_j^*(\vec{r}')\psi_j(\vec{r})\psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \delta_{\sigma_i \sigma_j} d\vec{r}' \quad (\text{II. 19})$$

Le terme de spin $\delta_{\sigma_i \sigma_j}$ est pris en compte ici.

Ce potentiel est nul pour des électrons de spins antiparallèles, alors que V_{ext} et V_H sont les mêmes que ceux qui apparaissent dans l'équation de Hartree.

II. 5. 1. Limite de l'approximation de Hartree-Fock :

Le terme d'échange de Fock apparait du fait que les électrons sont des fermions et par conséquent obéissent au principe de Pauli, ce terme est responsable de la séparation de l'énergie entre les électrons, on voit alors que l'échange est une séparation spatiale entre les électrons de même spin, entre spins $\downarrow - \downarrow$ ou $\uparrow - \uparrow$, c'est une interaction magnétique effective qui émerge à partir d'une interaction purement électrostatique. Le problème le plus complexe de la méthode Hartree-Fock est qu'elle néglige complètement les corrélations entre électrons (au-delà de l'échange) [12], les électrons se déplacent comme si leurs mouvements étaient indépendants. Donc l'énergie associée à l'énergie de corrélation électronique manquante (E_{corr}) est traité comme la différence entre l'énergie totale exacte (E_{exact}) du système électronique et celle de Hartree-Fock (E_{HF}) :

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{HF} \quad (\text{II. 20})$$

E_{corr} est une quantité négative, cela signifie que E_{HF} étant toujours supérieur à l'énergie exacte E_{exact} . La contribution de l'énergie de corrélation manquante est très importante dans de nombreux systèmes d'intérêt physique et chimique, par exemple dans le cas de la molécule d'eau, au moins, un quart de la force des liaisons hydrogènes entre les molécules de H_2O provient des corrélations qui dépassent la limite HF [13,14]. L'énergie obtenue à partir de l'approximation de Hartree-Fock n'est pas exacte en raison de l'absence qu'on appelle énergie de corrélation, elle sera paramétrée dans la théorie de la fonctionnelle de la densité.

II. 6. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

II. 6. 1. Origine de la DFT

II. 6. 1. 1. Le modèle de Thomas Fermi

Le modèle de Fermi est la première théorie de la fonctionnelle de la densité (1927) [15]. Basée sur le model du gaz d'électrons uniforme, la méthode a été développée indépendamment par Thomas et Fermi (TF), selon une approche semi-classique qui utilise des fonctions conventionnelles au lieu d'opérateurs quantiques et emprunte en même temps certaines idées à la mécanique quantique, comme la densité électronique. La méthode (TF) constitue une bonne introduction à la théorie de la fonctionnelle de la densité. Dans ce modèle, l'énergie cinétique des électrons est définie par :

$$T[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr \quad (\text{II. 21})$$

avec

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} = 2.781 \quad (\text{II. 22})$$

$$T_{TF}[\rho(r)] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(r) dr \quad (\text{II. 23})$$

À partir de l'équation ci-dessus, l'énergie cinétique est donnée complètement en termes de densité électronique. En ajoutant les interactions entre électron-noyau et électron-électron dans l'équation (II. 21), l'énergie totale en termes de densité électronique sera définie de la manière suivante :

$$E_{TF}[\rho(r)] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(r) dr - Z \int \frac{\rho(r)}{r} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 \quad (\text{II. 24})$$

Le deuxième terme représente les interactions électron-noyau et le troisième terme représente les interactions électron-électron. Dans le modèle atomique (TF), les électrons autour du noyau sont supposés assimilables à un gaz d'électrons libres à 0 K. Il est bien connu que l'énergie moyenne par électron dans le gaz d'électrons libres est très grande par rapport à $K_B T$, de sorte que, les états quantiques associés à chaque niveau d'énergie sont trop dense. Les inconvénients de ce modèle apparaissent dans l'expression de l'énergie qui ne prenait pas en considération les orbitales atomiques. Donc, on se retrouve dans l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires, par exemple : elle ne permet pas d'expliquer la liaison covalente. Tout cela a, également, affecté la précision de cette approche ainsi que l'absence du terme d'échange-corrélation. Dirac [16] a apporté une amélioration de cette théorie en ajoutant au modèle (TF) une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Cependant, le terme de corrélation électronique demeurerait toujours absent dans cette approche de Thomas-Fermi-Dirac. L'importance de ce modèle est que l'énergie peut être déterminée uniquement en utilisant la densité électronique.

II. 6. 2. Cadre de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

Le problème quantique à n corps " many-body problem" restant encore trop complexe à résoudre pour les grands systèmes. Hohenberg et Kohn [17] ont prouvé deux théorèmes comme une extension des méthodes Hartree-Fock pour remédier à ce problème. L'idée principale de la

DFT est que l'énergie est une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, c'est-à-dire le remplacement de la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique, en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3n$ variables (où n est le nombre total de particules du système), la densité est en fonction de trois variables, qu'il s'agit d'une quantité plus facile à traiter mathématiquement que conceptuellement.

II. 6. 2. 1. Définition de la Densité électronique :

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ est la probabilité de trouver l'un des n électrons dans l'élément de volume $d\vec{r}$. $\rho(\vec{r})$ converge vers zéro lorsque r s'approche de l'infini, et elle est égale à au nombre total d'électrons n lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace [18] :

$$\begin{cases} \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = n \\ \rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \end{cases} \quad (\text{II. 25})$$

II. 6. 2. 2. Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn [17] consiste à donner une justification théorique à l'idée qu'à une densité électronique donnée correspond un potentiel extérieur unique. La preuve initialement donnée dans leur article de 1964 "*L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $E = E[E(\rho)]$ pour un potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$ donné*" En d'autres termes, si on considère un système à n électrons, le potentiel externe agissant sur ces électrons détermine l'état fondamental de ce système et la densité de charge correspondante $\rho(\vec{r})$. Hohenberg et Kohn expriment cette fonctionnelle selon l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{II. 26})$$

Où $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle universelle de la densité électronique et indépendante du potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$. Cette nouvelle fonctionnelle contient l'énergie cinétique électronique $T_e[\rho]$ et l'énergie potentielle due à l'interaction répulsive électroniques $V_{e-e}[\rho]$:

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho] + V_{e-e}[\rho]$$

La quantité $V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})$ représente le potentiel externe agissant sur ces particules.

II. 6. 2. 3. Deuxième théorème:

"Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixe, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$, et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité du fondamental $\rho_0(\vec{r})$ " [17]. $E[\rho(\vec{r})]$ atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$, soit :

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

La densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$ peut être obtenue par minimisation de la fonctionnelle pour des variations arbitraires de densités, avec un nombre total n d'électrons conservé, $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = n$ et associé à un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$. Ce théorème n'est rien d'autre que le principe variationnel exprimé pour des énergies fonctionnelles d'une densité $E[\rho(\vec{r})]$, et non d'une fonction d'onde $E(\psi)$ comme dans l'approche Hartee-Fock [19,20].

$$\frac{\partial E(\psi)}{\partial \psi} = 0 \quad (\text{II. 28})$$

En remplaçant cette fonction d'onde $E(\psi)$ par une énergie fonctionnelle d'une densité $E[\rho(\vec{r})]$, on obtient :

$$\left(\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right)_{\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{II. 29})$$

Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$. Il n'existe pas une formulation exacte pour exprimer l'énergie cinétique comme une fonctionnelle de la densité électronique. Les équations de Kohn et Sham [21-23] présentent la seule solution de ce problème qui est établie dans l'objectif de fournir des fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn [17].

II. 6. 2. 4. Les équations de Kohn et Sham :

La résolution des équations de Kohn et Sham constitue la base des calculs DFT. En 1967, Kohn et Sham [21-23] proposent qu'il existe un système dit système auxiliaire ou fictif d'électrons non interagissant soumis à un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ tel qu'il ait la même densité électronique que le système réel. Par application du théorème de Hohenberg-Kohn, ce potentiel auxiliaire est défini de façon unique. La densité électronique peut alors s'identifier de façon exacte à la somme sur les états occupés :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_{occ}} |\phi_i|^2 \quad (\text{II. 30})$$

Cette approche peut atteindre une concordance précise entre l'énergie de l'état fondamental et la densité électronique d'un système composé de fermions non réactifs dans un potentiel effectif et du système réel contient des électrons en interaction dans un potentiel réel, cette correspondance est réalisée par deux conditions, la densité électronique et l'énergie du système réel doit être conservée dans ce système fictif.

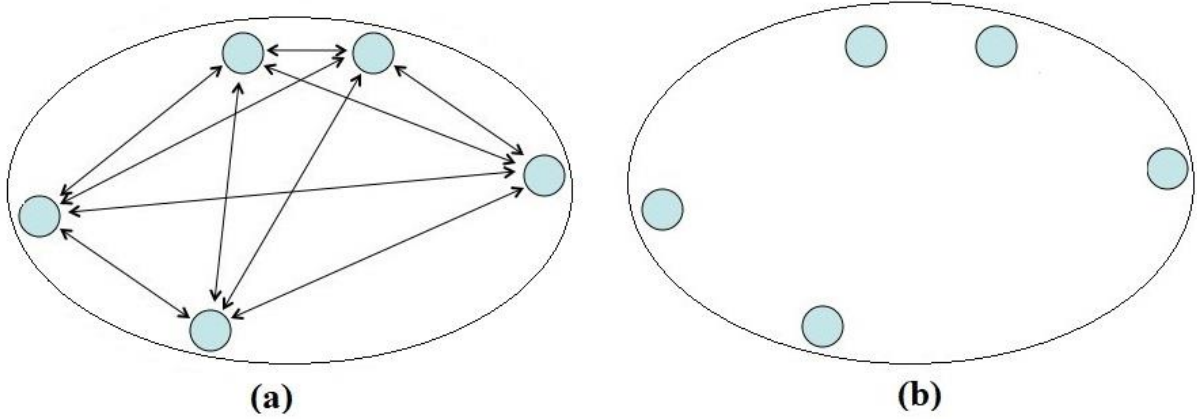


Figure II.2 Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle (a), système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électroniques que le système réel (b).

L'importance de cette approche réside dans le fait de modifier l'écriture de la fonctionnelle universelle de la densité électronique de Hohenberg et Kohn $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$. En remplaçant le terme de l'énergie cinétique du système en interaction réel par celui du système auxiliaire sans interaction $T_s[\rho(\vec{r})]$, puis on ajoute sur l'équation la différence entre l'énergie cinétique réelle $T_e[\rho(\vec{r})]$ et celle des électrons non interagissant $T_s[\rho(\vec{r})]$, de la même manière en modifiant le terme de l'énergie potentielle d'interactions électroniques $V_{e-e}[\rho(\vec{r})]$ en entrant l'énergie de Hartree dans la formule. Ainsi on obtient une nouvelle fonctionnelle appelée énergie d'échange-corrélation, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ [24-26].

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = [T_e[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - V_H[\rho(\vec{r})]] \quad (\text{II. 31})$$

$T_e[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction (réel) et $T_s[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique des électrons indépendants qui est calculée exactement par l'expression :

$$T_s[\rho(\vec{r})] = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (\text{II. 32})$$

V_H est le terme de Hartree. Ce terme d'échange-corrélation se retrouve au niveau de l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$. La fonctionnelle de la densité $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ pour le système interactif peut être exprimée par :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II. 33})$$

L'équation de Schrödinger à résoudre dans le cadre de l'approche de Kohn et Sham est de la forme:

$$H_{KS}\phi_i(\vec{r}) = \underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right]}_{\hat{H}_{KS}} |\phi_i(\vec{r})\rangle = \epsilon_i |\phi_i(\vec{r})\rangle \quad (\text{II. 34})$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{eff} = V_{ext} + V_H + V_{xc} \quad (\text{II. 35})$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II. 36})$$

$$V_{eff} = V_{ext} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{II. 37})$$

II. 6. 3. Différents types de fonctionnelles

Le terme d'échange-corrélation E_{xc} est la contribution énergétique des effets quantiques non inclus dans l'énergie de répulsion coulombienne inter-électronique et l'énergie cinétique des particules. La forme exacte de cette expression est inconnue. Il est donc nécessaire d'en faire des approximations.

II. 6. 3. 1. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation LDA [27] consiste à considérer que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électron uniforme. La partie d'échange corrélation de l'énergie totale de l'état fondamental du système électronique s'exprime selon l'équation suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II. 38})$$

$\epsilon_{xc}^{hom} \rho(\vec{r})$ représente l'énergie d'échange-corrélation des électrons en interaction mutuelle de la densité uniforme $\rho(\vec{r})$. Le potentiel d'échange-corrélation peut être obtenu selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{(\vartheta \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})])}{\vartheta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II. 39})$$

La fonctionnelle d'échange-corrélation peut être divisée en une contribution d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x^{hom}(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c^{hom}(\rho(\vec{r})) \quad (\text{II. 40})$$

La partie d'échange, ε_x^{hom} qui représente l'énergie d'échange d'un électron dans un gaz d'électrons uniforme d'une densité particulière a été initialement dérivé par Bloch et Dirac à la fin des années 1920, l'énergie d'échange est donnée par [28] :

$$\varepsilon_x^S(\rho(\vec{r})) = \frac{-3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{II. 41})$$

Une approximation est donnée par Wigner [29], mais le plus souvent, les valeurs sont tabulées en utilisant les résultats de simulations quantiques exactes de Monte Carlo. Cependant, ce terme est ignoré en raison de sa faible contribution sur la plupart des calculs [30].

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] \cong [V_{e-e}[\rho(\vec{r})] - V_H[\rho(\vec{r})]] \quad (\text{II. 42})$$

Jusqu'ici, la fonction de corrélation d'échange n'a pas pris en compte le spin des électrons (le cas des matériaux magnétique). Les électrons peuvent être spin-up ou spin-down et la LDA doit alors être étendue à l'approximation de la densité de spin local (LSDA) :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d^3 \vec{r} \quad (\text{II. 43})$$

II. 6. 3. 1. 1. Limites de l'approximation LDA :

Principalement, l'approximation LDA donne de bonnes résultats pour décrire les propriétés structurales, cependant, pour la majorité des solides, la LDA sous-estime légèrement les distances de liaison et par conséquent le paramètre de maille surestime les énergies de cohésion [31]. Pour les systèmes homogènes, ou pour les systèmes dont la densité varie lentement, le traitement de l'énergie d'échange-corrélation à partir de LDA est relativement bien adapté. Donc, elle fonctionne raisonnablement dans le cas des métaux pour lesquels la densité est fortement uniforme, mais ce modèle reste insuffisant dans les systèmes inhomogènes où la densité électronique varie fortement et les matériaux caractérisés par des électrons *d* ou *f* (comportant des métaux de transition). En outre, le problème de systèmes inhomogènes, la LDA sous-estime généralement la bande interdite réelle de 50%. L'erreur, dans ce cas, a deux sources distinctes, l'une, est le potentiel d'échange-corrélation LDA, l'autre est lié au fait que le potentiel d'échange-corrélation doit avoir des discontinuités dans sa dérivée fonctionnelle aux

nombre entiers. Pour évaluer la bande interdite d'un système à n électrons, il faut inclure cette discontinuité à n [32].

II. 6. 3. 2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé (GGA) [33] est une approche plus sophistiquée que la LDA, elle consiste à inclure une forme de non-localité via le gradient de la densité, c.-à-d. prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation. L'expression E_{xc} s'écrit en fonction de la densité électronique, et son gradient sera sous la forme suivante [34] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (\text{II. 44})$$

où $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité inhomogène. La GGA donne une meilleure description du volume à l'équilibre même si elle conduit à une augmentation significative des paramètres de maille de certains matériaux contenant des éléments lourds (métaux de transition). La GGA, aussi, fournissent de bons résultats pour les modules d'élasticité et les propriétés magnétiques des composés, comparativement aux calculs menés dans la LDA.

II. 6. 3. 3. L'approximation EV-GGA :

Les approximations semi-locales standards des fonctionnelles XC (LDA et GGA) sont assez efficaces pour prédire de nombreuses propriétés des solides comme nous l'avons mentionné précédemment. Malheureusement, pour une description précise des bandes interdites et des alignements de bandes, il est nécessaire d'utiliser des approximations plus avancées telles que celles d'Engel et Vosko [35], en considérant ce déficit, ont construit une nouvelle forme de la fonctionnelle de la GGA qui a été désignée pour donner un meilleur potentiel d'échange et de corrélation. Cette approche, qui s'appelle EV-GGA [35], fournit un meilleur gap et quelques autres propriétés qui dépendent principalement de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation. Par contre, dans cette méthode, les quantités qui dépendent d'une description exacte de l'énergie d'échange E_x telle que le volume d'équilibre et le module de compressibilité (Bulk modulus) sont en désaccord avec l'expérience.

II. 6. 3. 4. L'approximation mBJ:

Le potentiel de corrélation d'échange de Becke-Johnson modifié (mBJ) a été proposé par Tran et Blaha en 2009 [36], et sa partie d'échange a la forme suivante :

$$V_x^{mBJ}(r) = cv_x^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t(r)}{\rho(r)}} \quad (\text{II. 45})$$

Dans laquelle, $\rho(r) = \sum_i^N |\psi_i(r)|^2$ est la densité électronique, $t(r) = \sum_i^N \nabla\psi_i^* \cdot \nabla\psi_i$ est la densité d'énergie cinétique et $v_x^{BR}(r)$ est le potentiel d'échange de Becke-Russell (BR) [37] :

$$v_x^{BR}(r) = -\frac{1}{b(r)} \left(1 - e^{-x(r)} - \frac{1}{2} x(r) e^{-x(r)} \right) \quad (\text{II. 46})$$

avec $x(r)$ calculé à partir de $\rho(r)$ et de son gradient spatial :

$$b(r) = \sqrt[3]{x^3 e^{-x(r)} / (8\pi\rho(r))} \quad (\text{II. 47})$$

Le potentiel original de Becke-Johnson (BJ) [38] (obtenu avec $c = 1$ dans l'équation III. 45) a été proposé comme somme du potentiel de Slater [39] décrivant un potentiel de Coulomb d'un trou d'échange et $\frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t(r)}{\rho(r)}}$ qui corrige l'erreur du potentiel de Slater [40]. Tran et Blaha [36] ont proposé de déterminer c comme :

$$c = \alpha + \beta \bar{g}^\epsilon \quad (\text{II. 48})$$

avec

$$\bar{g} = \frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)} d^3r \quad (\text{II. 49})$$

Le paramètre c a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne de $\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)}$ [36], donc l'exposant ϵ dans l'équation III. 48 était fixé à 1/2. α et β sont deux paramètres libres ($\alpha = -0.012$ (sans dimension) et $\beta = 1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$) V_{cell} est le volume de la cellule unitaire du système. Plus tard, un ajustement amélioré a été effectué pour $\epsilon = 1$ résultant de $\alpha = 0.488$ et $\beta = 0,5 \text{ Bohr}^{1/2}$ [41]. La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre c dans la formule de la fonctionnelle, et son influence sur les gaps électroniques. Pour $c = 1$, le potentiel BJ original est reproduit et les bandes interdites des semi-conducteurs moins proches de leurs valeurs expérimentales. Il faut trouver des valeurs de fonctionnement optimales. Pour les solides avec de petits gaps, cette valeur est comprise entre 1.1 et 1.3 (sans unités) [36]. Pour les solides avec de grand gaps, cette valeur est comprise entre 1.4 et 1.7 [36].

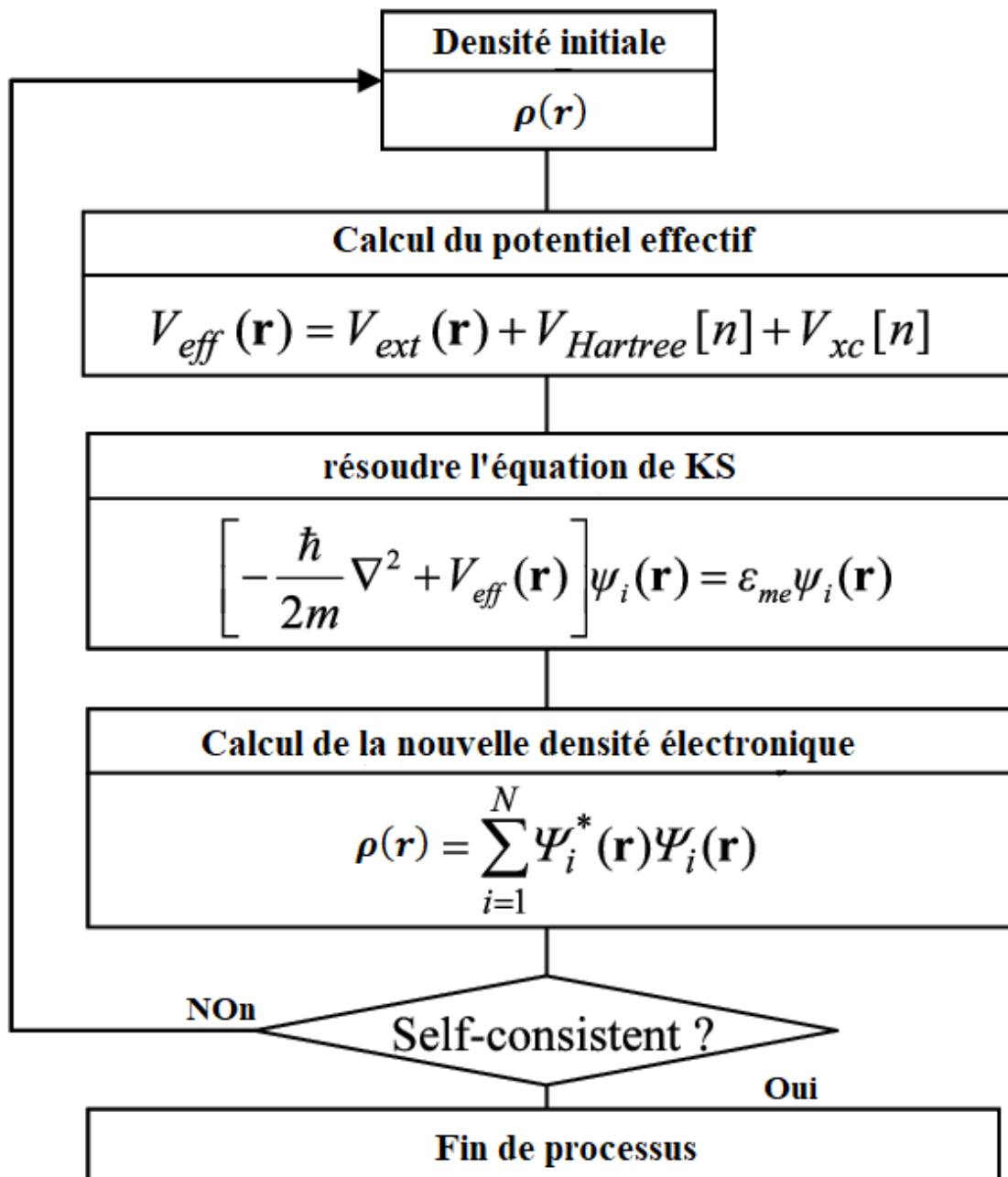


Figure II.3 : Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham.

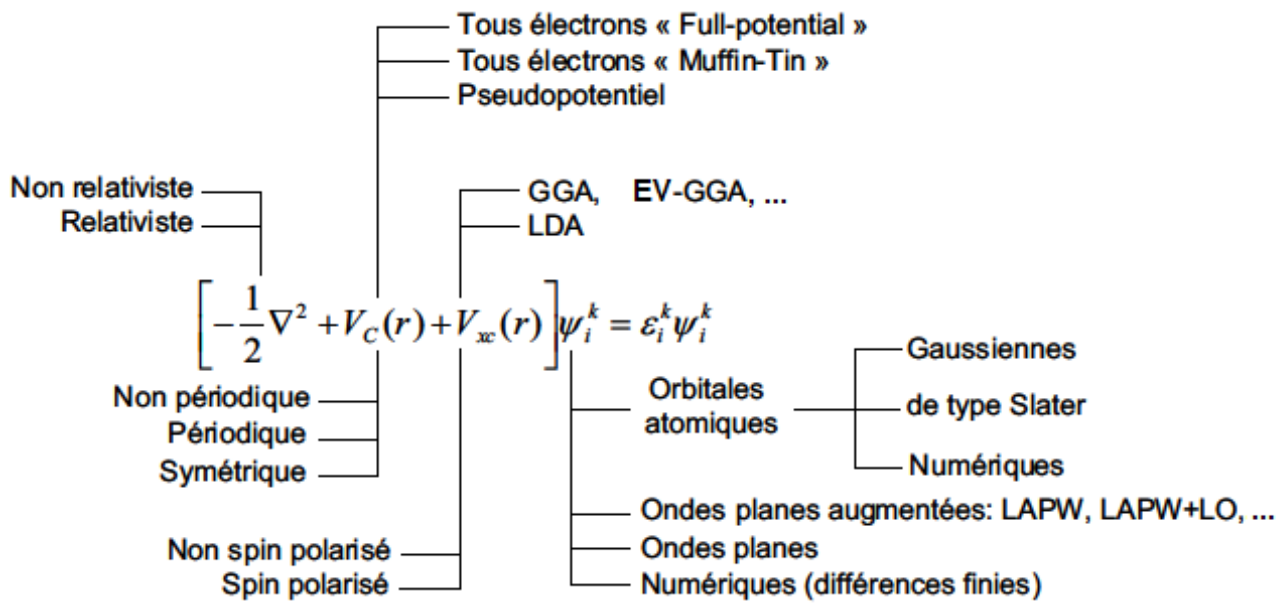


Figure II.4 : Visualisation schématique des principaux choix d’implémentation dans la DFT [30].

II.7. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

À ce stade, il nous reste une dernière tâche : résoudre l'équation de Kohn-Sham résultant de la DFT. Pour résoudre les équations de Kohn-Sham à particule unique, les fonctions d'onde à un électron doivent être développées en termes de base. Cela transforme la série d'équations de Schrödinger à particule unique integro-différentielles en une équation matricielle ce qui peut être résolu mathématiquement de manière efficace. Lors du choix d'un ensemble de base. Tout d'abord, les fonctions de base doivent être aussi mathématiquement simples que possible, afin de simplifier la configuration des éléments de la matrice. L'un des meilleurs choix pour un ensemble de fonctions de base en physique du solide est un ensemble d'ondes planes. Les ondes planes sont diagonales pour l'opérateur de Laplace, qui apparaît dans l'énergie cinétique de l'hamiltonien ainsi que dans l'équation de Poisson. Ils sont analytiquement simples, orthogonaux les uns aux autres, ainsi que leurs dérivés de n'importe quel ordre. De plus, les ondes planes sont suggérées par le théorème de Bloch. Cependant, autour des atomes, les oscillations de la densité de charge et des fonctions d'onde deviennent trop rapides, et pour obtenir une description précise, un grand nombre d'ondes planes est nécessaire. Pour faire face au problème, nous devons utiliser l'approximation des pseudopotentiels ou la méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW). Dans la première approche, on garde la partie ondes planes dans les fonctions de base et on remplace les électrons de cœur ainsi que les noyaux par un potentiel effectif ressenti par les électrons de valence. L'autre méthode est basée sur la séparation spatiale et l'utilisation d'une base modifiées de manière appropriée pour les différentes régions de l'espace. La deuxième méthode donne des résultats plus précis que la première dans les calculs de la structure électronique, à cause de leur flexibilité et de l'existence de plusieurs algorithmes optimisés pour cette base.

II.7.1. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

En 1937, Slater expose la méthode des ondes planes augmentées APW [42,43], dans lequel il introduit l'approximation du potentiel *Muffin-tin* (MT) [44] pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, la maille élémentaire se divise en deux régions (Figure III.1) :

- La première, est la région près des noyaux atomiques (région sphérique S_{MT}) où le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme (MT). Certainement, ils varient fortement.

- La seconde décrit la région interstitielle (I), où les électrons sont loin des noyaux et considérés comme libres, le potentiel varie lentement.

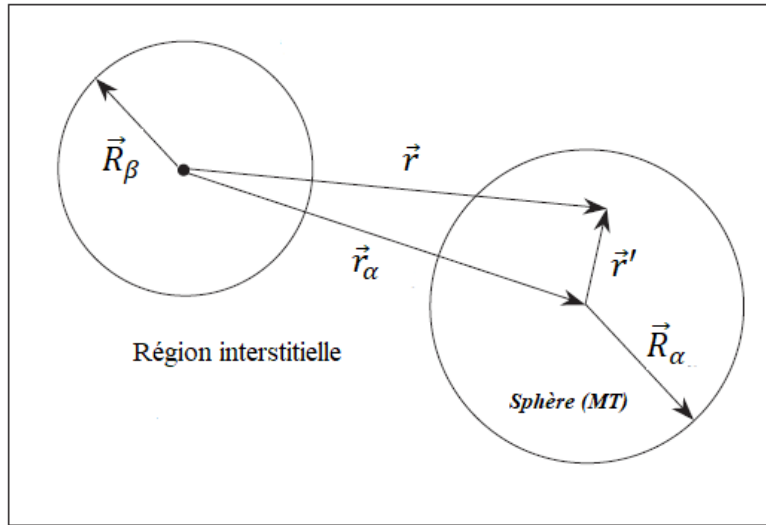


Figure II.5: Répartition de de la maille élémentaire, une région interstitielle et des régions *Muffin-tin* (MT) de rayons $\vec{R}_\alpha, \vec{R}_\beta$.

Les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée :

- Solutions radiales de l'équation de Schrödinger à l'intérieur de la sphère (MT),
- Des ondes planes dans la région interstitielle.

Nous pouvons maintenant définir une fonction de base APW, où les deux régions sont définies par la fonction d'onde $\phi(\vec{r})$ comme suit :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r') Y_{lm}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{MT,\alpha} \end{cases} \quad (\text{II. 50})$$

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

C_G, A_{lm} : Les coefficients de développement en ondes planes et en harmonique sphérique respectivement.

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

U_l : Est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) rU_l(r) = 0 \quad (\text{II. 51})$$

Pour un paramètre d'énergie E_l donné, $V(r)$ est la composante sphérique du potentiel. Les fonctions radiales définies par (II. 51) sont automatiquement orthogonales à tout état propre du même hamiltonien (état du cœur), qui disparaît à la limite de la sphère [45]. Ceci est montré dans l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II. 52})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales à différentes énergies E_1 et E_2 respectivement.

D'autre part, si une fonction propre était discontinue, son énergie cinétique ne serait pas bien définie. À partir de ce point, la représentation duale définie par (II. 50) n'est pas garantie d'être continue sur les limites des sphères, comme il doit l'être pour que l'énergie cinétique soit bien définie. La continuité de la fonction $\phi(\vec{r})$ à la surface de la sphère MT se fait en définissant A_{lm} en termes de C_G à travers l'expansion harmonique sphérique des ondes planes. Une onde plane peut être étendue en fonctions de Bessel j_l , selon,

$$\frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}_\alpha} \sum_{l,m} i^l j_l(|\vec{K}+\vec{G}||r'|) Y_{lm}^*(\vec{K}+\vec{G}) Y_{lm}(\hat{r}') \quad (\text{II. 53})$$

$j_l(x)$ est la fonction de Bessel d'ordre l . Cela est exigé à la limite de la sphère (où $\vec{r}' = \vec{R}_\alpha$) :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}_\alpha}}{\sqrt{\Omega} U_l(R_\alpha)} j_l(|\vec{K}+\vec{G}|R_\alpha) Y_{lm}^*(\vec{K}+\vec{G}) \quad (\text{II. 54})$$

Pour assurer la continuité de la fonction sur la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} ont été développés en termes de C_G :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|\vec{K}+\vec{G}|R_\alpha) Y_{lm}^*(\vec{K}+\vec{G}) \quad (\text{II. 55})$$

Alors, les coefficients A_{lm} sont déterminés en fonctions des ondes planes C_G . Les paramètres d'énergie E_l sont appelés les coefficients variationnels de la méthode APW. L'approximation MT est très bonne pour les matériaux compacts (hcp ou cfc). C'est moins précis mais toujours raisonnable pour les matériaux à structure cubique centré et ces connexes (par exemple, la

structure CsCl) [46], et devient de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau. Si E_l , était considéré comme un paramètre fixé plutôt que comme un coefficient variationnel, la méthode APW reviendrait simplement à utiliser les APWs comme base. Cela aboutirait à une équation séculaire standard pour la bande des énergies [47]. Malheureusement il s'avère que la base APW n'offre pas suffisamment de liberté variationnelle si les E_l sont maintenus fixes. Une description précise ne peut être obtenue que si elles sont réglées sur les énergies de bande correspondantes. Cependant, il faut que les E_l soient égaux aux bandes d'énergies E , ce dernier ne peut plus être déterminé par une simple diagonalisation de la matrice hamiltonienne. En d'autres termes, 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 et déterminer ses racines. Puisque les U_l dépendent des énergies de bande, la solution de l'équation séculaire devient un problème non linéaire, qui est beaucoup plus exigeant en calcul qu'un problème séculaire. Un autre inconvénient de la méthode APW, la fonction U_l qui apparaît dans l'équation (II. 51) est dépendante de E_l et peut devenir nulle à la surface de la sphère (MT), cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Une solution générale à ce problème consiste à améliorer la base dans les sphères de (MT) afin d'éliminer la dépendance énergétique.

II.7.2. Le concept de LAPW :

L'idée de base de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) est d'ajouter une liberté de variation supplémentaire à la base, à l'intérieur des sphères (MT), de sorte qu'il n'est pas nécessaire de régler les E_l pour qu'ils soient égaux aux énergies de bandes. Cela se fait en utilisant non seulement la solution radiale de l'équation de Schrödinger, mais aussi sa dérivée par rapport à l'énergie pour assurer ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Donc les fonctions de base dans les sphères MT sont décrites comme des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $U'_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Cette construction, qui a été suggérée pour la première fois par Andersen [45], et indépendamment par Koelling et Arbman [48], peut être considérée comme une linéarisation de l'APW.

Les fonctions $U_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW et la fonction $U'_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU'_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II. 56})$$

Les fonctions radiales $U_l(r)$ et $U'_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes (lorsque $U_l(r)$ est égal à zéro à la surface de la sphère MT, sa dérivée $U'_l(r)$ sera nécessairement différente de zéro). Les ondes planes augmentées de cette manière deviennent les fonctions de base de LAPW ou (LAPWs). En termes de cette base, les fonctions d'onde sont :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r') + B_{lm} U'_l(r')] Y_{lm}(\hat{r}') & \vec{r} \in S_{MT,\alpha} \end{cases} \quad (\text{II. 57})$$

où les B_{lm} sont des coefficients pour la dérivée d'énergie, similaire à les coefficients A_{lm} .

L'augmentation APW a été remplacée par une combinaison linéaire de la fonction d'origine $U_l(r')$ et de son dérivé d'énergie $U'_l(r')$ ($U'_l(r') = \frac{\partial U_l(r')}{\partial E}$), évalué à une énergie de linéarisation fixe E_0 . Si nous avons calculé $U_l(r')$ à une certaine énergie E_0 diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions APWs. Par conséquent nous pouvons faire une expansion de Taylor pour le trouver à des énergies non loin de celle-ci :

$$U_l(E, r') = U_l(E_0, r') + (E - E_0) U'_l(E_0, r') + O(E - E_0)^2 \quad (\text{II. 58})$$

où $O(E - E_0)^2$ représente l'erreur quadratique énergétique.

Selon le principe variationnel, le passage vers la méthode LAPW introduit des erreurs de l'ordre de $(E - E_0)^2$ sur la fonction d'onde et des erreurs de l'ordre de $(E - E_0)^4$ sur l'énergie de bande. Tout de même, en raison de cet ordre élevé, la linéarisation fonctionne très bien, même dans une grande région d'énergie. Dans la plupart des cas, un seul ensemble de paramètres d'énergie suffit pour toute la bande de valence. Cependant, la région énergétique doit parfois être divisée en deux fenêtres ou plus [49,50].

L'ensemble de base LAPW tel que défini dans la formule (II. 57) n'a pas encore d'utilité pratique. Parce que l'ensemble de base ainsi que les fonctions de base définies dans la formule (II. 57) sont infiniment larges. Deux paramètres supplémentaires doivent être introduits pour limiter ces tailles. Le premier paramètre, l_{max} , contrôle la taille de l'augmentation LAPW qui consiste en une somme infinie sur le moment angulaire l . Cette sommation sera coupée à l_{max} . Tandis que le deuxième paramètre, l'onde plane cutoff G_{max} , détermine la taille de l'ensemble de base. En conséquence, l_{max} et G_{max} contrôlent la précision des calculs. Le bon choix pour ces

paramètres est très important. La précision d'un ensemble de base d'onde plane a été déterminée par G_{max} . Cependant, une meilleure quantité pour estimer la précision ici est le produit $R_{\alpha}^{min} G_{max}$ entre le plus petit rayon de la sphère (MT) et G_{max} [51]. Le G_{max} requis, se trouve être $G_{max} = \frac{7.5 \leftrightarrow 9}{R_{\alpha}^{min}} \approx 4au^{-1}$, selon la précision désirée.

II.7.2.1. Amélioration de la méthode LAPW

La méthode LAPW est réalisée pour être précis pour les énergies de bande proches des énergies de linéarisation, E_l [45]. Il y a plusieurs matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur E_l ne permet pas de calculer toutes les bandes d'énergie. Néanmoins, dans les états semi-cœur (un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur), il est utile d'utiliser l'un des deux moyens : l'usage de fenêtres d'énergies multiples [49, 50] ou le développement en orbitales locales [52].

II.7.3. Le concept de FP-LAPW

La méthode LAPW à potentiel complet (FP-LAPW) [53-55] combine le choix de base LAPW avec le traitement du potentiel complet et de la densité de charge sans aucune approximation de forme dans la région interstitielle et à l'intérieur des sphères Muffin-Tin (MT). Cette généralisation est obtenue en relaxant le potentiel interstitiel constant V_I^0 et l'approximation de la sphère Muffin-Tin $V_{MT}^0(r)$ due à l'inclusion d'un interstitiel déformé $\sum_G V_I^G e^{i\vec{G}\vec{r}}$ et des termes non sphériques à l'intérieur des sphères. Lors de l'utilisation de l'ancienne méthode, un potentiel constant dans la région interstitielle et un potentiel à symétrie sphérique à l'intérieur de chaque sphère. Le potentiel dans la maille élémentaire $V(\vec{r})$ est approximé par :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V_I^0 = const & \vec{r} \in I \\ V_{MT}^0(r) & \vec{r} \in S_{MT} \end{cases} \quad (\text{II. 59})$$

Après la généralisation, la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT devient assurée :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_G V_I^G e^{i\vec{G}\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ V_{MT}^L(r) Y_{lm}(\hat{r}) & \vec{r} \in S_{MT} \end{cases} \quad (\text{II. 60})$$

La densité de charge est représentée de la même manière que le potentiel :

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_G \rho_I^G e^{i\vec{G}\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \rho_{MT}^L(r) Y_{lm}(\hat{r}) & \vec{r} \in S_{MT} \end{cases} \quad (\text{II. 61})$$

II. 7. 4. Le code Wien2k :

La majorité des calculs effectués pour ce travail ont été exécutés avec le code Wien2k, un programme d'ondes planes augmentées (FP-LAPW) + orbitales locales pour le calcul des propriétés des matériaux.

Comme indiqué sur l'organigramme de la Figure II.6, le code est divisé en deux parties : la première partie, rangée supérieure de la figure, traite les fichiers d'entrée tandis que la seconde partie (partie restante de la Figure II.6) effectue un calcul auto cohérent.

Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

II. 7. 4. 1. Initialisation des calculs :

Avant l'initialisation des calculs le code commence avec la partie d'entrée qui dépend d'un fichier de structure contenant des informations sur la configuration atomique du système : paramètres du réseau, espèces atomiques, positions atomiques, rayons de la sphère MT, etc. les sous-programmes NN, SGROUP et SYMMETRY vérifient le chevauchement entre les différentes sphères MT et déterminent la symétrie de la maille élémentaire. LSTART calcule les densités atomiques pour tous les atomes de la maille élémentaire, dans lequel KGEN génère le nombre de points k dans la première zone de Brillouin. Dans l'étape finale d'initialisation, DSTART génère une densité de départ ρ pour le cycle SCF basé sur une superposition des densités atomiques qui sont déjà générées dans LSTART.

II. 7. 4. 2. Calcul Auto-Cohérent (SCF)

Une fois la densité de départ générée, le calcul auto-cohérent peut commencer. Ce processus est divisé en plusieurs sous-programmes qui sont répétés jusqu'à ce que la convergence soit atteinte et que le calcul soit auto-cohérent.

LAPW0 : calcule le potentiel, comme la somme du potentiel de Coulomb et du potentiel d'échange-corrélation V_{xc} .

LAPW1 : il permet de calculer les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : calcule l'énergie de Fermi et les densités électroniques de valence.

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

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

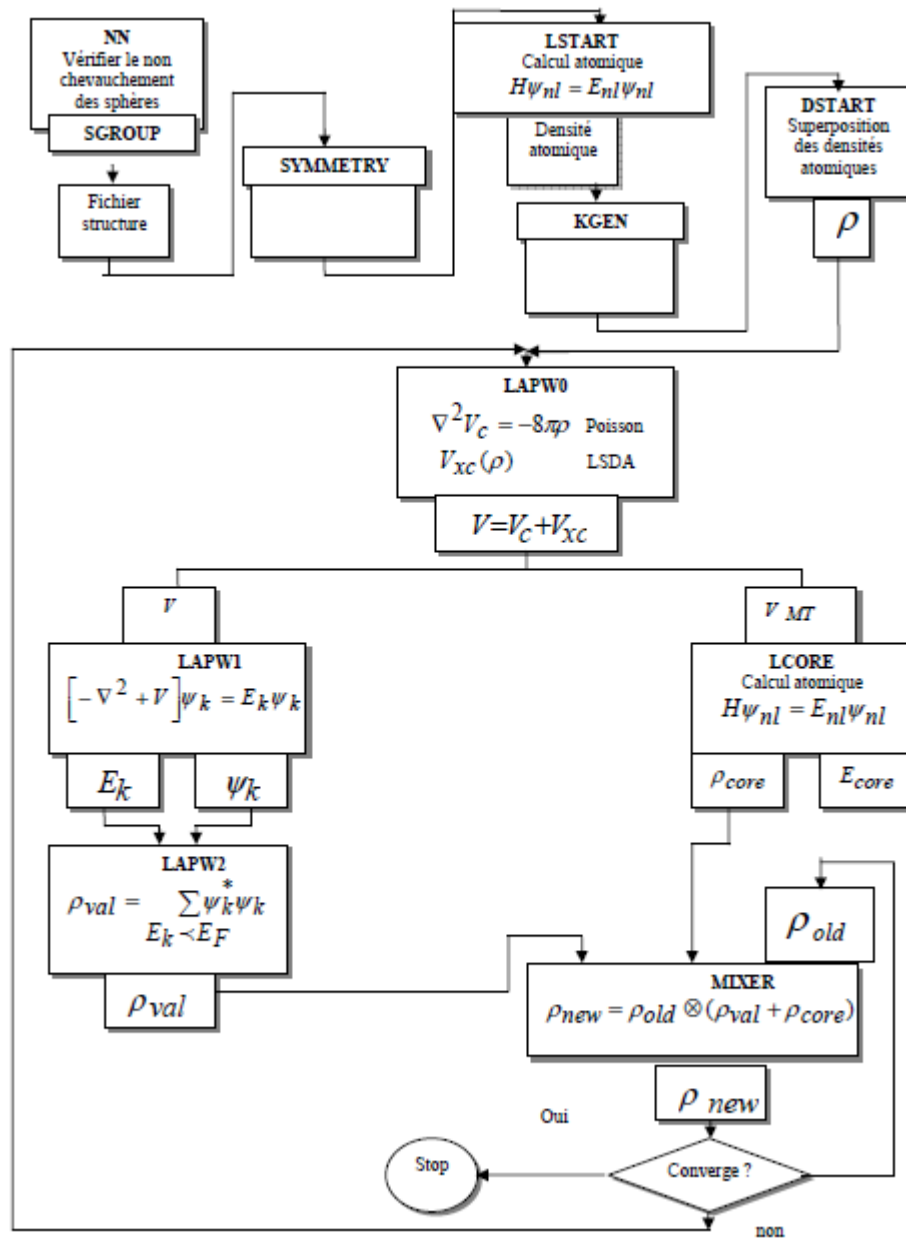


Figure II.6 : L'organigramme du code Wien2k.

Bibliographie

- [1] E. Schrödinger, Ann. Physik 84, 361 (1926).
- [2] T.H. Kim, An Iterative Technique for Solving the N -electron Hamiltonian: The Hartree-Fock method, stanford.edu (2008)
- [3] H.-J. Werner, A short introduction to quantum chemistry," January 2011, unpublished. (Cited on pages 5, 9, 10, 11, 12, 14, 18 and 19.)
- [4] JF Hamilton, Advances in Physics **37** (4), 359 (1988).
- [5] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [6] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. 1928, 24, 89.
- [7] W. Pauli Jr., Z. Physik, 1925, 31, 765
- [8] V.Z. Fock, Z. Phys. 1930, 61, 126.
- [9] J.C. Slater, Phys. Rev., 1929, 34, 1293
- [10] Richard M Martin, *Electronic structure: basic theory and practical methods*. (Cambridge university press, 2020).
- [11] Vladimir Fock, Zeitschrift für Physik **61**, 126 (1930).
- [12] P.-O. Lowden, Adv. Chem. Phys. 2, 207 (1959). 10
- [13] Biswajit Santra, Angelos Michaelides, and Matthias Scheffler, The Journal of chemical physics **127** (18) (2007).
- [14] B. Li, Density-functional theory and quantum chemistry studies on " dry" and " wet" NaCl (001), (2009).
- [15] Llewellyn H Thomas, presented at the Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society, 1927 (unpublished).
- [16] P.A.M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc., 26, 376 (1930).
- [17] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [18] Maylis Orio, Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2007.
- [19] M. Levy, Proc. Natl. Acad. Sci. 76, 6062 (1979).
- [20] 44. M. Levy, Phys. Rev. A 26, 1200 (1982).

- [21] W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. 140, B1133 (1965).
- [22] W. Kohn et L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” Physical Review A, vol. 140, no. 4, p. 22, 1965.
- [23] W. Kohn, “Multiresolution stereo-a bayesian approach,” Reviews of Modern Physics, vol. 71, no. 2, p. 305, 1999.
- [24] J. Harris et R. O. Jones, J. Phys. F 4, 1170 (1974).
- [25] R. A. Harris, J. Chem. Phys. 81, 2403 (1984).
- [26] O. Gunnarson et B. I. Lundqvist, Phys. Rev. B 13, 4274 (1976).
- [27] D. M. Ceperley, B.J. Alder, phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980)
- [28] Navid Abedi Khaledi, Master’s thesis, University of the Basque Country, 2011.
- [29] Robert G Parr and Weitao Yang, Annual review of physical chemistry **46** (1), 701 (1995).
- [30] Christine Frayret, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 2004.
- [31] Andrea Dal Corso, Alfredo Pasquarello, Alfonso Baldereschi, and Roberto Car, Physical Review B **53** (3), 1180 (1996).
- [32] Jorge Mario Osorio Guillén, Acta Universitatis Upsaliensis, 2004.
- [33] David C Langreth and John P Perdew, Physical Review B **21** (12), 5469 (1980).
- [34] N. Koumvakalis and W. Von der Osten: Phys. Status Solidi, 94 (1979).
- [35] E. Engel, S. H. Vosko, Phys. Rev. B 47, 20 (1993).
- [36] Fabien Tran and Peter Blaha, Physical review letters **102** (22), 226401 (2009).
- [37] Axel D Becke and Marc R Roussel, Physical Review A **39** (8), 3761 (1989).
- [38] Axel D Becke and Erin R Johnson, The Journal of chemical physics **124** (22) (2006).
- [39] John C Slater, Physical review **81** (3), 385 (1951).
- [40] RT Sharp and GK Horton, Physical Review **90** (2), 317 (1953).
- [41] David Koller, Fabien Tran, and Peter Blaha, Physical Review B **85** (15), 155109 (2012).
- [42] J.C.Slater, Phys. Rev, 51, pp. 846-851(1937).
- [43] V.I.Anisimov, J.Zaanen and O.K.Andersen, Phys. Rev, B44, pp. 943-954 (1991).

- [44] Adrain P. Sutton, *electronic Structure of Materials*, Clarendon Press. Oxford (1992).
- [45]. O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* 12, 3060 (1975).
- [46] N Elyashar and DD Koelling, *Physical Review B* **13** (12), 5362 (1976).
- [47] David J Singh and Lars Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method*. (Springer Science & Business Media, 2006).
- [48] D.D. Koelling and G.O. Arbman. *JPF*, 5:2041, 1975.
- [49] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42, 8858 (1 990).
- [50] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* 33, 823 (1986).
- [51] Stefaan Cottenier, *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium* **4** (0), 41 (2002).
- [52] D.Singh, *Phys. Rev*, B43, pp. 6388-6392 (1991).
- [53] DR Hamann, *Physical Review Letters* **42** (10), 662 (1979).
- [54] Erich Wimmer, Henry Krakauer, Michael Weinert, and AJ Freeman, *Physical Review B* **24** (2), 864 (1981).
- [55] Yuriy Mokrousov, Aachen, *Techn. Hochsch, Diss.*, 2005, 2006.

Chapitre III

Résultats et Discussions

Chapitre III : Résultats et Discussions

III. 1. Introduction

Les dispositifs thermoélectriques convertissent le gradient de chaleur en différence de potentiel électrique, ces modules sont généralement construits par des matériaux intermétalliques.

L'efficacité d'un matériau thermoélectrique dépend de son facteur de mérite ZT . $ZT = \frac{\sigma S^2}{K} T$, où T est la température absolue, S est le coefficient de Seebeck, (σ) est la conductivité électrique et la conductivité thermique K est la somme de deux termes (conduction par les porteurs de charge K_e et conduction par les modes de vibration des atomes K_l).

Pour optimiser la performance thermoélectrique, il est nécessaire de minimiser la conductivité thermique K et de maximiser le facteur de puissance ($\sigma \cdot S^2$), cependant la seule façon de le faire est principalement de diminuer K_l .

Ces différents coefficients thermoélectriques sont extrêmement sensibles à la structure électronique du matériau, pour cette raison, la recherche de nouveaux dispositifs thermoélectriques implique principalement la découverte de nouveaux semi-conducteurs à bande interdite étroite ($E_g < 1eV$) avec des structures complexes pour atteindre une faible conductivité thermique de réseau K_l .

Les phases de Zintl sont une classe de composés intermétalliques qui présentent des caractéristiques similaires aux composés métalliques et ioniques.

La plupart des composés de Zintl ont des concentrations de porteurs de l'ordre de $n \sim 10^{18} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ ce qui correspond aux semi-conducteurs fortement dopés [1]

Ces composés sont des matériaux thermoélectriques puissants car ils présentent de nombreuses caractéristiques permettant d'atteindre des valeurs de thermo-puissance élevées. Par exemple, les matériaux de type structure $CaAl_2Si_2$ ont démontré des propriétés de transport prometteuses, les premiers composés mis en évidence dans ce type de structure sont les alliages $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$ [2].

Il a également été trouvé que divers composés avec le type de structure $CaAl_2Si_2$ ont des valeurs ZT proches de l'unité, par exemple $CaMg_2Bi_2$, $EuMg_2Bi_2$ and $YbMg_2Bi_2$, ($ZT \sim 0.4$ at 600 K , $n \sim 2 \times 10^{18}\text{ cm}^{-3}$ à température ambiante) [3].

Dans ce chapitre, nous exposons des études sur les propriétés structurales des composés de Zintl $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$ et $Ca_{1-x}Eu_xZn_2Sb_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) telles que (le paramètre de réseau, les distances interatomiques...), les propriétés électroniques telles que (structure de bande, densité d'états) et les coefficients thermoélectriques (coefficient de Seebeck, ZT ..).

III. 2. Étude des Composés de phase Zintl $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$

III. 2. 1. Détails de calculs

En se basant sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées et la théorie de la fonction de la densité (DFT) [4], nous avons effectué nos calculs en utilisant le code Wien2k. La DFT est l'une des théories les plus précises pour le calcul de la structure électronique des solides.

Pour estimer le potentiel d'échange et de corrélation, nous avons utilisé plusieurs approximations : l'approximation du gradient généralisé (GGA) [5], l'approximation d'Engel-Vosko (EV-GGA) [6] et l'approche Beck-Johnson modifiée (mBJ-GGA) [7].

Le mBJ donne des bandes interdites très améliorées par rapport aux approximations standard pour les semi-conducteurs [8-11].

La relaxation des positions atomiques est assurée par la minimisation des forces externes agissant sur les atomes en utilisant le GGA. Afin de calculer l'énergie totale, l'échantillonnage de la première zone de Brillouin est choisi pour être de $1400\text{ }K_{points}$. La base des ondes planes a été étendue à $R_{MT}^{min} K_{MAX} = 8$, le rayon *Muffin-tin* R_{MT}^{min} est compris entre 2,0 et 2,4 unités atomiques ($a.u.$). Le processus auto-cohérents s'arrête quand l'énergie de convergence soit égale à 10^{-4} Ry . Les calculs des coefficients de transport ont été effectués à l'aide du code Boltz-Trap basé sur la théorie de transport semi-classique de Boltzmann [12]. Puisque le temps de relaxation $\tau(E)$ est approximativement constant sur l'échelle d'énergie de quelques $K_B T$, $\tau \sim 2.10^{-14}\text{ s}$ est ce qui a été utilisé pour les deux semiconducteurs à bande interdite étroite Bi_2Te_3 et $LiZnSb$ [13] et on a également fait le même choix.

III. 2. 2. Propriétés structurales

Dans les conditions ambiantes, les composés XZn_2Sb_2 ($X = Ca, Yb$) cristallisent dans une

structure de type $CaAl_2Si_2$ avec le groupe spatial $P\bar{3}m1$, ayant la formule AB_2X_2 où A est un élément de terre rare divalent ou un alcalino-terreux, B est un élément du groupe principal ou un métal de transition et X est un élément des groupes 14 et 15 ou 13 du tableau périodique [14]. Cela nous permet d'avoir un large choix et des possibilités de A , B et X afin d'optimiser les propriétés de transport.

En utilisant le concept de Zintl, la série de composés $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) est définie par deux groupes d'ions $(Ca_{1-x}Yb_x)^{2+}$ et $(Zn_2Sb_2)^{2-}$. Les deux cations divalents (Ca^{2+} , Yb^{2+}) donnent leurs électrons au sous-réseau Zn_2Sb_2 formant une structure en couches de $(Ca_{1-x}Yb_x)^{2+}$ et $(Zn_2Sb_2)^{2-}$ [15] comme indiqué sur la Figure III.1).

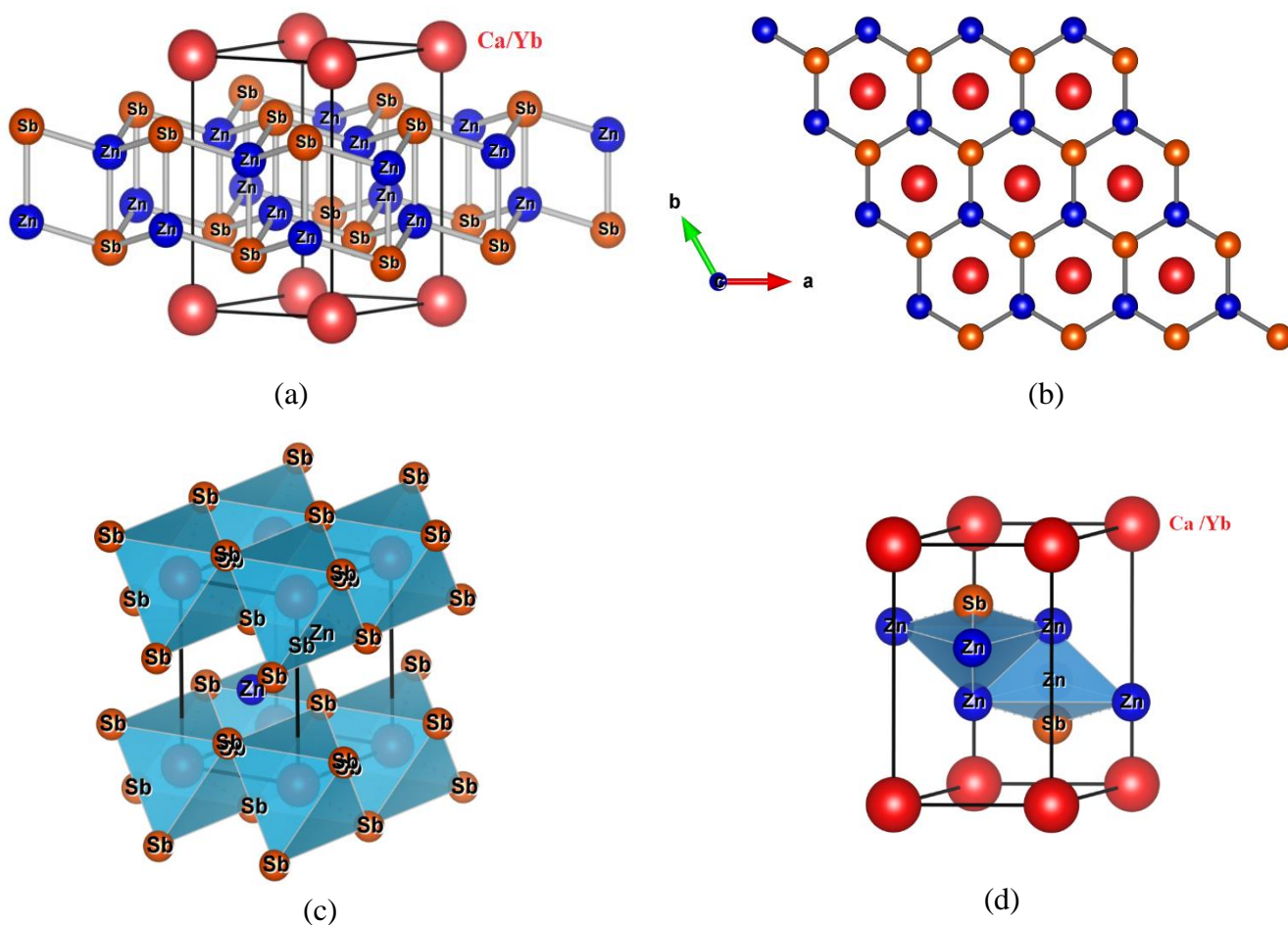


Figure III.1: Structure de $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$ (a) montrant les couches de Zn-Sb et les cations Ca, Yb, (b) vue selon l'axe c, (c), (d) configuration octaédrique et tétraédrique des groupes XZn_2S ($X=Ca, Yb$).

Les paramètres du réseau à l'équilibre a et c , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 , pour chaque composé, sont obtenus par l'optimisation de l'énergie totale du système (voir

Tableau III.1). L'interpolation par l'équation d'état de Murnaghan (l'Eq.(III.1)) [16] permet d'estimer B_0 et B'_0 ainsi que le volume à l'équilibre de la maille élémentaire V_0 et l'énergie de l'état fondamental E_0 (le minimum de l'énergie totale $E(V)$) :

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

Le volume à l'équilibre de l'alliage pour différentes concentrations ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) est donné par le minimum de la courbe $E(V)$. Pour $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 , les calculs ont été réalisés en prenant des super cellules comme le montre la Figure III.2.

D'après le Tableau III.1, le paramètre de la maille (a) du composé $YbZn_2Sb_2$ est supérieur à celui du composé $CaZn_2Sb_2$, ce qui concorde bien avec les résultats expérimentaux [20-17].

Les changements des distances interatomiques $X - Sb$ sont plus élevés que les changements des distances interatomiques $Zn - Sb$. Les longueurs des liaisons $X - Sb$ ($X = Ca, Yb$) diminuent lors du remplacement de l'atome de Ca par un atome $d'Yb$. De même façon, les longueurs des liaisons covalentes d_{Zn-Sb} ont diminué de manière remarquable lors du remplacement de l'atome de Ca par un atome $d'Yb$, cette tendance est en accord avec l'effet de la taille atomique de $l'Yb$ sur la longueur des liaisons et sur le volume de la maille élémentaire [17, 20].

En outre, le rapport c/a de l'alliages $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) diminue lorsque la concentration x augmente, en d'autres termes, si l'on ajoute plus d'atomes $d'Yb$, la structure sera plus compacte. Pour confirmer nos résultats, ce tableau contient aussi des résultats expérimentaux ce qui était cohérent avec nos résultats.

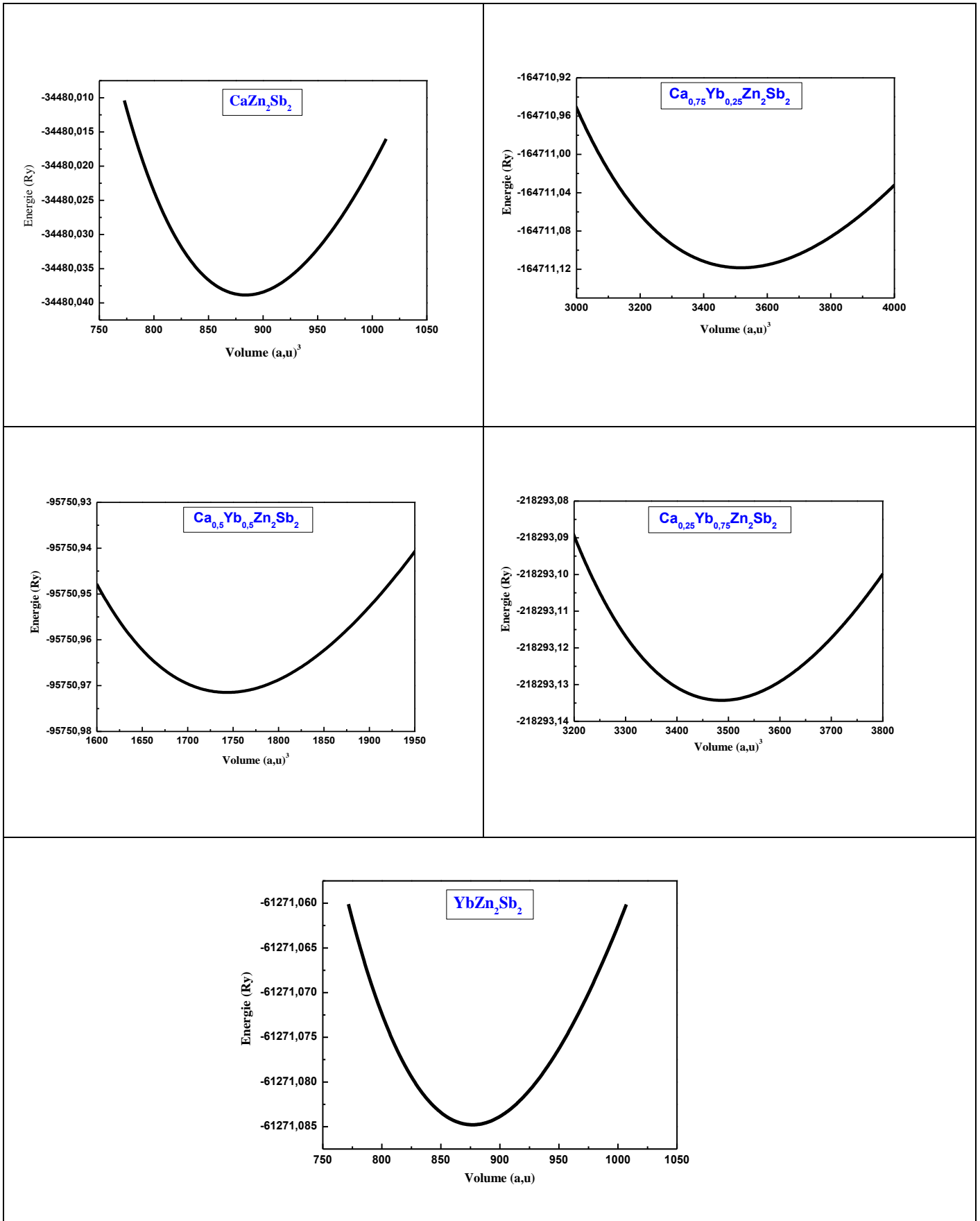


Figure III. 2: La variation de l'énergie en fonction du volume de l'alliage $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$ pour les concentrations ($x = 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) calculée par GGA.

Tableau III.1 Les paramètres de maille, les positions atomiques, les distances interatomiques (en Å), le module de compressibilité B et sa dérivée B_0 en utilisant l'approximation GGA, comparées aux résultats expérimentales disponibles pour l'alliage $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Zn}_2\text{Sb}_2$.

Les composés	Approximation de GGA	Expérimentale	Positions atomiques
CaZn_2Sb_2	a (Å) = 4.4718 c (Å) = 7.4442 c/a = 1.6647 B_0 (GPa) = 46.016 B'_0 = 4.69 $d_{\text{Zn-Sb}}$ (Å) : 2.71777- 2.79248 $d_{\text{Ca-Sb}}$ (Å) : 3.2085	$\Delta a/a$ = +0.83 % $\Delta c/c$ = - 0.06 % a (Å) = 4.4344 [20] c (Å) = 7.4490 [20] c/a = 1.6798 [20]	Ca (0, 0,0) Zn z 0.6306 Sb z 0.2556 <u>Experimental:</u> Zn z 0.63083 [20] Sb z 0.25701 [20]
$\text{Ca}_{0.75}\text{Yb}_{0.25}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$	a (Å) = 4.4727 c (Å) = 7.3310 c/a = 1.6462 B_0 (GPa) = 46.26 B'_0 = 4.82 $d_{\text{Zn-Sb}}$ (Å) : 2.71317- 2.76244 $d_{\text{Yb-Sb}}$ (Å) : 3.18888 $d_{\text{Ca-Sb}}$ (Å) : 3.19886 - 3.20349		Yb (0, 0, 0); Ca (0.5, 0.5, 0) Ca (0.5, 0, 0); Ca (1, 0.5, 0) Zn z 0.6304 ; Sb z 0.2553
$\text{Ca}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$	a (Å) = 4.4678 c (Å) = 7.3534 c/a = 1.6459 B_0 (GPa) = 47.22 B'_0 = 5.12 $d_{\text{Zn-Sb}}$ (Å) : 2.71239 - 2.75842 $d_{\text{Yb-Sb}}$ (Å) : 3.19299 $d_{\text{Ca-Sb}}$ (Å) : 3.19300 - 3.19299		Yb (0, 0, 0); Ca (0, 0, 0.5) Zn z 0.3153 ; Sb z 0.1278
$\text{Ca}_{0.25}\text{Yb}_{0.75}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$	a (Å) = 4.460 c (Å) = 7.3139 c/a = 1.6399 B_0 (GPa) = 45.22 B'_0 = 6.63 $d_{\text{Zn-Sb}}$ (Å) : 2.71012- 2.74964 $d_{\text{Yb-Sb}}$ (Å) : 3.17501- 3.17873 $d_{\text{Ca-Sb}}$ (Å) : 3.18879- 3.18879		Ca (0, 0, 0); Yb (0.5, 0.5, 0) Yb (0.5, 0, 0); Yb (1, 0.5, 0) Zn z 0.6311 ; Sb z 0.2553
YbZn_2Sb_2	a (Å) = 4.4806 c (Å) = 7.3090 c/a = 1.6313 B_0 (GPa) = 46.62 B'_0 = 3.84 $d_{\text{Zn-Sb}}$ (Å) : 2.71603- 2.77081 $d_{\text{Yb-Sb}}$ (Å) : 3.18560	$\Delta a/a$ = + 0.98 % $\Delta c/c$ = - 1.25% a (Å) = 4.4366 [20] c (Å) = 7.401 [20] c/a = 1.6682 [20]	Yb (0, 0,0) Zn z 0.6307 Sb z 0.2541 <u>Experimental:</u> Zn z 0.6324 [20] Sb z 0.25621[20]

III. 2. 3. Propriétés électroniques

Les composés de Zintl sont généralement des semi-conducteurs fortement dopés avec un petit gap, ou des semi-métaux. La liaison dans ces composés est définie par le formalisme de Zintl où le composé est constitué de cations électropositifs et d'un réseau complexe d'anions avec des liaisons covalentes [21-23].

La structure de bande de l'alliage $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) a été obtenue en utilisant l'approximation mBJ-GGA pour le paramètre de maille à l'équilibre qui a été trouvé dans la section précédente. La première zone de Brillouin de la structure hexagonal est illustrée dans la Figure III.3 [24].

D'après la Figure III.4(a), le minimum de la bande de conduction de $CaZn_2Sb_2$ est au point (Γ), et le maximum de la bande de valence est au même point (Γ) de la première zone de Brillouin, ce qui prouve que le composé est un semi-conducteur avec un gap direct égal à 0.46 eV . Pour l'approximation Ev-GGA, on a trouvé un gap de 0.014 eV qui est très faible par rapport à celui obtenu expérimentalement $E_g = 0.26 \text{ eV}$ [2].

Pour le composé $Ca_{0.75}Yb_{0.25}Zn_2Sb_2$, un très petit gap d'environ 0.061 eV est apparu alors que les autres composés étudiés $x = (0.5, 0.75 \text{ et } 1)$ présentent un comportement semi-métallique [voir Figure III.4(c) - 3(e)]. Le même comportement a été observé dans les cristaux, AZn_2Sb_2 ($A = Sr, Ca, Yb, Eu$) [25-28].

Pour une investigation plus approfondie de la structure électronique de l'alliage, nous présentons sur la Figure III.5, les densités d'états totale et partielle. Près du niveau de Fermi, nous avons confirmé l'existence d'un gap d'énergie pour le composé $CaZn_2Sb_2$ (Figure III.5(a)).

Le composé $CaZn_2Sb_2$ indique deux pics distincts dans la bande de valence, principalement dominés par la contribution de $Zn - d$ dans la région ($8 \text{ à } 7 \text{ eV}$) et de $Sb-p$ avec $Zn - s$ dans la région entre le niveau de Fermi et 5 eV , les mêmes atomes dominant dans la bande de conduction mais avec une faible intensité.

L'analyse des DOS partiels pour $x = 0.25, 0.5, 0.75 \text{ et } 1$, montre que les états les plus occupés dans la bande de valence, précisément la région proche du niveau de Fermi, sont principalement constitués d'états $Yb - f$. La bande de conduction est formée par une forte contribution des états $Yb - d$ et cette intensité diminue en faveur de l'orbitale $Zn - d$ lorsque la composition de x diminue.

Il est intéressant de noter que le DOS montre un chevauchement des états $Zn - s$ et $Sb - p$ (hybridation entre ces états) pour toutes les concentrations x dans la région de valence entre E_f et $-5 eV$, ce qui indique une forte covalence entre les atomes de Zn et Sb.

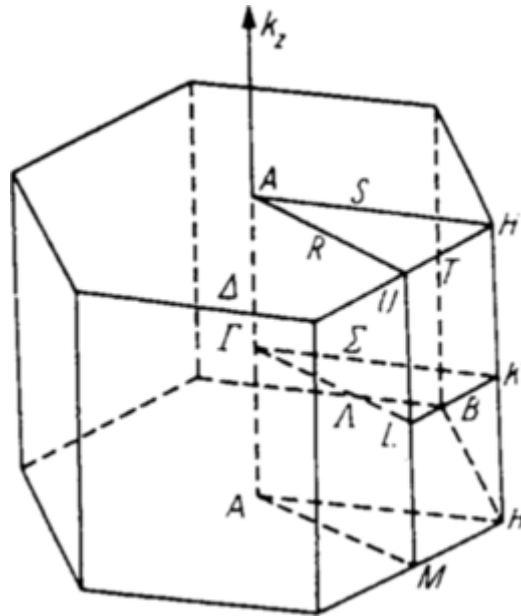


Figure III.3: La zone de Brillouin de la structure hexagonale (la maille élémentaire est trigonale) [24].

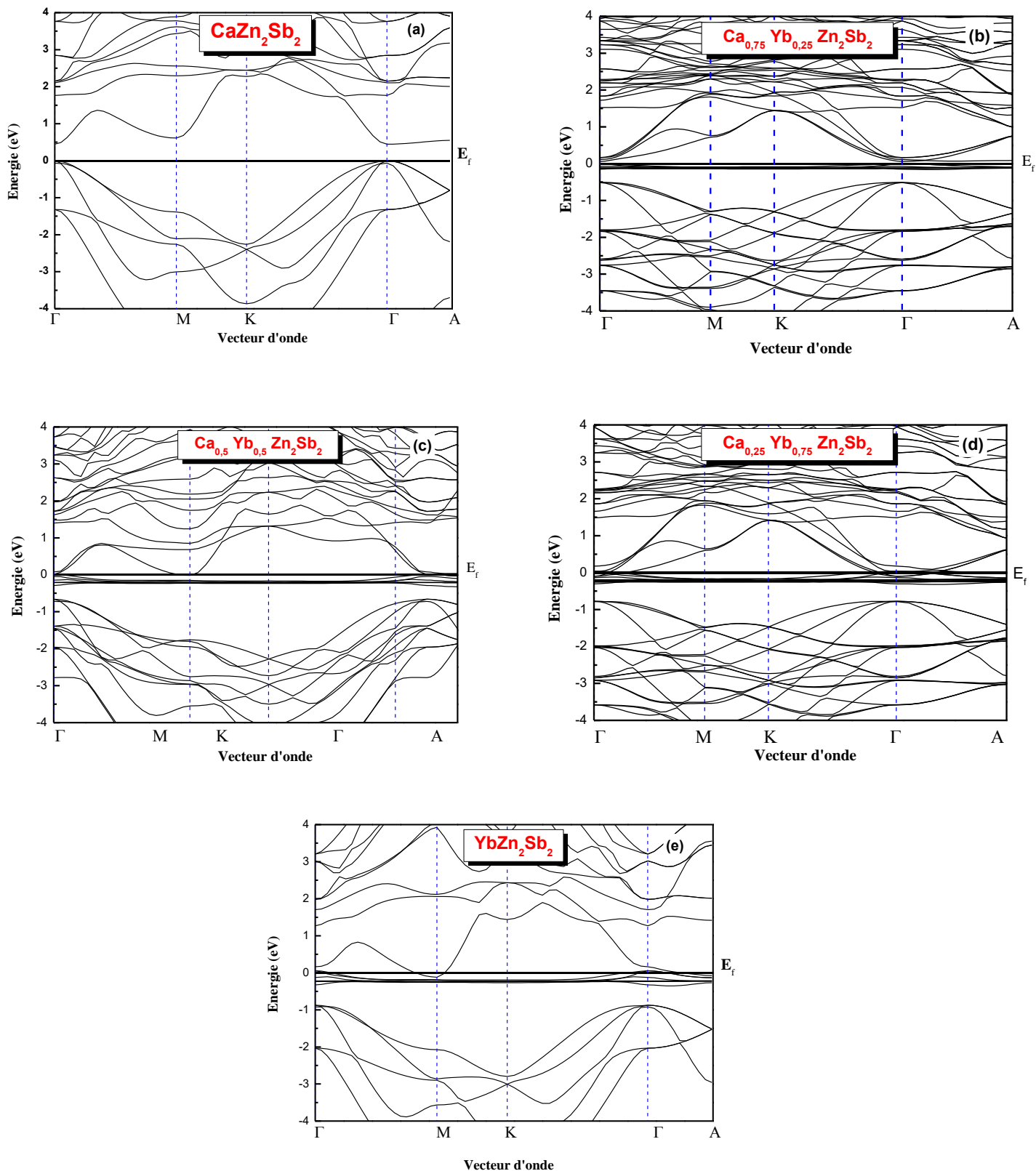


Figure III.4: Les structures des bandes de $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) utilisant l'approximation mBJ-GGA (a) ($x = 0$), (b) ($x = 0.25$), (c) ($x = 0.5$), (d) ($x = 0.75$), (e) ($x = 1$).

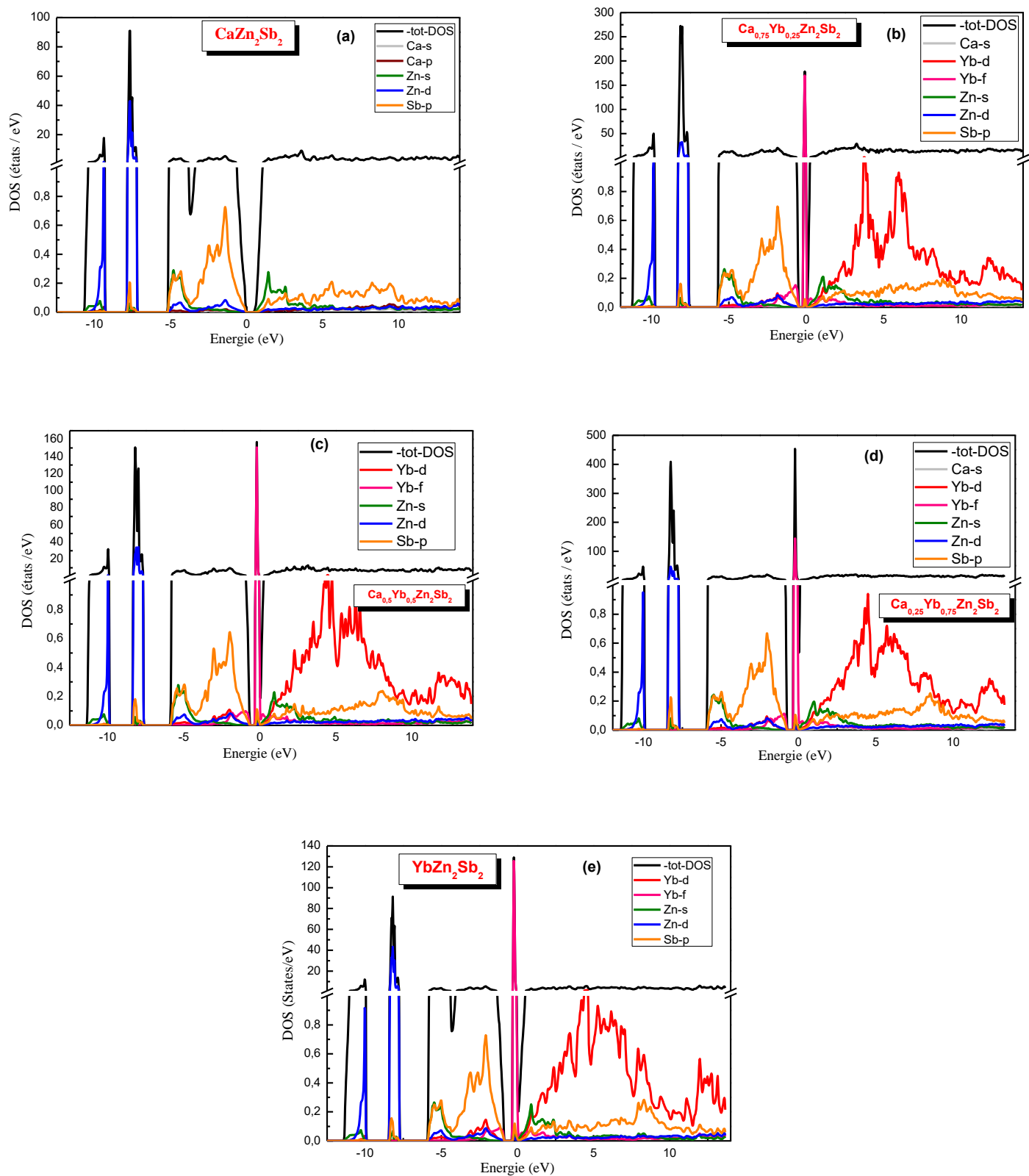


Figure III.5: La densité d'états totale et partielle de de l'alliage $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) en utilisant l'approximation mBJ-GGA (a) ($x = 0$), (b) ($x = 0.25$), (c) ($x = 0.5$), (d) ($x = 0.75$), (e) ($x = 1$).

III. 2. 4. Propriétés de transport thermoélectrique

III. 2. 4. 1. Conductivité thermique du réseau

Nous allons étudier les paramètres influençant la performance thermoélectrique de l'alliage. La conductivité thermique du réseau k_l est l'un des paramètres physiques les plus fondamentaux et les plus importants. k_l peut être traité comme le seul paramètre thermoélectrique indépendant et n'entre pas en conflit direct avec les autres paramètres. L'une des approximations standards pour calculer la conductivité thermique du réseau est l'équation de Slack [29, 30]:

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

où A est une constante donnée par la formule suivante :

$$A \sim \frac{2.43 \cdot 10^{-8}}{1 - \frac{0.514}{\gamma} + \frac{0.228}{\gamma^2}} \quad (\text{III. 3})$$

où \bar{M} est la masse molaire moyenne du cristal, δ^3 volume moyen occupé par un atome, n est le nombre d'atomes dans la maille élémentaire, Le paramètre de Grüneisen γ , est une quantité sans dimension décrivant la relation entre une variation de fréquence d'un mode de vibration d'une structure cristalline (phonon) et une variation de volume. Ce paramètre apparaît souvent dans la description des propriétés thermodynamiques des solides à hautes pressions et hautes températures et θ est la température de Debye.

D'après l'Eq. (III. 2), les conditions nécessaires pour qu'un matériau possède une faible conductivité thermique sont les suivantes :

- une faible température de Debye (θ),
- faible masse atomique (M),
- paramètre de Grüneisen élevé (γ),
- grand nombre d'atomes (n) par maille élémentaire.

Nous avons calculé la température de Debye en utilisant le modèle de Debye quasi-harmonique implémenté dans le code Gibbs original [31-33] Dans l'approximation quasi-harmonique, la fonction contrôlant la géométrie et la stabilité de phase d'un solide à une température et une pression constante est l'énergie libre de Gibbs $G(\vec{x}; p, T)$ qui peut être exprimée comme suit :

$$G(\vec{x}; p, T) = E(\vec{x}) + pV(\vec{x}) + A_{vib}(\vec{x}; T) \quad (\text{III. 4})$$

où $E(\vec{x})$ est l'énergie totale du cristal, p et $V(\vec{x})$ sont, respectivement, la pression et le volume et $A_{vib}(\vec{x}; T)$ est l'énergie libre vibrationnelle de Helmholtz :

$$A_{vib}(\vec{x}; T) = \int_0^{\infty} \left[\frac{\hbar\omega}{2} + K_B T \ln(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{K_B T}}) \right] g(\vec{x}; \omega) d\omega \quad (\text{III. 5})$$

où $g(\vec{x}; \omega) d\omega$ est la densité d'états des phonons et k_B est la constante de Boltzmann. En utilisant le modèle de Debye de la densité d'états des phonons pour écrire la contribution vibrationnelle, l'énergie libre vibrationnelle de Helmholtz qui peut s'exprimer en fonction de la température de Debye θ :

$$A_{vib}(\theta; T) = nK_B T \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D\left(\frac{\theta}{T}\right) \right] \quad (\text{III. 6})$$

Où $D(\theta/T)$ est l'intégrale de Debye, et est défini comme :

$$D(\theta/T) = 3 \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (\text{III. 7})$$

La température de Debye est calculée en supposant un solide isotrope comme :

$$\theta = \frac{\hbar}{K_B} [6\pi^2 V^{1/2} n]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (\text{III. 8})$$

où M est la masse moléculaire, B_s le module de compressibilité adiabatique, σ le coefficient de Poisson et $f(\sigma)$ est donné par la formule suivante :

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{3/2} + \left(\left(\frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{3/2} \right)^{-1} \right] \right\}^{1/3} \quad (\text{III. 9})$$

Le paramètre de Grüneisen peut être exprimé en termes de θ , par :

$$\gamma = - \frac{\partial \ln \theta(V)}{\partial \ln V} \quad (\text{III. 10})$$

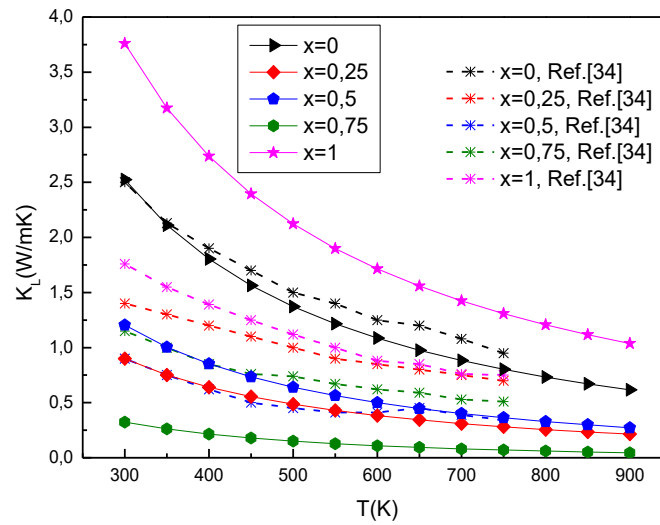


Figure III.6: Variations de la conductivité thermique du réseau avec la température pour $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$). Des résultats expérimentaux (lignes en pointillées) sont inclus pour la comparaison [34].

Comme illustré sur la Figure III.6, la conductivité thermique du réseau calculée présente une tendance décroissante avec la température pour toutes les concentrations ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) et les valeurs obtenues sont raisonnablement comparables aux valeurs expérimentales (voir aussi Tableau III.2), notamment à des températures élevées [2, 34].

Tableau III.2 La température de Debye (θ), le paramètre de Grüneisen moyen ($\bar{\gamma}$) et la conductivité thermique du réseau calculée k_l à température ambiante comparée à celle de sa valeur expérimentale $k_{l(exp)}$ pour $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$).

x	θ (K)	$\bar{\gamma}$	k_l (w/m.K)	$k_{l(exp)}$ (w/m.K)[34]
0	242	2.18	2.524	~2.5
0.25	232	2.24	0.9	~1.4
0.5	225	2.39	1.20	~0.9
0.75	201	3.15	0.32	~1.15
1	215	1.75	3.75	~1.76

III. 2. 4. 2. Propriétés de transport :

Basés sur la structure de bande électronique et la théorie de transport de Boltzmann dans le cadre de l'approximation du temps de relaxation, les coefficients de transport (σ , S , et k_e) peuvent être exprimés comme suit [34, 35] :

$$\frac{\sigma}{\tau} = e^2 \sum_{\vec{k}} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \vec{v}_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} \quad (\text{III. 11})$$

où σ est la conductivité électrique, f_0 est une fonction de distribution de Fermi, $\tau_{\vec{k}}$ et $\vec{v}_{\vec{k}}$ désignent, respectivement, le temps de relaxation et la vitesse de groupe associés à l'état \vec{k} .

Le coefficient de Seebeck est donné par :

$$S = \frac{\sum_{\vec{k}} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \vec{v}_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} (\varepsilon_k - \mu)}{eT \sum_{\vec{k}} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \vec{v}_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}}} \quad (\text{III. 12})$$

où ε_k est l'énergie de bande, μ est le potentiel chimique. La contribution électronique à la conductivité thermique peut être définie comme suit :

$$\frac{k_e}{\tau} = K_B^2 T \sum_{\vec{k}} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \vec{v}_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} \left(\frac{\varepsilon_k - \mu}{K_B T} \right)^2 - T \frac{\sigma}{\tau} S^2 \quad (\text{III. 13})$$

Nous avons calculé les coefficients de transport pour l'alliage $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$). Au départ, nous avons calculé la variation de la conductivité électrique ainsi que la conductivité thermique électronique de l'alliage dans la gamme de température de 300 à 900 K (voir Figure III.7).

L'effet de la concentration en Yb sur la conductivité électrique et la conductivité thermique électronique apparaît dans le Tableau III.3. On constate que la valeur la plus élevée est atteinte par $YbZn_2Sb_2$ en raison de sa haute concentration de porteurs. Cependant, la conductivité thermique et électrique diminue progressivement lorsque nous réduisons la valeur de x (atomes $d'Yb$), ce qui est dû à la diminution de concentration de porteurs.

Un autre facteur important dans les propriétés thermoélectriques est le coefficient de Seebeck [Figure III.7(c)]. Le coefficient de Seebeck et la conductivité électrique ne sont pas indépendants l'un de l'autre et varient de manière opposée. A partir de la Figure III.7(c), il y a un effet remarquable de la concentration de porteurs sur le coefficient de Seebeck et une dépendance linéaire de la température est observée pour les alliages $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$ ($x = 0.5, 0.75, 1$).

Par conséquent, il est clair que le composé, qui a des valeurs de concentration de porteurs plus faibles, devrait atteindre la valeur la plus élevée du coefficient de Seebeck.

Ce comportement est bien illustré par la différence dans la structure électronique, en particulier, la bande interdite. Le composé $CaZn_2Sb_2$ présente une plus grande magnitude de coefficient de Seebeck ($S = 241 \mu V/K$ à $T = 700 K$) en raison de son gap relativement large par rapport aux autres composés ($x = 0.25, 0.5, 0.75$ et 1). En revanche, le coefficient de Seebeck diminue lorsque la concentration de x augmente.

Tableau III.3 Propriétés de transport thermoélectrique de $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$ à température ambiante, le temps de relaxation τ est considéré comme étant $2.10^{-14}s$.

x	n [$10^{19} cm^{-3}$]	n_{exp} [$10^{19} cm^{-3}$]	$\sigma 10^5$ ($\Omega. m$) ⁻¹	$\sigma_{exp} 10^5$ ($\Omega. m$) ⁻¹	K_{tot} (W/mK)	K_{exp} (W/mK)
0	1.39	3.1[2]	0.24	0.42 [2]	3.03	2.95 [34]
		5.92[34]		0.81 [34]		3.9 [37]
		3.04[37]		0.32 [37]		
0.25	4.78	5.7[2]	0.26	0.45 [2]	1.63	2.15 [34]
		6.91[34]		1.2 [34]		
0.5	5.61	6.4[2]	1.18	0.56 [2]	2.98	1.9 [34]
		8.72[34]		1.6 [34]		
0.75	6.92	8.9[2]	1.48	1 [2]	2.64	2.05 [34]
		6.08[34]		1.48 [34]		
1	12.54	15[2]	4	3.1 [2]	7.66	2.63 [34]
		4.14[34]		1.39 [34]		

Nous discutons maintenant de la figure de mérite ZT , qui est liée au coefficient de Seebeck par la relation suivante $ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_e + \kappa_l} T$ (le temps de relaxation constant est considéré comme étant ($\tau = 2.10^{-14}s$)). Comme prévu, le ZT augmente avec l'augmentation du coefficient Seebeck en fonction de la température [Figure III.7(d)]. La valeur la plus élevée de ZT obtenue est de ~ 0.7 pour $x = 0$ ($CaZn_2Sb_2$) ce qui est en bon accord avec d'autres résultats expérimentaux ; le ZT de l'alliage atteint un maximum de 0,56 à 773 K pour $x = 0$ [2], dans une autre étude, J. Shuai

et al ont trouvé un ZT égal à $\sim 0,75$ [34] avec la même température et la même concentration x .

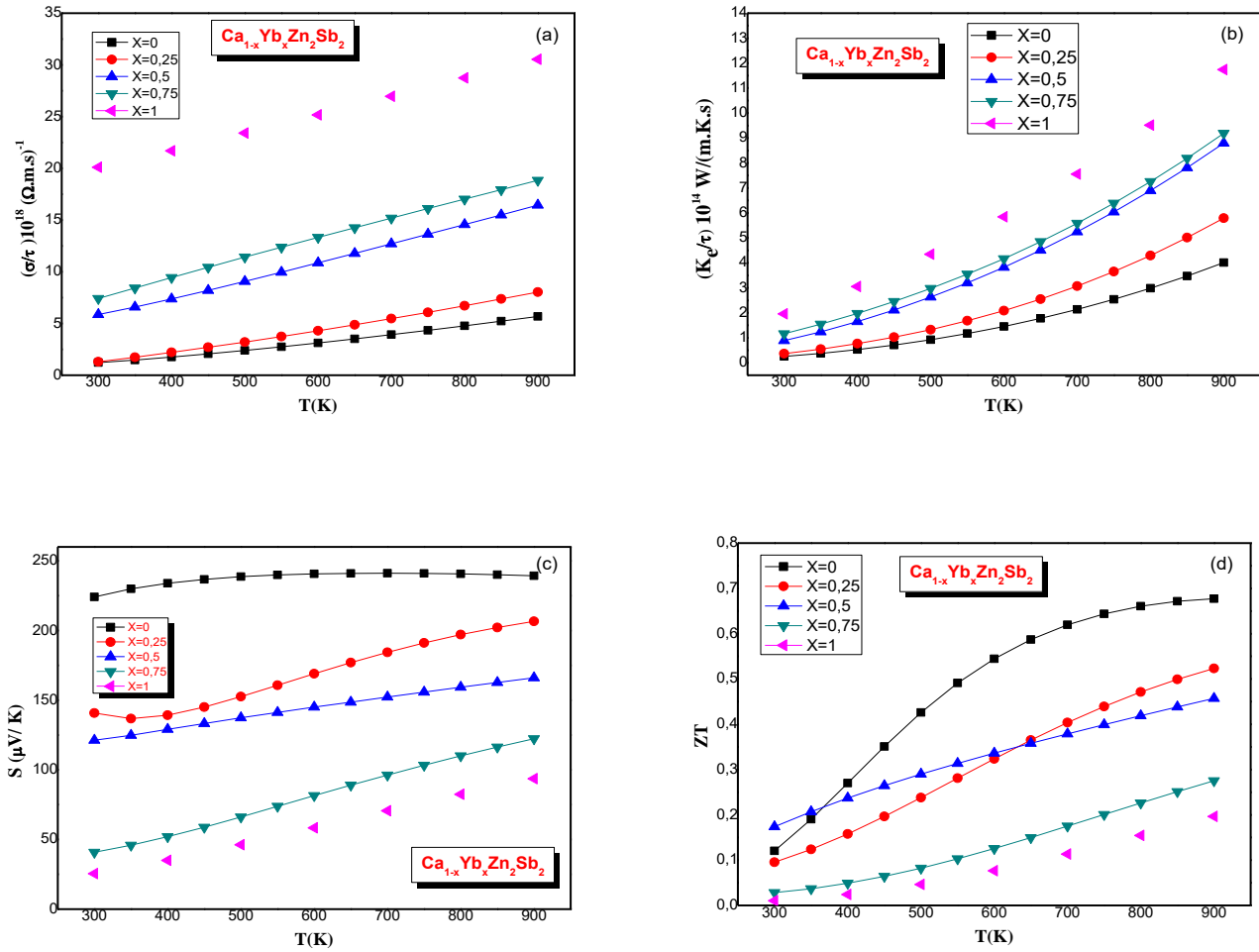


Figure III.7: La dépendance en température de la conductivité électrique (σ/τ) (a), la conductivité thermique électronique (κ_e/τ) (b) le coefficient de Seebeck S (c) et la figure de mérite ZT (d) pour $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) utilisant l'approximation mBJ-GGA.

D'après le Tableau III.4, on peut dire que les valeurs de la figure de mérite ZT calculées pour chaque concentration x ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) à l'aide de l'approximation de Beck-Johnson modifiée (mBJ-GGA) sont en accord avec les résultats expérimentaux [2].

Pour le composé de $x = 0,75$ et le composé Zn_2Sb_2 ($x = 1$), ZT prend des valeurs faibles en raison de leur conductivité thermique électronique élevée, par exemple $\kappa_e(YbZn_2Sb_2)$ est 3 fois plus élevé que $\kappa_e(CaZn_2Sb_2)$ à $T = 800 K$ [Figure III.7(b)]. Parmi les explications possibles, la structure $YbZn_2Sb_2$ est plus compacte que la structure $CaZn_2Sb_2$ (c/a ($YbZn_2Sb_2$) = 1.6313 et c/a ($CaZn_2Sb_2$) = 1.6647), ainsi que les propriétés électroniques inhérentes de l'atome

d'ytterbium ce qui rend sa concentration en porteurs de charge plus élevée que celle de $CaZn_2Sb_2$, et par conséquent sa haute conductivité thermique électronique.

Les valeurs du coefficient de Seebeck calculées et celles de la figure de mérite ZT en utilisant l'approximation EV-GGA sont présentées dans le Tableau III.4. D'après ce tableau, les ZT sont très faibles dans la plupart des composés et très proches des métaux que des semiconducteurs. La raison principale est que le gap d'énergie disparaît lorsque nous utilisons cette approximation (EV-GGA) car ce type de composés est caractérisé par une petite bande interdite [24-27].

Tableau III.4 Le calcul du coefficient de Seebeck et du ZT de $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$ à température de 300 K et de 600 K. En utilisant l'approximation EV-GGA et mBJ-GGA.

Compounds	T(K)	EV-GGA		mBJ-GGA		Experimental [2]	
		S ($\mu V/K$)	ZT	S ($\mu V/K$)	ZT	S ($\mu V/K$)	ZT
$CaZn_2Sb_2$	300 K	120	0.11	224	0.12	120	0.08
	700 K	149	0.33	241	0.61	190	0.48
$Ca_{0.75}Yb_{0.25}Zn_2Sb_2$	300 K	3	~ 0	140	0.1	96	0.1
	700 K	34	0.04	184	0.40	165	0.41
$Ca_{0.5}Yb_{0.5}Zn_2Sb_2$	300 K	84	0.11	121	0.17	79	0.11
	700 K	106	0.21	152	0.38	148	0.48
$Ca_{0.25}Yb_{0.75}Zn_2Sb_2$	300 K	2	~ 0	40	0.03	58	0.1
	700 K	51	0.06	96	0.18	125	0.5
$YbZn_2Sb_2$	300 K	34	0.04	25	0.01	48	0.1
	700 K	71	0.17	70	0.11	80	0.32

Nous avons calculé la conductivité électrique et la conductivité thermique électronique dans les deux directions (le long des axes x et z) en utilisant l'approximation mBJ-GGA pour $CaZn_2Sb_2$ en raison de ses hautes performances thermoélectriques par rapport aux autres composés. Les tenseurs de conductivité électrique seront diagonales ($\sigma_{xx} = \sigma_{yy} \neq \sigma_{zz}$).

La Figure III.8(a) montre que σ_{xx} est 120% de σ_{zz} à haute température, ceci s'explique par la forte densité d'états correspondant à cette direction, alors que les valeurs du coefficient Seebeck de S_{zz} sont supérieures à celles trouvées dans S_{xx} surtout à $T = 300$ ($S_{zz} = 246 \mu V/K, S_{xx} =$

213 $\mu V/K$), de plus, S_{zz} atteint des valeurs supérieures à 250 $\mu V/K$ [Figure III.8(b)]. La grande valeur de S_{zz} indique que le transport thermoélectrique est dominé par l'axe zz .

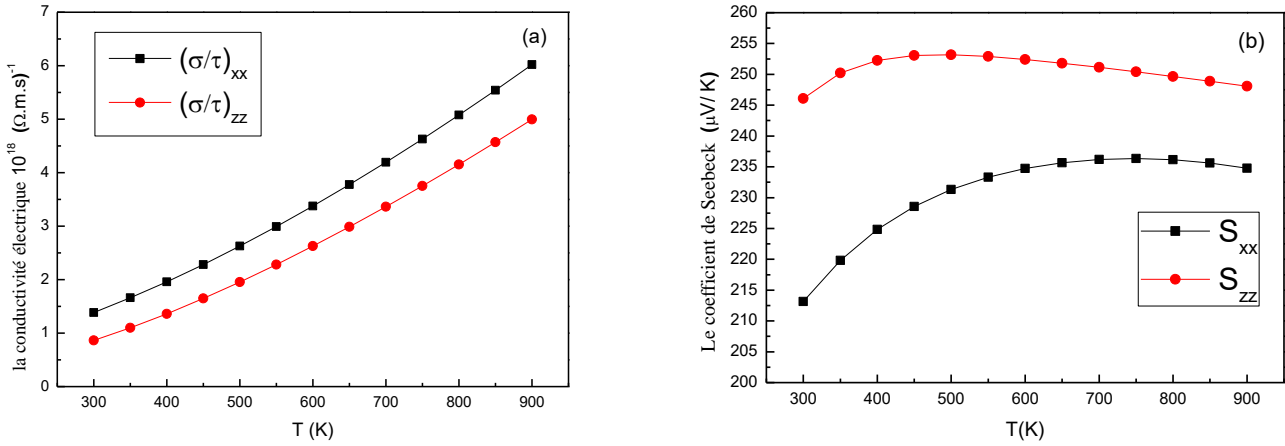


Figure III.8: Calcul des propriétés de transport anisotropiques de $CaZn_2Sb_2$; tenseur de la conductivité électrique (a), tenseur du coefficient Seebeck (b).

III. 2. 4. 3. Des stratégies pour améliorer le coefficient de Seebeck

La variation du coefficient de Seebeck dans la gamme de température 300 – 600 K de $CaZn_2Sb_2$ est présentée sur Figure III.9(a). La valeur de S à 600 K est de 240 $\mu V/K$ correspondant à une concentration de porteurs de $n_0 = 38.7 \times 10^{18} cm^{-3}$. Afin d'améliorer les propriétés thermoélectriques du composé $CaZn_2Sb_2$, nous avons étudié l'effet de la concentration de porteurs sur le coefficient de Seebeck à $T = 600 K$. D'après la Figure III.9(c), évidemment, la valeur la plus élevée de S est 430 $\mu V/K$, cette valeur est obtenue en réduisant la concentration de porteurs de charge à un certain point jusqu'à ce que nous obtenons une concentration de $n = 2.07 \times 10^{18} cm^{-3}$. Théoriquement, ces résultats pourraient être obtenus à potentiel chimique optimisé de 0.012 Ry [Figure III.9(d)].

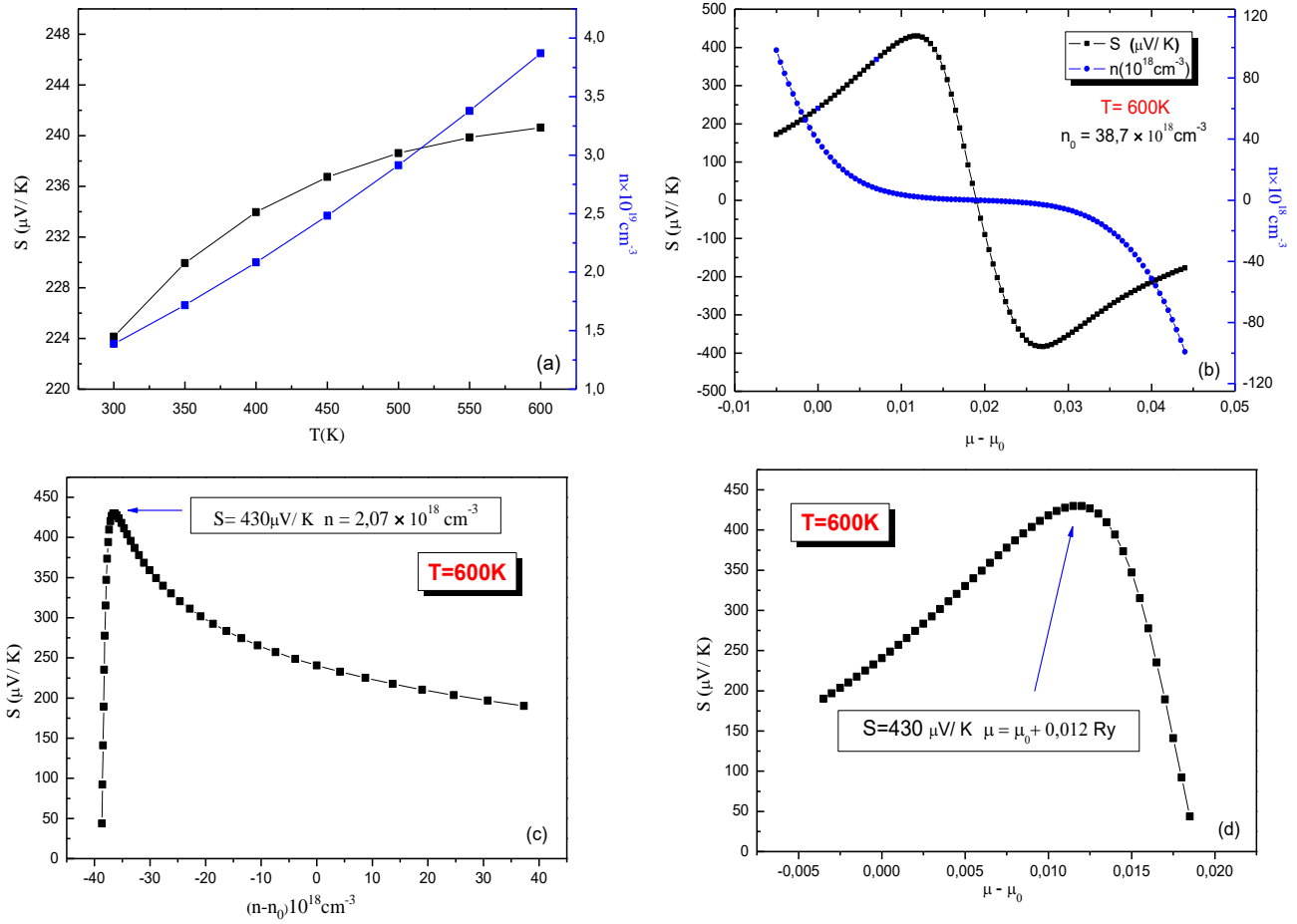


Figure III.9: (a) variation de coefficient de Seebeck et la concentration en porteurs de charge en fonction de la température. (b) et (c) en fonction de potentiel chimique à température fixe ($T = 600\text{ K}$). (d) le coefficient de Seebeck en fonction de concentration en porteurs de charge. $S = 430\mu\text{V}/\text{K}$ correspondent au potentiel chimique optimal $= \mu_0 + 0.012\text{ Ry}$.

III. 3. Étude des Composés de phase Zintl $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Zn}_2\text{Sb}_2$

III. 3. 1. Détails de calculs

Les calculs des paramètres des structures de l'alliage $\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) sont effectués par l'approximation GGA et l'approximation GGA+U (dans le cas de spin polarisé) [38] (Le couplage spin-orbite n'est pas impliqué dans le cas de CaZn_2Sb_2). Dans l'approximation GGA+U, le potentiel GGA [5] est augmenté d'un terme de Hubbard pour décrire les fortes interactions coulombiennes intra-site entre les électrons f de l'euporium Eu . Le paramètre U_{eff} (déterminé par $U - J$) où U et J sont les paramètres de Coulomb et le paramètre d'échange. A Hubbard U a été défini de 7.58 eV pour les états $4f$ de Eu , le paramètre d'échange J a été fixé à zéro eV. Pour la structure électronique et tout le reste des

calculs ont été réalisés uniquement avec la fonctionnelle mBJ-GGA + U car les structures de bandes obtenues avec cette approximation sont en bon accord avec les données expérimentales.

L'énergie de cut-off qui sépare les états de cœur et ceux de la valence a été fixée à $-6,0$ Ry avec des rayons de cœur compris entre 2 et 2.3 unités atomiques (*u. a.*) et le paramètre de cut-off $R_{MT}^{min} K_{MAX}$ a été fixé à 8. Les valeurs convergées des énergies en fonction du vecteur d'onde K indiquent que la valeur optimale de K_{points} est de 1000. Les critères de convergence énergie-charge pour les calculs auto-consistants sont confirmés comme étant 10^{-4} Ry et $0,001e$, respectivement.

L'énergie totale calculée en fonction du volume pour $Ca_{1-x}Eu_xZn_2Sb_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) en utilisant l'approximation $GGA + U$ et ajustée selon l'équation d'état de Murnaghan pour les trois états magnétiques : les états non-magnétique (NM), les états ferromagnétique (FM) et les états antiferromagnétiques (AFM) ont montré que l'état non-magnétique (NM) est la phase la plus stable pour $CaZn_2Sb_2$. Le dopage avec des atomes d'Eu avec ($x = 0.25, 0.5, 0.75, 1$) conduit le composé à avoir des caractéristiques magnétiques et la phase la plus stable dans ce cas est les états ferromagnétiques (FM) avec des moments magnétiques totale de $1.75\mu_B, 3.49\mu_B, 5.24\mu_B$ et $6.99\mu_B$ pour ($x = 0.25, 0.5, 0.75$ et 1) respectivement.

III. 3. 2. Propriétés structurales et de liaison

La maille élémentaire de $Ca_{1-x}Eu_xZn_2Sb_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) cristallise dans le groupe spatial trigonal $P\bar{3}m1$. L'interaction atomique dans cet alliage consiste en des cations $(Ca_{1-x}Eu_x)^{2+}$ apportent leurs électrons aux couches électronégatives $(Zn_2Sb_2)^{2-}$, qui forment une extension périodique bidimensionnelle [15] comme illustré dans la Figure III.10.

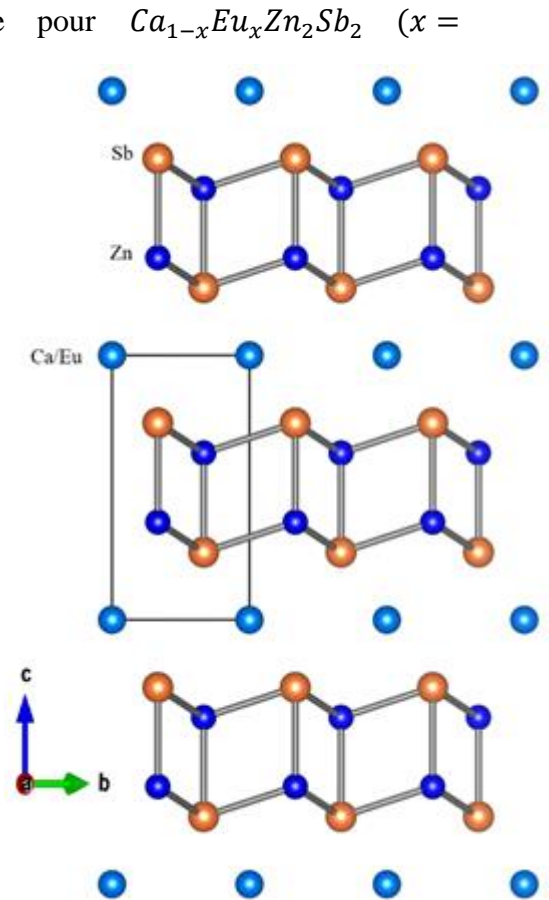


Figure III.10: La structure de $Ca_{1-x}Eu_xZn_2Sb_2$ montrant les liaisons dans les couches de Zn – Sb, qui forment une extension périodique bidimensionnelle

Les paramètres de réseau calculés sont indiqués dans le Tableau III.5 avec les valeurs expérimentales disponibles pour la confirmation. Les valeurs obtenues en utilisant l'approximation GGA et GGA+U pour le paramètre de réseau (a) sont légèrement surestimées par rapport à leurs valeurs expérimentales ($\Delta a/a = +0.83\%$ pour $CaZn_2Sb_2$, $\Delta a/a = 1.66\%$ pour $EuZn_2Sb_2$). Pour le paramètre (c), les résultats obtenus sont presque identiques aux valeurs expérimentales disponibles (voir le Tableau III.5). Les paramètres du réseau (a) et (c) croient avec l'augmentation de la concentration d'Eu dans l'alliage, cette tendance est en accord avec les tailles atomiques. Rayon atomique de l'élément *Eu* est plus larges que celui de *Ca* [17, 18, 20]. Pour la même raison, les longueurs des liaisons covalentes d_{Zn-Sb} augmentent de manière remarquable lorsque l'on remplace les atomes de *Ca* par ceux d'Eu. Pour le module de compressibilité B_0 , à notre connaissance, il n'existe pour le moment aucune valeurs expérimentale ou théorique donnée dans la littérature pour les deux alliages $Ca_{1-x}Eu_xZn_2Sb_2$ et $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$.

Tableau III.5 Les paramètres de maille, les positions atomiques, les distances interatomiques (en Å), le module de compressibilité B et sa dérivée B_0 en utilisant l'approximation GGA, comparées aux résultats expérimentaux disponibles pour l'alliage $Ca_{1-x}Eu_xZn_2Sb_2$.

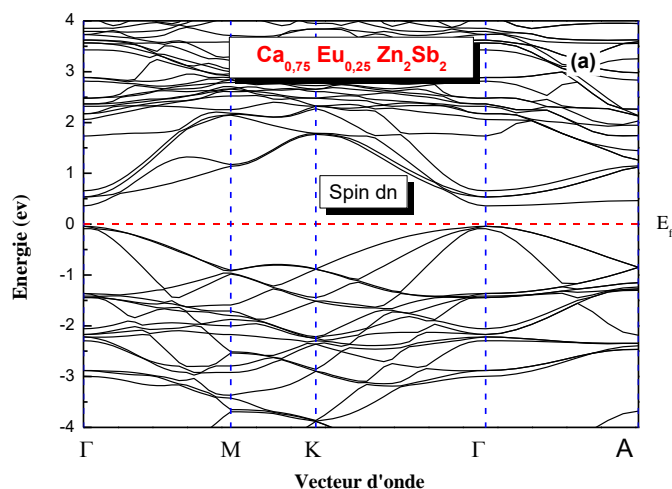
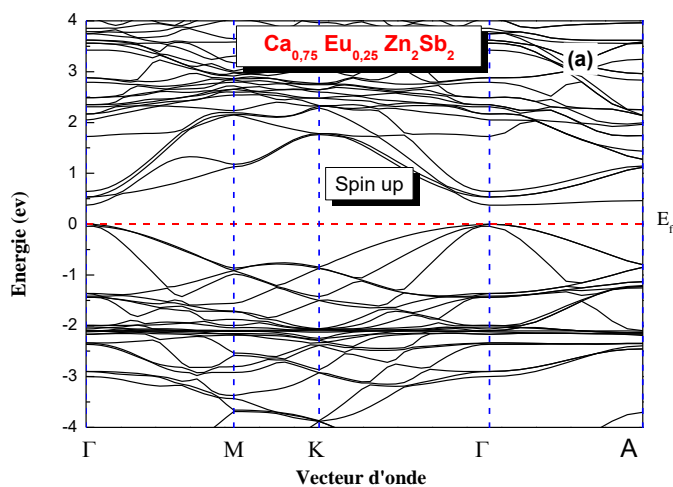
Les composés	Structures et liaisons			
	GGA	GGA+U	Expérimentale :	
CaZn₂Sb₂	a (Å) = 4.4718 c (Å) = 7.4442 c/a = 1.6647 Δa/a = +0.83 % Δc/c = - 0.06 % dZn-Sb (Å) : 2.79248 B ₀ (GPa) = 46.016 B' ₀ = 4.69 E ₀ (Ry) = -34480.038850		a (Å) = 4.4344 [20] c (Å) = 7.4490 [20] c/a = 1.6798 Zn z 0.63083 [20] Sb z 0.25701 [20]	GGA Ca (0, 0, 0) Zn z 0.6306 Sb z 0.2556
Ca_{0.75}Eu_{0.25}Zn₂Sb₂	a (Å) = 4.48855 c (Å) = 7.4759 c/a = 1.66556 B ₀ (GPa) = 45.4677 B' ₀ = 4.7930 E ₀ (Ry) = -39566.06543	a (Å) = 4.49634 c (Å) = 7.506351 c/a = 1.669435 dZn-Sb (Å): 2.80559- 2.80721 B ₀ (GPa) = 46.6781 B' ₀ = 4.2603 E ₀ (Ry) = -39566.0514		Eu (0, 0, 0); Ca (0.5, 0.5, 0) Ca (0.5, 0, 0); Ca (1, 0.5, 0)
Ca_{0.5}Eu_{0.5}Zn₂Sb₂	a (Å) = 4.4974 c (Å) = 7.4347 c/a = 1.6530 B ₀ (GPa) = 45.1517 B' ₀ = 4.6982 E ₀ (Ry) = -44652.11906	a (Å) = 4.523346 c (Å) = 7.54978 c/a = 1.66907 dZn-Sb (Å): 2.80783-2.82571 B ₀ (GPa) = 44.7584 B' ₀ = 4.8688 E ₀ (Ry) = -44652.08455		Eu (0, 0, 0); Ca (0, 0, 0.5)
Ca_{0.25}Eu_{0.75}Zn₂Sb₂	a (Å) = 4.5091 c (Å) = 7.3851 c/a = 1.63783 B ₀ (GPa) = 44.4764 B' ₀ = 4.7448 E ₀ (Ry) = -49738.14993	a (Å) = 4.53566 c (Å) = 7.55482 c/a = 1.66565 dZn-Sb (Å) 2.81609- 2.82973 B ₀ (GPa) = 45.4617 B' ₀ = 4.1657 E ₀ (Ry) = -49738.11493		Ca (0, 0, 0); Eu (0.5, 0.5, 0) Eu (0.5, 0, 0); Eu (1, 0.5, 0)
EuZn₂Sb₂	a (Å) = 4.52976 c (Å) = 7.4018 c/a = 1.6340 Δa/a = + 0.99 % Δc/c = - 2.58 % B ₀ (GPa) = 44.8305 B' ₀ = 4.6738 E ₀ (Ry) = -54824.213633	a (Å) = 4.5599 c (Å) = 7.59085 c/a = 1.6646 Δa/a = + 1.66 % Δc/c = - 0.03 % dZn-Sb (Å) : 2.84916 B ₀ (GPa) = 44.7896 B' ₀ = 4.2091 E ₀ (Ry) = -54824.129611	a (Å) = 4.4852 [20] c (Å) = 7.593 [20] c/a = 1.6929 Zn z 0.63294[20] Sb z 0.26533[20]	GGA Eu (0, 0, 0) Zn z 0.63544129 Sb z 0.26022594 GGA+U Zn z 0.63608246 Sb z 0.26839143

III. 3. 3. Propriétés électronique

Les calculs de la structure de bande de $Ca_{1-x}Eu_xZn_2Sb_2$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75, 1$) indiquent que le niveau de Fermi se situe entre le maximum de la bande de valence (MBV) et le minimum de la bande de conduction (mBC). En particulier, l' E_F à travers le maximum de la bande de valence au point Γ dans le cas des spins majoritaires, ceci a été trouvé pour toutes les concentrations x qui montrent que les alliages sont des semi-conducteurs dégénérés (voir la Figure III.11). Le gap direct situé au point Γ pour les spins minoritaires et majoritaires. Les valeurs de E_g diminuent de 0.46 eV à 0.12 eV avec l'augmentation de la concentration des atomes d'euprium (Eu) (voir Tableau III.6).

Tableau III.6 Gaps énergétiques de l'alliage $Ca_{1-x}Eu_xZn_2Sb_2$ pour les concentrations ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) calculées par mBJ-GGA+U

Les composés	E_g (eV)
$CaZn_2Sb_2$	0.46
$Ca_{0.75}Eu_{0.25}Zn_2Sb_2$	0.36
$Ca_{0.5}Eu_{0.5}Zn_2Sb_2$	0.30
$Ca_{0.25}Eu_{0.75}Zn_2Sb_2$	0.19
$EuZn_2Sb_2$	0.12



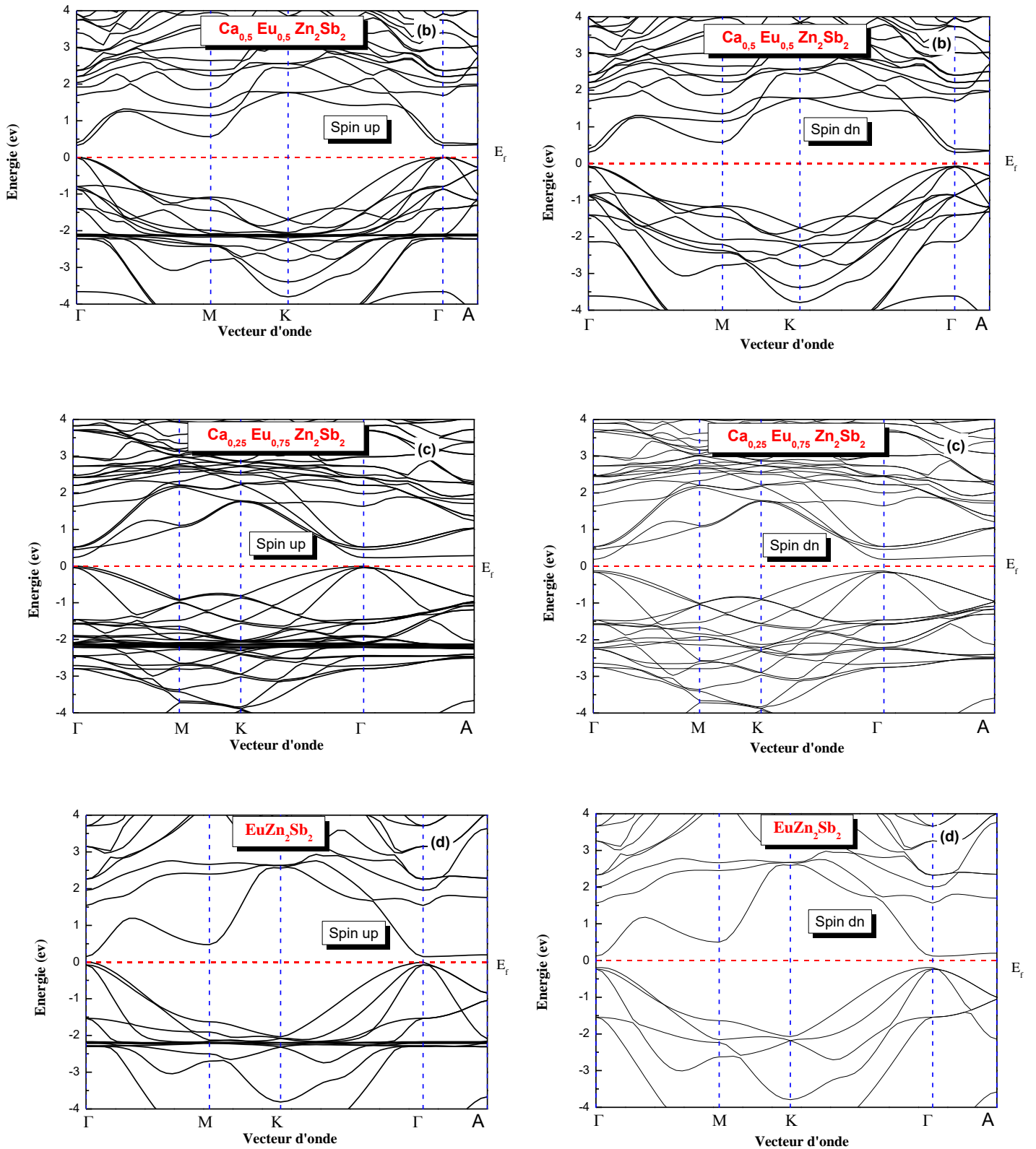
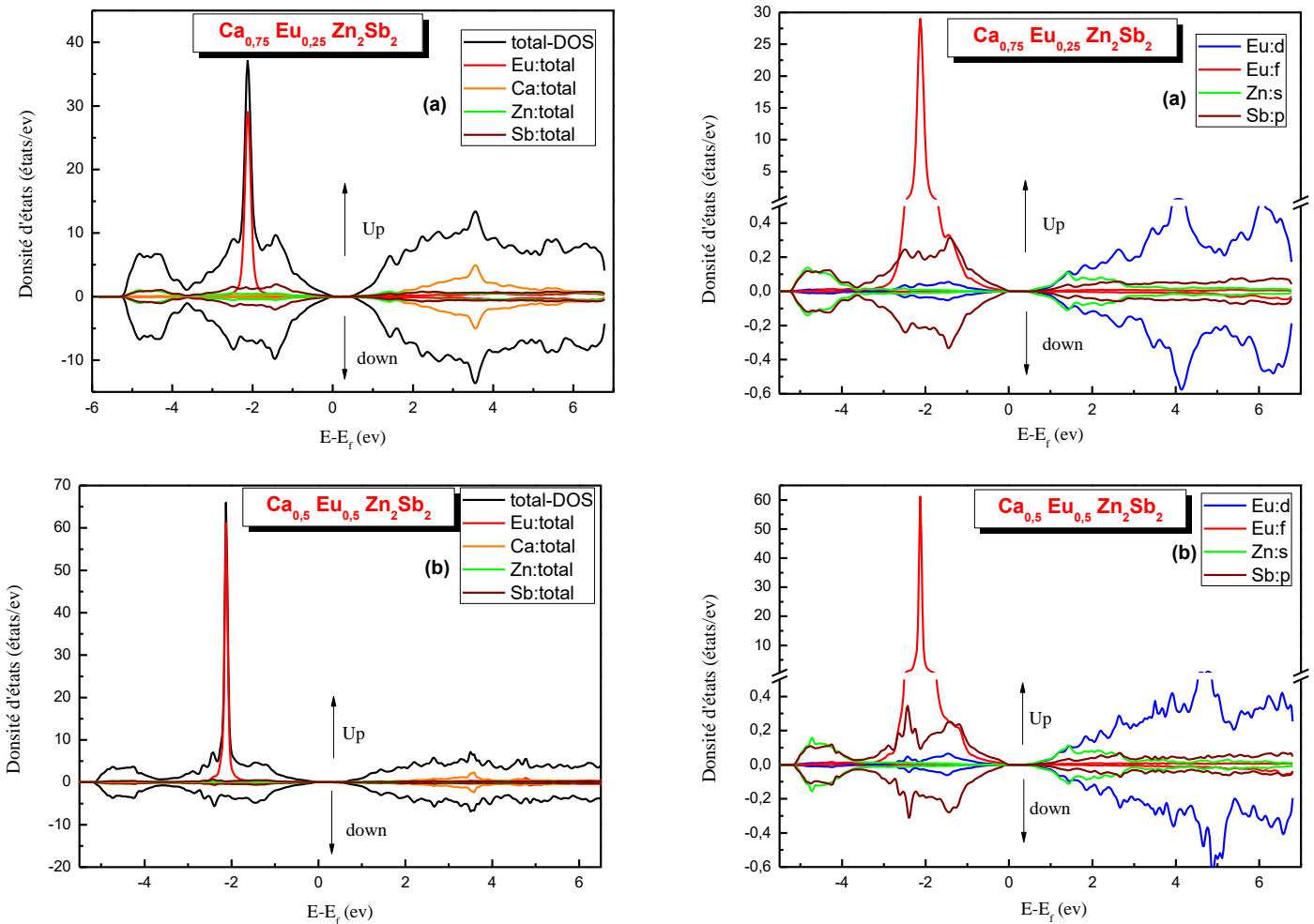


Figure III.11: Structures de bandes de $Ca_{1-x}Eu_xZn_2Sb_2$ pour les deux directions d'orientation des spins ; spin-up et spin-down, obtenues par l'approximation mBJ-GGA+U ($x = 0.25$) (a), ($x = 0.5$) (b), ($x = 0.75$) (c), ($x = 1$) (d).

Les densités d'états (DOS) totales et partielles des spins majoritaires et des spins minoritaires de $Ca_{1-x}Eu_xZn_2Sb_2$ ($x = 0.25, 0.5, 0.75, 1$) sont présentées sur la Figure III.12.

Pour les spins majoritaires, le DOS partiel indique que la densité d'états centrée dans la bande de valence, notamment dans la région d'énergie de $-1 eV$ à $-3 eV$ est principalement occupée par des états Eu-f lorsqu'on dope $CaZn_2Sb_2$ par des atomes d'Eu, avec une petite contribution de l'orbitale $Sb - p$ pour les spins minoritaires et majoritaires. Environ $-5 eV$, un degré d'hybridation entre les états $Zn - s$ et $Sb - p$ peut être observé dans le composé $CaZn_2Sb_2$, ce chevauchement reste dans toutes les concentrations x ($0.25, 0.5, 0.75$ et 1) et dans les deux directions de spin, ce qui révèle une forte covalence entre les deux atomes Zn, et Sb. Dans les deux directions de spin, les états $Eu - d$ deviennent dominants dans la bande de conduction lorsqu'on dope $CaZn_2Sb_2$ par des atomes d'Eu pour différentes concentrations ($x = 0.25, 0.5, 0.75$ et 1).



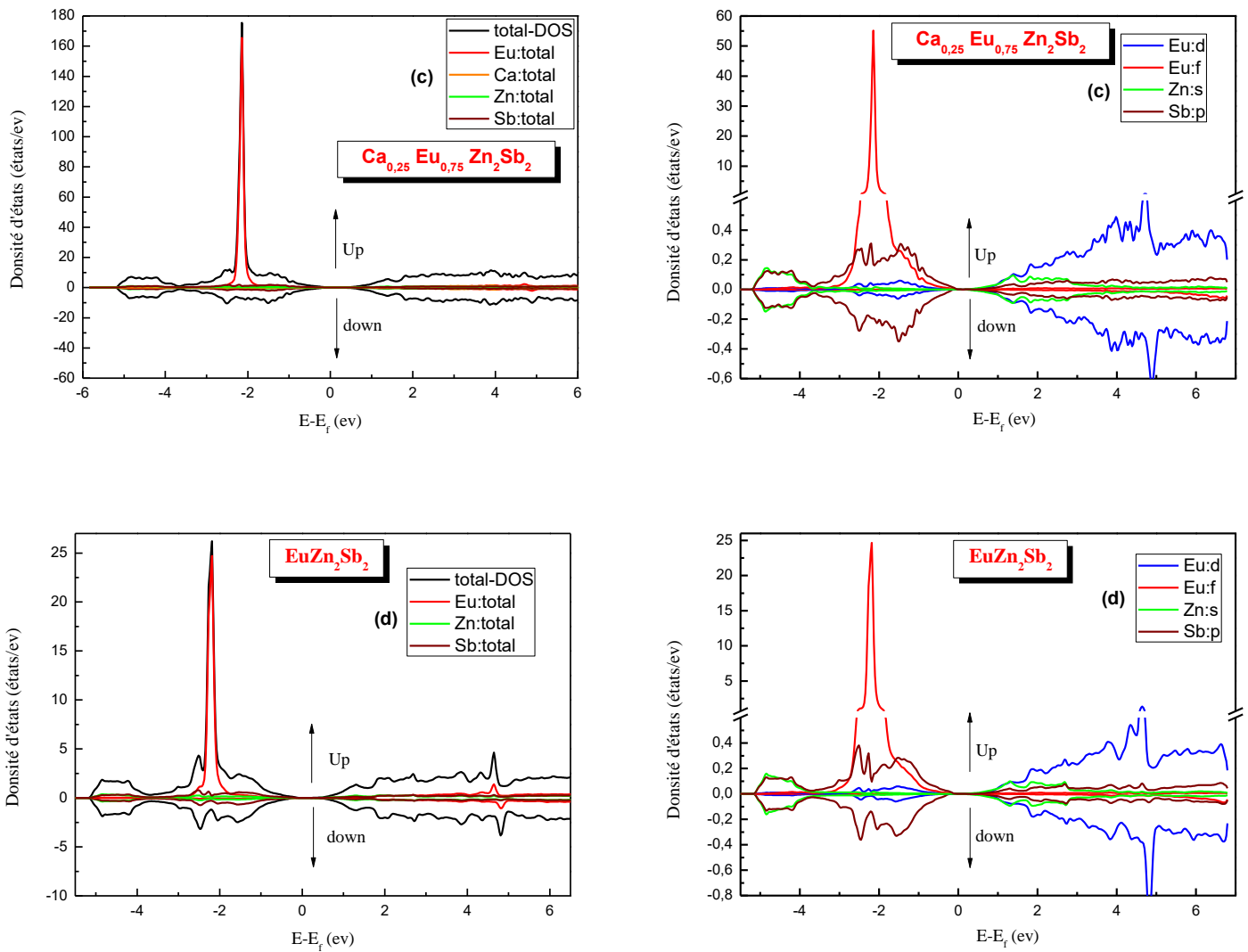


Figure III.12: La densités d'états totales et partielles de $Ca_{1-x}Eu_xZn_2Sb_2$, obtenues par l'approximation mBJ-GGA +U ($x = 0.25$) (a), ($x = 0.5$) (b), ($x = 0.75$) (c), ($x = 1$) (d).

III. 3. 4. Propriétés de transport thermoélectrique

III. 3. 4. 1. Conductivité thermique du réseau

Afin d'indiquer les effets de l'expansion volumique sur la conductivité thermique du réseau, nous avons montré dans la (Figure III. 13(a.)) les variations du volume de la maille primitive avec l'augmentation de la température. Les courbes montrent que les volumes des composés augmentent linéairement avec la température mais ne se sont pas étendu de plus de 5% de leurs volumes à température ambiante.

D'après la Figure III.13(b), nous remarquons que la conductivité thermique du réseau des composés diminue de manière monotone avec l'augmentation de la température et montre une

dépendance de T^{-1} . Les valeurs obtenues de la conductivité thermique du réseau sont très proches des valeurs expérimentales [34] (voir Tableau III.7).

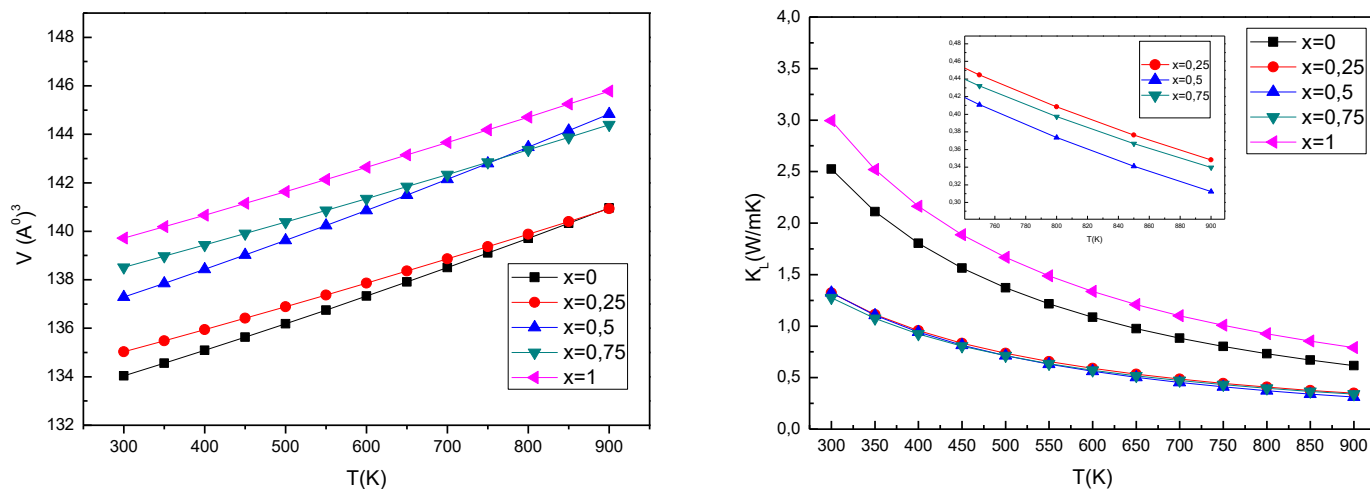


Figure III.13: La variation du volume de la structure de $Ca_{1-x}Eu_xZn_2Sb_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) en fonction de la température (a), variations de la conductivité thermique du réseau avec la température (b).

Tableau III.7 les valeurs obtenus à température ambiante (300 K) de la masse moyenne des atomes dans la maille élémentaire \bar{M} , la température de Debye (θ), le paramètre de Grüneisen moyen ($\bar{\gamma}$) et la conductivité thermique du réseau k_l comparée à celle expérimentale $k_{l(exp)}$.

x	\bar{M} (g/mol)	θ (K)	$\bar{\gamma}$	k_l (w/m.K)	$k_{l(exp)}$ (w/m.K)[34]
0	82.87	242	2.18	2.52	~2.5
0.25	88.47	240	1.96	1.32	/
0.5	94.06	224	2.26	1.33	~1.5
0.75	99.66	223	1.91	1.28	/
1	105.25	216	1.93	2.99	~2.6

III. 3. 4. 2. Propriétés de transport

Les propriétés de transport électrique (σ/τ et k_e/τ) en fonction de la de la température sont illustrées à la Figure III.14. La conductivité thermique électronique (k_e/τ) pour toutes les concentrations x présente une tendance similaire de l'augmentation avec la température. La conductivité électrique σ et la conductivité thermique totale K_{tot} augmente progressivement avec la croissance de la concentration d'Eu (Tableau III.8).

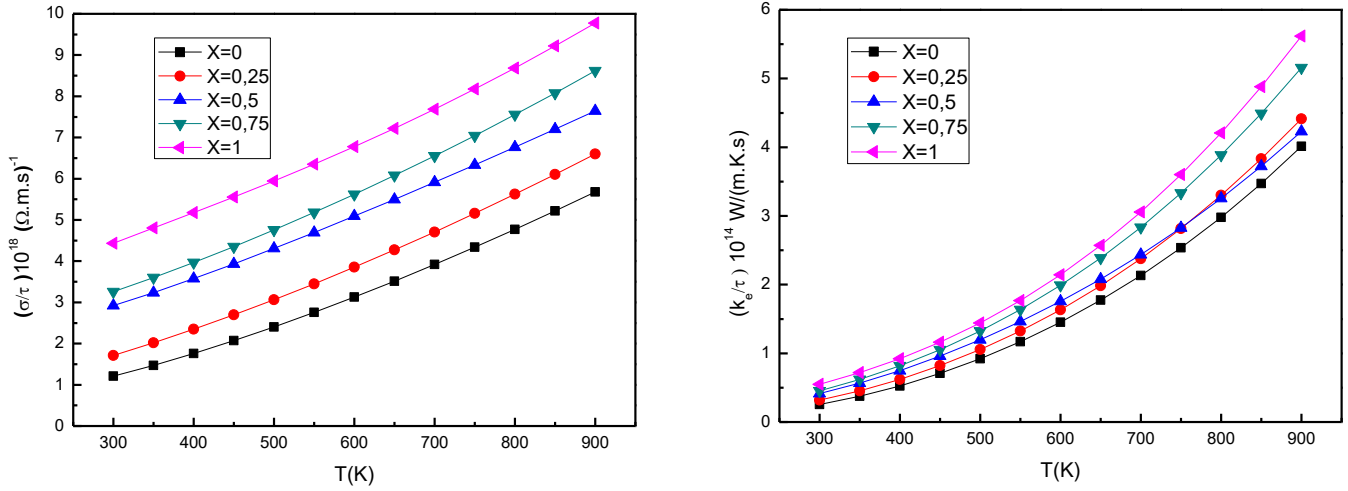


Figure III.14: La variation de la conductivité électrique (σ/τ) (a) et la conductivité thermique électronique (k_e/τ) (b) en fonction de la température de $Ca_{1-x}Eu_xZn_2Sb_2$.

Tableau III.8 Calcul de la conductivité électrique σ , le coefficient de Seebeck S et la conductivité thermique totale K_{tot} au potentiel chimique optimisé μ (au voisinage du niveau de fermi) et τ de $3.10^{-14}s$. Les valeurs sont déterminées à température ambiante ($T = 300k$) et comparées aux résultats expérimentaux disponibles ($\sigma_{exp}, S_{exp}, K_{exp}$).

x	$\mu - \mu_0$ (Ry)	$\sigma \cdot 10^5 (\Omega \cdot m)^{-1}$	$\sigma_{exp} \cdot 10^5 (\Omega \cdot m)^{-1}$	S ($\mu V/K$)	S_{exp} ($\mu V/K$)	K_{tot} (W/mK)	K_{exp} (W/mK)
0	-0.001 Ry	0.36	0.42 [2] 0.32 [37] 0.81 [34]	224	120	3.28	2.9[34] 3.9[37]
0.25	-0.005 Ry	0.51	/	201	/	2.25	/
0.5	-0.003 Ry	0.87	1.25[34]	165	102	2.56	2.25[34]
0.75	-0.005 Ry	0.98	/	159	/	2.63	/
1	-0.009 Ry	1.33	1.38 [34] 0.86 [37]	134	118[34]	3.31	3.4[34] 2.6[37]

La Figure III.15(a) montre la dépendance en température du coefficient de Seebeck S pour la série de composés. Les valeurs du coefficient de Seebeck augmentent avec l'augmentation de la température, puis se stabilisent à des températures plus élevées.

Le coefficient de Seebeck diminue lorsque x augmente de 0 à 1, en raison de la variation progressive de la concentration en porteurs de charge lors de la substitution $Ca - Eu$. L'augmentation de la concentration d'euprémium augmente la concentration des porteurs de

charge de l'alliage et par conséquent diminue le coefficient de Seebeck (Tableau III.8). Les valeurs des coefficients de transport calculées à la température ambiante (300 K) listées dans le Tableau III.8 sont en accord avec les résultats expérimentaux donnés dans plusieurs références [2, 34, 37].

Afin de mieux clarifier la performance des alliages thermoélectriques, nous avons calculé la figure de mérite ZT à partir de la température ambiante jusqu'à 900 K. Les courbes ZT des alliages étudiés sont présentées sur la Figure III.15(b). Le dopage de $CaZn_2Sb_2$ par des atomes d'Eu pour une concentration $x = 0,25$ améliore la performance du matériau dans la gamme de température (300K – 750K) avec un ZT maximum de $\sim 0,7$ à 800 K. Les valeurs de la figure de mérite obtenues par $Ca_{0,75}Eu_{0,25}Zn_2Sb_2$ suggèrent que cet alliage possède des applications thermoélectriques prometteuses.

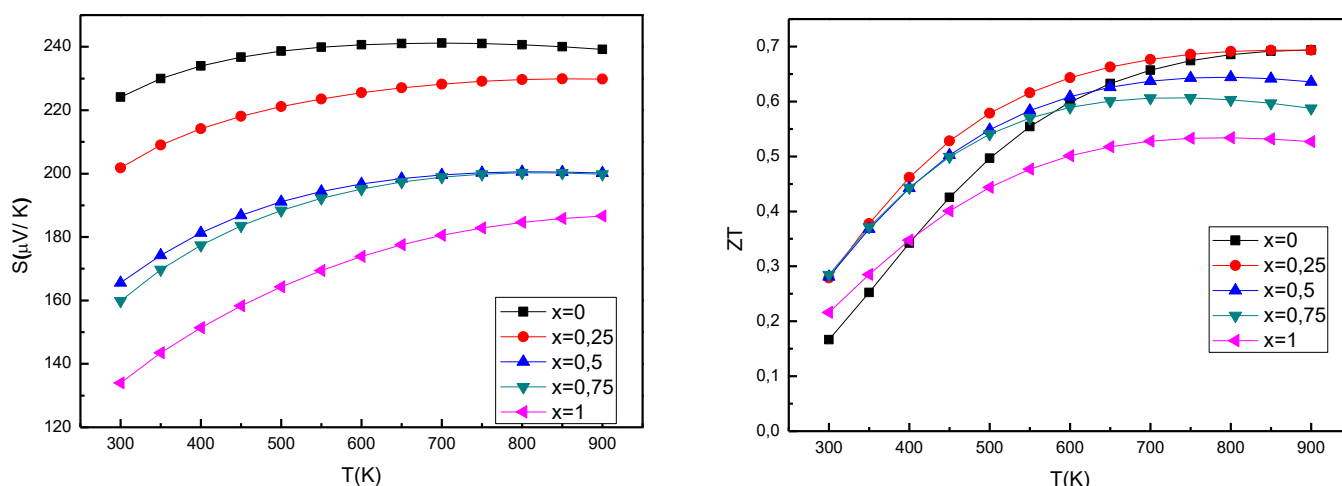


Figure III.15: la variation du coefficient de Seebeck S (a) et la figure de mérite ZT (b) en fonction de la température de $Ca_{1-x}Eu_xZn_2Sb_2$.

III. 3. 4. 3. Des stratégies pour améliorer la figure de mérite ZT

La liaison covalente dans les couches de $Zn_2Sb_2^{2-}$ donne des propriétés de "électron-cristal" telles qu'une mobilité élevée, tandis que la région ionique peut être dopée en substituant un autre élément sur le site Ca afin d'ajuster la concentration d'électrons et de créer un désordre pour obtenir des propriétés de "phonon-verre"[39].

D'après la Figure III.6 et Figure III.13, pour les deux alliages $Ca_{1-x}Eu_xZn_2Sb_2$ et $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$, lorsque $0 < x < 1$, les valeurs de la conductivité thermique du réseau k_l sont faibles par rapport au cas de $x = 1$ et $x = 0$ en raison du désordre que nous avons

mentionné ci-dessus. Avec l'augmentation de la température, les valeurs de k_l diminuent et sont presque égales à 0 ($k_l \sim 0$) à des températures très élevées. Dans ce cas nous pouvons calculer une valeur approximative de ZT sans trouver la valeur moyenne de τ :

$$ZT \sim \frac{\frac{\sigma}{\tau} S^2 T}{\frac{k_e}{\tau}} = \frac{\sigma S^2}{k_e} T \quad (\text{III. 14})$$

On se basant sur l'approximation de la bande rigide (RBA) qui suppose que le changement de la température ou le dopage d'un système ne changent pas la structure de bande [40], nous avons étudié la variation de la figure de mérite ZT de $\text{Ca}_{1-x}\text{X}_x\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ en fonction de la concentration de porteurs à $T = 800 \text{ K}$. D'après la Figure III.16, évidemment, la valeur la plus élevée de ZT est 0.86 et cette valeur est atteinte pour le matériau n-dopé (semi-conducteur de type n) à la concentration optimisée des porteurs de $n = 3.22 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Pour un semi-conducteur de type p la valeur la plus élevée de ZT est aux environs de 0.78.

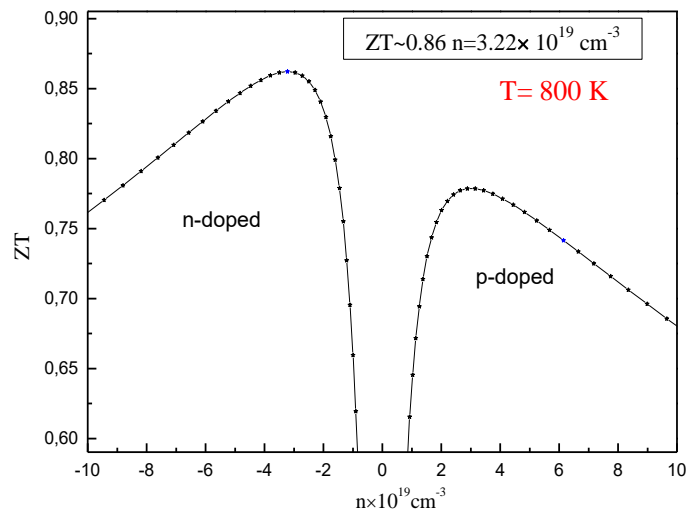


Figure III.16: La figure de mérite ZT de l'alliage CaZn_2Sb_2 en fonction de la concentration en porteurs de charge à température fixe ($T = 800 \text{ K}$).

III. 4. Un modèle pour calculer le temps de relaxation des porteurs

III. 4. 1. Introduction

La détermination des coefficients de transport reste un processus difficile qui exige la connaissance du temps de relaxation des porteurs τ . Pour cette raison, plusieurs études *ab initio* sur la thermoélectricité ignorent l'estimation du temps de relaxation des porteurs τ , qui est l'un des facteurs les plus importants contrôlant le transport de charge qui dépend de l'énergie et de la température. Ceci est dû à de nombreuses raisons, notamment sa dépendance aux différents mécanismes de collisions des électrons (les collisions coulombiennes avec les impuretés ionisées, les collisions avec le réseau... [41]. De plus, trouver sa valeur en fonction de la température nécessite des méthodes très compliquées et parfois ne correspond pas aux résultats expérimentaux. De ce fait, de nombreux chercheurs traitent τ comme un paramètre empirique à partir de la valeur expérimentale de la conductivité électrique σ à température ambiante [42-49]. Cependant, de nombreux composés n'ont pas encore été étudiés expérimentalement, et par conséquent, la valeur approximative de τ pour ces derniers n'a pas été déterminée. Par ailleurs, une meilleure compréhension du comportement de la conductivité électrique et de la conductivité thermique électronique des semi-conducteurs avec la température pourrait jouer un rôle important dans la prédiction de l'efficacité d'un matériau thermoélectrique, ce qui représentée par le facteur de mérite ZT.

Dans cette partie, nous proposons une formule empirique pour calculer le temps de relaxation des porteurs en fonction de la température. La présente méthode est combinée avec l'approximation du temps de relaxation constant (CRTA) basée sur l'équation de transport de Boltzmann (BTE) qui est implémentée dans le code BoltzTraP [12]. Puisque le code BoltzTraP implique une valeur constante de τ et donne les coefficients de transport électronique sous forme de fraction (σ/τ ou k_e/τ), en effet, nous pouvons déterminer les valeurs de conductivité électrique en multipliant le rapport (σ/τ) par notre formule de $\tau(T)$, qui dépend de la température T .

III. 4. 2. La formule du temps de relaxation

Supposons que l'électron se déplace dans l'axe cartésien x . En mécanique statistique classique l'énergie thermique moyenne par électron est de $\frac{1}{2}k_B T$ qui est considérée comme l'énergie cinétique moyenne d'un électron :

$$\frac{1}{2}mv_x^2 = \frac{1}{2}k_B T \quad (\text{III. 15})$$

$$P_x v_x = k_B T \quad (\text{III. 16})$$

$$P_x l = \tau k_B T \quad (\text{III. 17})$$

où l est le libre parcours moyen. En comparant avec le principe d'incertitude de Heisenberg, $\Delta p \Delta x \sim \hbar$ nous obtenons l'échelle du temps planckien "the Planckian time scale" [50,51] :

$$\tau \sim \hbar / k_B T \quad (\text{III. 18})$$

D'autres approximations fixent $\tau \gtrsim \hbar / k_B T$ dérivées de la relation d'incertitude de Heisenberg-Kennard $\Delta p \Delta x \geq \hbar$ [52].

Basé sur la dérivation originale de Heisenberg du principe d'incertitude $\Delta p \Delta x \sim h$ [53]:

$$\tau \sim \frac{h}{k_B T} \quad (\text{III. 19})$$

$$\frac{h}{\tau} \sim k_B T \quad (\text{III. 20})$$

De l'observation de la variation du coefficient Seebeck S en fonction de la concentration en porteurs de charge n à une température donnée. S prend des valeurs faibles dans les matériaux à haute concentration de porteurs, par exemple les métaux, et des valeurs élevées dans les matériaux à faible concentration de porteurs, par exemple les semi-conducteurs non dégénérés et les isolants. D'autre part, le temps de relaxation τ est également inversement proportionnel à la concentration en porteurs (lorsque la concentration d'électrons augmente, le libre parcours moyen l diminue, et donc τ diminue). En plus, l'agitation thermique augmente la fréquence des collisions, et donc diminue τ . De ce qui précède, nous pouvons déduire la proportionnalité suivante :

$$\frac{1}{\tau} \propto \frac{T}{S} \quad (\text{III. 21})$$

A partir de l'Eq. (III. 20) ($\frac{h}{\tau} \sim k_B T$) et de la relation l'Eq. (III. 21), nous pouvons considérer :

$$\frac{h}{\tau} \propto \frac{k_B T}{S} \quad (\text{III. 22})$$

$$\frac{h}{\tau} \sim k_B T \frac{\beta}{qS} \quad (\text{III. 23})$$

où q est la charge de (électron ou trou), β est un terme d'énergie son unité est (J/K) .

$$\beta \sim \frac{qSh}{k_B T \tau} \quad (\text{III. 24})$$

Pour trouver les valeurs que β va prendre, on fixe des valeurs pour τ qui ont été déterminées à l'aide de la loi de Drude (τ_{Drude}), puis on peut déduire les valeurs de β comme indiqué dans le Tableau III.9.

Tableau III.9 : Les valeurs calculées du facteur β pour certains métaux. Ici, S_{exp} est une valeur expérimentale du coefficient de Seebeck, τ_{Drude} est le temps de relaxation des porteurs basé sur le modèle de Drude.

Métaux	S_{exp} ($\mu V/K$) ($T=300K$) [54]	$\tau_{Drude} 10^{-14} s$ ($T = 273K$) [55]	$\beta (J/K)$	$a = \frac{\beta}{k_B}$	$A = a^{-1}$
Zn	2.4	0.49	1.37954×10^{-23}	0.9992	1.0008
In	1.68	0.38	1.24522×10^{-23}	0.90191	1.10876
Rb	-10	2.8	1.00592×10^{-23}	0.72858	1.37253
Pb	-1.05	0.14	2.11243×10^{-23}	1.53003	0.65358
Cd	2.55	0.56	$1,28255 \times 10^{-23}$	0.92894	1.07649

En observant les valeurs listées dans le Tableau III.9 , on peut déduire que $\beta = a. k_B = A^{-1}k_B$.

En remplaçant l'expression de β dans l'Eq. (III. 23) on obtient :

$$\frac{h}{\tau} \sim \frac{k_B T. a. k_B}{qS} \quad (\text{III. 25})$$

$$\tau = A \frac{qSh}{k_B^2 T} \quad (\text{III. 26})$$

où A est un facteur sans dimension. Comme solution approchée, A prend deux valeurs en fonction de la nature du matériau. Pour les métaux (lorsque la concentration en porteurs est de l'ordre de $n \sim 10^{21} cm^{-3} - 10^{23} cm^{-3}$) $A \sim 1$ alors τ s'écrit comme :

$$\tau \sim \frac{qSh}{k_B^2 T} \quad (\text{III. 27})$$

Dans le cas des semi-conducteurs, notamment les semiconducteurs fortement dopés ($n \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$), $A \sim 0.1$ et la formule du temps de relaxation peut s'écrire comme suit :

$$\tau \sim 0.1 \frac{qSh}{k_B^2 T} \quad (\text{III. 28})$$

Nous avons testé l'Eq. (III. 26) pour plusieurs métaux et semi-conducteurs. Dans le Tableau III.10, toutes les valeurs des coefficients de Seebeck expérimentaux S_{exp} des métaux sont mesurées à température ambiante, et à travers lesquelles, la valeur τ de chaque métal est calculée et comparée à la valeur τ_{Drude} ($\tau_{Drude} = m\sigma/ne^2$) [55]. En raison d'un manque de données à température ambiante, nous avons comparé la majorité des résultats à $T = 273 \text{ K}$ et 373 K . Les valeurs calculées du coefficient de Seebeck à l'aide de la formule de Mott (S_{Mott}) [37, 57] présentent des valeurs inférieures aux valeurs expérimentales, notamment pour *Ni* et *Fe* (voir Tableau III.10).

$$S_{Mott} = \frac{8\pi^2 K_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (\text{III. 29})$$

Néanmoins, le temps de relaxation calculé pour le fer en fonction de S_{Mott} était très proche de τ_{Drude} à 273 K . Les éléments qui appartiennent au groupe des métaux post-transition (métaux pauvres), tels que *Pb*, *Zn*, *In*, *Sn*, *Cd*, etc., présentent des valeurs de temps de relaxation extrêmement proches de celles de Drude (τ_{Drude}).

Les temps de relaxation calculés de certains semi-conducteurs à différentes températures sont résumés dans le Tableau III.11. Les données expérimentales des coefficients de Seebeck du tellure de bismuth Bi_2Te_3 , les deux composés de Zintl (*LiZnSb* and *CaZn₂Sb₂*), *CoSb₃* et le Clathrate $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ sont également listés dans le Tableau III.11. Pour le matériau thermoélectrique *Mg₂Si* et l'alliage de half Heusler *NbFeTe*, les coefficients de transport correspondants sont obtenus à partir de calculs *ab initio* [61, 64]. A température ambiante, les valeurs des temps de relaxation calculés des semi-conducteurs à partir de l'Eq. (III. 28) sont de l'ordre de $1 \times 10^{-14} \text{ s}$, et elles ne deviennent pas significatives dans cette gamme, même à des températures plus élevées, ce qui est dans les échelles de temps de relaxation des semi-conducteurs [66]. Le Tableau III.11, les résultats obtenus de $\tau(T)$ montrent évidemment un grand accord avec d'autres études [55, 56].

Tableau III.10: Temps de relaxation des porteurs calculé pour différents métaux à température ambiante et comparé aux résultats expérimentaux disponibles (τ_{Drude} basé sur le modèle de Drude et une autre étude ($\tau_{littérature}$). Z est le nombre d'électrons de valence, τ est calculé en utilisant S_{exp} (valeurs expérimentales du coefficient de Seebeck), τ_M est calculé en utilisant S_{Mott} (formule de Mott du coefficient de Seebeck).

Éléments	Z	Densité électronique théorique n (10^{22}cm^{-3}) [55]	S_{exp} ($\mu\text{V}/\text{K}$) ($T=300\text{K}$) [54]	$ S_{Mott} $ ($\mu\text{V}/\text{K}$) ($T=300\text{K}$)	τ (10^{-14}s) ($T=300\text{K}$)	$\tau_{Drude} 10^{-14}\text{s}$ ($T = 373\text{K}$) [55]	$\tau_{Drude} 10^{-14}\text{s}$ ($T = 273\text{K}$) [55]	$\tau_M(10^{-14})$ ($T=273\text{K}$)	$\tau_{littérature} 10^{-14}\text{s}$ [56]
W	6	38	0.9	0.38	0.16			0.07	
Be	2	24.7	1.7	0.51	0.31	0.27	0.51	0.1	
Ni	2	18.2	-19.5	0.62	3.6				2.4 - 2.65
Al	3	18.1	-1.66	0.63	0.31	0.55	0.8	0.11	
Hf	4	17.9	5.5	0.63	1.02			0.11	1.05 - 1.3
Zr	4	17.2	8.9	0.64	1.65			0.12	1.05 - 1.3
Ti	4	22.8	9.1	0.54	1.68			0.10	0.9 - 2.3
Fe	2	17	15	0.65	2.8	0.14	0.24	0.12	
Sb	5	16.5	/	/	/	0.036	0.055	/	
Mn	2	15.8	-9.8	0.69	1.81			0.12	
Sn	4	14.8	-1	0.72	0.18	0.15	0.23	0.13	
Bi	5	14.1	/	/	/	0.016	0.023	/	
Pd	2	13.6	-10.7	0.76	1.98			0.14	0.95 - 4.4
Pb	4	13.2	-1.05	0.78	0.19	0.1	0.14	0.14	
Zn	2	13.2	2.4	0.78	0.44	0.34	0.49	0.14	
In	3	11.5	1.68	0.85	0.31	0.25	0.38	0.15	
Tl	3	10.5	0.3	0.90	0.05	0.15	0.22	0.17	
Cd	2	9.27	2.55	0.98	0.47		0.56	0.18	
Mg	2	8.61	-1.46	1.03	0.27	0.74	1.1	0.19	
Cu	1	8.47	1.83	1.04	0.33	1.9	2.7	0.19	2.2- 2.7
Nb	1	5.56	-0.44	0.66	0.08	0.33	0.42	0.12	
Ca	2	4.61	10.3	1.56	1.91	1.5	4.61	0.29	
Sr	2	3.55	1.1	1.86	0.2		0.44	0.35	
Ba	2	3.06	12.1	2.05	2.2		0.19	0.38	
Na	1	2.65	-6.3	2.26	1.16		3.2	0.41	
K	1	1.4	-13.7	3.46	2.54		4.1	0.64	
Rb	1	1.15	-10	3.94	1.58		2.8	0.73	

Tableau III.11: Temps de relaxation des porteurs calculé pour différents semi-conducteurs à différentes températures et comparé à d'autres études.

Matériaux	n (10^{19}cm^{-3} 300 K)	T (K)	S ($\mu\text{V}/\text{K}$)	τ (10^{-14}s)	$\tau_{\text{Littérature}}$ (10^{-14}s)
Bi_2Te_3	1.88	300	-140 [58]	2.59	2.3 [43]
		500	-157 [59]	~1.75	2.0 [13]
$LiZnSb$	40 - 70	335	48 [60]	~ 0.8	1.1 [43]
Mg_2Si	1 - 10	300	250 [61]	4.6	1.0 [65]
		900	295 [61]	1.8	3.2 [61]
$CaZn_2Sb_2$	3.1	300	120 [2]	2.2	/
		600	149 [2]	1.4	/
$CoSb_3$	0.5	300	120 [62]	2.2	/
$Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$	170	375	51 [63]	0.76	0.85 [63]
$NbFeTe$	/	300	55 [64]	1	1.8 [64]
		600	100 [64]	0.9	0.75 [64]

Nous rapportons le temps de relaxation des échantillons polycristallins anti-pérovskite Ca_3SnO et Ca_3PbO . L'étude expérimentale [49, 67] montre que : $S = 94 \mu\text{V}/\text{K}$ et la résistivité $\rho = 7.3 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ à 290 K avec une concentration de porteurs $n = 1.43 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ estimé à partir des coefficients de Hall à 20 K pour Ca_3SnO et montre que: $S = 22 \mu\text{V}/\text{K}$, $\rho = 2.5 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ avec $n \sim 3.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ à 290 K pour Ca_3PbO . Nous avons utilisé la formule de Mott (Eq. (23)) pour calculer les masses effectives de Ca_3SnO et Ca_3PbO qui sont respectivement $m^* \sim 0.3 m$ et $m^* \sim 0.6 m$, sous l'hypothèse d'une structure de bande parabolique [68, 69].

Les valeurs obtenues de m^* sont comparables à celles des semi-conducteurs à bande interdite étroite $n \sim 10^{19} \text{ cm}^{-3} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ($m^* \sim 0.2 m$ pour Bi_2Te_3 de type n) [70], $m^* \sim (0.5 \pm 0.2)m$ pour le type p $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$. [2]. Nous avons vérifié la concordance entre les valeurs calculées de τ_{Drude} et notre τ calculé. A partir de ces calculs à $T = 290 \text{ K}$, $\tau_{\text{Drude}} = 1.01 \times 10^{-14} \text{ s}$ et le τ calculé avec notre formule = $1.8 \times 10^{-14} \text{ s}$ sont obtenus pour Ca_3SnO . Pour Ca_3PbO $\tau_{\text{Drude}} = 2.58 \times 10^{-15} \text{ s}$ et notre $\tau = 4.22 \times 10^{-15} \text{ s}$.

Pour les métaux et certains semi-conducteurs fortement dopés, l'expression du temps de relaxation donnée dans l'Eq. (III. 26) peut être écrite en termes de relation de Wiedemann-Franz comme suit :

$$\frac{K_e}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \sim 2,44 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega \cdot \text{K}^{-2} \quad (\text{III. 30})$$

$$\frac{\sigma T \pi^2}{K_e 3e} = \left(\frac{e}{k_B} \right)^2 \quad (\text{III. 31})$$

Dans le cas de $A = 1$, et en substituant l'Eq. (III. 30) dans l'Eq. (III. 27), on obtient

$$\tau = \frac{eSh}{K_B^2 T} = \frac{\sigma \pi^2 Sh}{K_e 3e} \quad (\text{III. 32})$$

En supposant que le τ obtenu à partir de l'Eq. (III.26) est égal à celui de τ de Drude ($\tau \sim \tau_{Drude}$), l'expression de la conductivité électrique σ obtenue à partir de l'Eq. (III. 32) est approximativement égale à celle de σ du modèle de Drude :

$$\sigma = \frac{ne^2}{m^*} \tau \sim \frac{3e k_e}{\pi^2 Sh} \tau \quad (\text{III. 33})$$

Le terme de concentration des porteurs de charge n peut être déduit à partir de cette expression, comme le montre l'équation suivante :

$$n \sim \frac{m^* 3 k_e}{e \pi^2 Sh} \quad (\text{III. 34})$$

Basé sur l'Eq. (III.34) qui dépend du modèle d'électron libre de Drude et de la valeur approximative que nous avons déterminée pour τ , nous avons calculé la concentration des porteurs de plusieurs métaux, comme indiqué dans le Tableau III.12. Les valeurs de la conductivité thermique que nous avons fixées proviennent des résultats expérimentaux. Nous avons utilisé K au lieu de k_e pour déterminer les densités d'électrons de conduction car dans les métaux, la conductivité thermique électronique est le mécanisme dominant dans la conductivité thermique, en particulier lorsque la température augmente. D'après le Tableau III.12, on peut voir qu'il y a une grande concordance entre les résultats obtenus et les données théoriques.

Tableau III.12: Calcul de la concentration des porteurs de différents métaux à température ambiante.

<i>Eléments</i>	$S_{exp}(\mu V/K)$ ($T=300K$) [54]	K ($W/m.K$) [71,72]	n ($10^{22} cm^{-3}$)	Densité électronique théorique n ($10^{22} cm^{-3}$)
W	0.9	174	50	38 [55]
Be	1.7	194	29.7	24.7 [55]
Al	-1.66	238	37	18 [55]
Sn	-1	67	17.4	14.8 [55]
Pb	-1.05	35	8.69	13.2 [55]
Zn	2.4	120	13	13.2 [55]
In	1.68	150	23.2	11.5 [55]
Cd	2.55	96	9.8	9.27 [55]
Mg	-1.46	155	27	8.6 [55] 8.47 [55]
Cu	1.83	397	74.9	27 [73]
Ca	10.3	200	5.06	4.61 [55]
K	-13.7	100	1.9	1.4 [55]
Na	-6.3	140	5.8	2.65 [55]
Rb	-10	58	1.51	1.15 [55]
Sr	1.1	35	8.29	3.55 [55]

Comme nous l'avons mentionné précédemment, dans les études *ab initio*, le temps de relaxation des porteurs peut être déterminé en ajustant une valeur à une valeur de la conductivité électrique expérimentale à température ambiante et à une concentration spécifique de porteurs [42-49]. Cependant, dans de nombreux cas, la valeur constante du temps de relaxation est très différente des résultats expérimentaux obtenus lorsque la température est augmentée. Par exemple, le temps de relaxation τ du PbTe varie fortement avec la température. Dans ce cas, traiter τ comme une constante à toutes les températures conduit à des résultats incorrects [74, 75].

Pour remédier à ce problème, il nous a semblé judicieux d'implémenter un temps de relaxation dépendant de l'énergie et de la température pour calculer la conductivité électrique σ ou la conductivité thermique électronique k_e avec une meilleure précision qu'en le considérant constant à toutes les températures.

Tout d'abord, nous calculons tous les coefficients de transport (σ/τ or $k_e/\tau, S$) en supposant un temps de relaxation constant indépendant de l'énergie (en utilisant le code BoltzTraP [12] comme exemple). Ensuite, on utilisera notre expression approximative de τ [76] pour calculer σ et k_e .

Nous avons testé l'équation du temps de relaxation (III.28) sur les semi-conducteurs ci-dessous. puis nous avons comparé nos résultats à d'autres travaux, comme le montre le Tableau III.13. Toutes les données des coefficients de transport pour les semi-conducteurs ($LiZnSb, Bi_2Te_3$ and $CoSb_3$) sont incluses dans le code BoltzTraP [12].

Nous avons sélectionné une combinaison de concentration de porteurs et de coefficient Seebeck qui est proche des résultats expérimentaux. D'après le Tableau III.13. On remarque que les valeurs de σ obtenues dans la gamme de température $300 K - 600 K$ sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Tableau III.13: Calcul des σ/τ de différents semi-conducteurs en utilisant le code BoltZtrap et en estimant σ en utilisant notre formule de $\tau(T)$. Les valeurs obtenues des conductivités électriques σ ont été comparées aux résultats expérimentaux σ_{exp} .

Matériaux	$T(K)$	S_{exp} ($\mu V/K$)	S ($\mu V/K$)	σ/τ ($\Omega \cdot m \cdot s$) ⁻¹	τ ($10^{-14}s$)	σ ($10^5/\Omega \cdot m$)	$\sigma_{exp} 10^5$ ($\Omega \cdot m$) ⁻¹
Bi_2Te_3	400	-147 [59]	-147	9.16×10^{18}	2.05	1.87	1.0 [59]
	500	-157 [59]	-156	1.04×10^{19}	1.74	1.81	0.72 [59]
$LiZnSb$	350	48 [60]	53	2.88×10^{19}	0.86	2.46	2.5 [60]
	500	57 [60]	71	2.97×10^{19}	~0.8	2.35	1.99 [60]
$CaZn_2Sb_2$	300	118 [34]	120	4.98×10^{18}	2.2	1.11	0.8 [34]
		120 [2]					0.4 [2]
	600	164 [34] 185 [2]	149	7.70×10^{18}	1.4	1.0	0.6 [34] 0.25[2]
$CoSb_3$	300	120 [62]	~120	7.74×10^{17}	2.2	0.17	0.25 [62]

Nous avons tracé le temps de relaxation calculé de ($Bi_2Te_3, LiZnSb$ et $CoSb_3$) en fonction de la température, qui varie de $150 K$ à $800 K$ (voir la Figure III.17). Le temps de relaxation du porteur diminue de façon monotone avec la température T pour tous les composés, et cela est clairement montré sur la Figure III.18. Le comportement de $\tau(T)$ est cohérent avec les modèles théoriques et aussi avec les études semi-empiriques [43, 61, 63, 64].

Pour le composé $LiZnSb$, les valeurs de τ et σ présentent un comportement similaire (décroissance avec la température) comme le montre la Figure III.18. La comparaison entre les

valeurs de la conductivité électrique obtenues et les valeurs expérimentales montre une grande convergence entre elles, surtout à la température de 350 K. Il en est, presque, de même pour les autres composés et les résultats sont présentés dans le Tableau III.13.

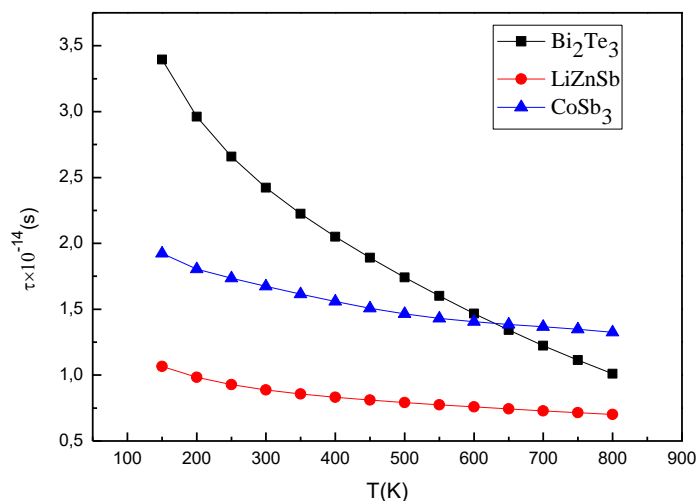


Figure III.17: Dépendance à la température des temps de relaxation des porteurs calculés pour (*Bi₂Te₃, LiZnSb and CoSb₃*).

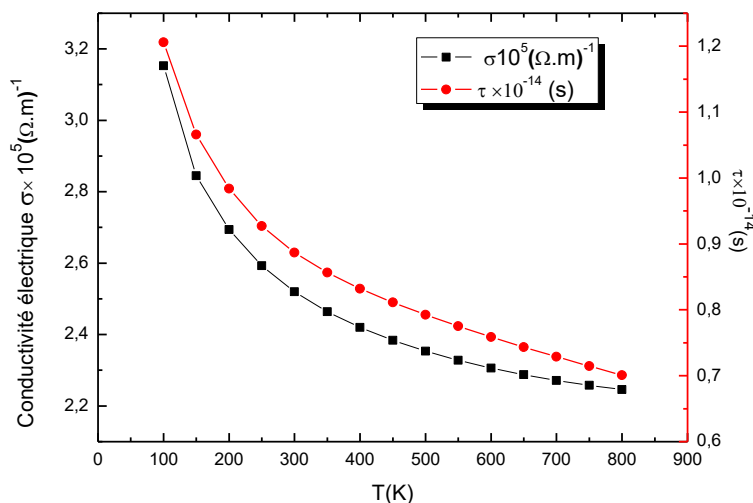


Figure III.18: Variations de la conductivité électrique et le temps de relaxation des porteurs en fonction de la température pour le composé *LiZnSb*.

Nous avons calculé les valeurs de résistivité électrique du *LiZnSb* en utilisant notre formule de $\tau(T)$, qui varie en fonction de la température, puis nous les avons recalculées, mais, en utilisant une valeur constante de τ ($\tau = 1 \times 10^{-14} s$) obtenue par ajustement de la résistivité

expérimentale à température ambiante [60, 65]. Enfin, nous avons comparé les résultats obtenus avec les résultats expérimentaux, qui sont présentés dans la Figure III.19.

Comme illustré sur la Figure III.19. Il est clairement montré que la résistivité électrique de l'échantillon *LiZnSb* augmente avec l'augmentation de la température T , avec un comportement similaire, la résistivité électrique qui est obtenue avec notre formule de $\tau(T)$ augmente avec la température et présente les caractéristiques du comportement d'un semi-conducteur dégénéré [59]. Au contraire, les valeurs de résistivité électrique qui ont été calculées en utilisant une valeur constante de τ diminuent avec l'augmentation de la température, ce qui est en contradiction avec les résultats expérimentaux.

Il apparaît ici sur la Figure III.19 à $T = 500 K$ que la résistivité électrique calculée ρ est inférieure de 18% à la valeur expérimentale. La raison principale est que les coefficients de transport calculés (σ/τ et S) sont réalisés dans le cadre de l'approximation de la bande rigide (RBA), qui suppose que la variation de la température, ou de la concentration en porteurs, ne changera pas la structure de la bande [40]. Par conséquent, le coefficient de Seebeck calculé ($S = 71 \mu V/K$ at $T = 500 K$) est supérieur de plus de 24% à la valeur expérimentale ($S_{exp} = 57 \mu V/K$ at $T = 500 K$). Si on utilise la valeur expérimentale du coefficient de Seebeck dans le calcul de τ à $T = 500 K$, on trouvera $\tau_{exp} = 0.63 \times 10^{-14} s$ ($\tau_{exp} = 0.1 q S_{exp} h / K_B^2 T$), et en multipliant la valeur de τ_{exp} par σ/τ ($\sigma/\tau = 2.97 \times 10^{19} (\Omega \cdot m \cdot s)^{-1}$), nous trouverons $\sigma = 1.87 \times 10^5 (\Omega \cdot m)^{-1}$ et $\rho = 0.53 m\Omega \cdot cm$ ce qui est en bon accord avec la valeur expérimentale ($\rho_{exp} = 0.50 m\Omega \cdot cm$) comme le montre la Figure III.19. Cependant, bien que le coefficient de Seebeck calculé soit légèrement supérieur à sa valeur expérimentale, les résultats obtenus pour la résistivité restent meilleurs que ceux obtenus en utilisant une valeur constante de τ comme le montre la Figure III.19.

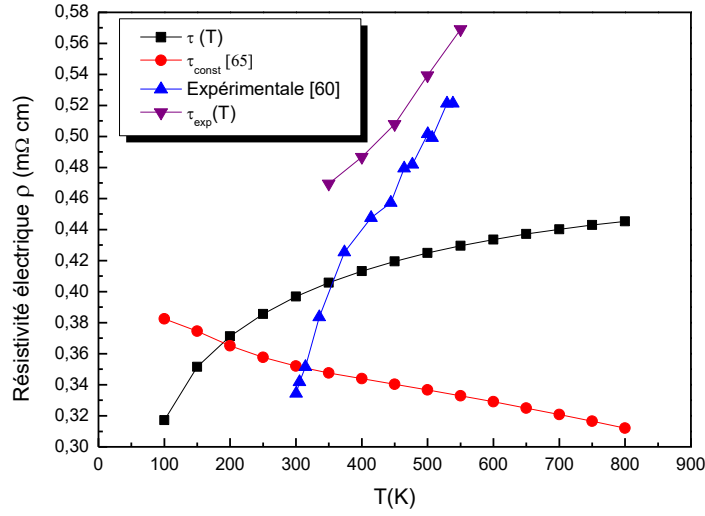


Figure III.19: Calcul de la résistivité électrique de $LiZnSb$ en utilisant notre formule de $\tau(T)$ (ligne noire), en utilisant une valeur constante de τ ($\tau_{const} = 1 \times 10^{-14}s$) [60, 65] (ligne rouge), en utilisant τ_{exp} ($\tau_{exp} = 0.1 q S_{exp} h/K_B^2 T$) (ligne violette), comparé aux résultats expérimentaux (ligne bleue).

III. 4. 3. Le cas de $CaZn_2Sb_2$

L'étude expérimentale du composé de Zintl $CaZn_2Sb_2$ à température ambiante montre une mobilité des trous μ de $83 \text{ cm}^2/Vs$ avec une masse effective de $(m^*/m_0) = 0.5 \pm 0.2$ et un coefficient de Seebeck de $120 \mu V/K$ [2]. Le temps de relaxation des porteurs τ' correspondant à ces données ($\mu = 83 \text{ cm}^2/Vs$ and $m^* = 0.5 m_0$) est de $2.36 \times 10^{-14}s$ et le τ calculé d'après l'Eq. (III. 28) en utilisant $S = 120 \mu V/K$ à $T = 300 K$ est $\tau = 2.2 \times 10^{-14}s$. Donc, notre τ est égal à τ' (dédit de l'étude expérimentale) lorsque $m^* = 0.47 m_0$.

Selon l'approximation mBJ-GGA, nous avons calculé le transport thermoélectrique du composé de Zintl $CaZn_2Sb_2$ à un potentiel chimique optimisé, qui est proche du coefficient de Seebeck et de la concentration en porteurs du résultat expérimental [2]. Le résultat du calcul et le résultat expérimental [2] sont représentés sur la figure III.20. D'autre part, à température ambiante, la résistivité expérimentale ρ_{exp} est de $2.37 (m\Omega \text{ cm})$ [2] et le temps de relaxation des porteurs correspondant $\tau' \sim 2.36 \times 10^{-14}s$, donc $\rho_{exp} \cdot \tau' = 5.6 \times 10^{-14} m\Omega \text{ cm s}$. A la même température ($T = 300 K$), le $\rho\tau$ obtenu à partir du code Boltztrap est de $1.65 \times 10^{-14} m\Omega \text{ cm s}$.

Ainsi, par comparaison avec le τ' expérimental, la résistivité électrique ρ a été estimée à $(\rho\tau/\tau') = 0.7 m\Omega \text{ cm}$. On remarque que la valeur obtenue de ρ est inférieure à sa valeur expérimentale, malgré que nous avons fixé la valeur expérimentale du temps de relaxation des

porteurs τ' (voir Figure III. 21(a)). La raison peut être due à l'approximation que nous avons utilisée ou bien aux limites de l'approximation de la bande rigide (RBA).

Dans ce cas, l'avantage à propos du calcul des valeurs $\tau(T)$ à partir de notre modèle est qu'elles sont très proches des valeurs expérimentales, et à travers lesquelles, nous pouvons déduire le comportement de la résistivité lorsque la température augmente, comme le montre la Figure III. 21(b).

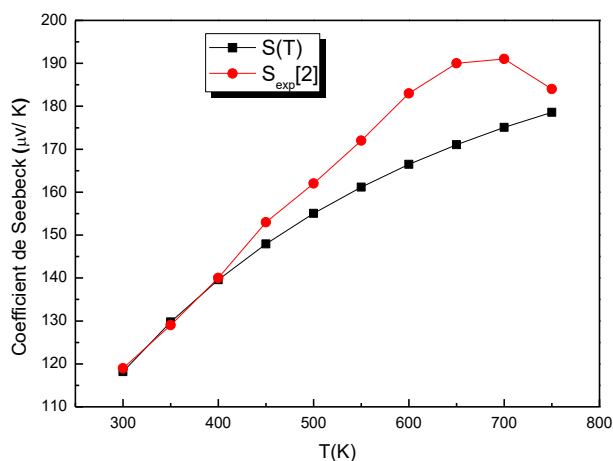


Figure III.20: Calcul du coefficient de Seebeck $S(T)$ de $CaZn_2Sb_2$ au potentiel chimique optimisé (ligne noire) afin d'être proche du S_{exp} du résultat expérimental (ligne rouge).

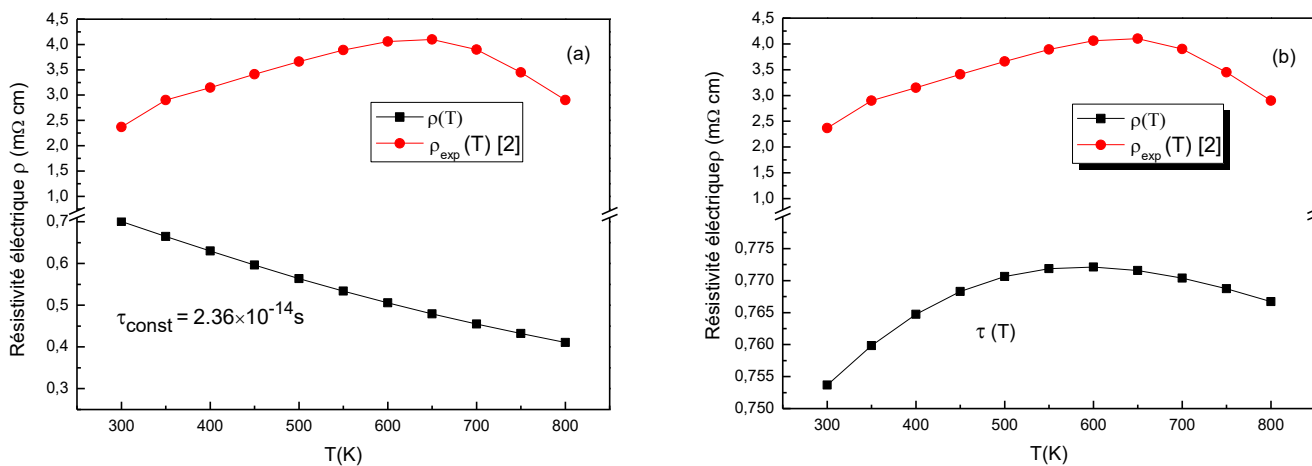


Figure III.21: Calcul de la résistivité électrique $\rho(T)$ de $CaZn_2Sb_2$ en fonction de la température : (a) en utilisant une valeur constante de τ ($\tau_{const}=2.36 \times 10^{-14} s$), (b) en utilisant notre $\tau(T)$. ρ_{exp} (ligne rouge) est la résistivité électrique expérimentale [2].

Bibliographie

- [1] Alexandra Zevalkink, California Institute of Technology, 2014.
- [2] F. Gascoin et al., *Adv. Funct. Mater.* 15, 1860 (2005).
- [3] Andrew F May, Michael A McGuire, David J Singh, Jie Ma, Olivier Delaire, Ashfia Huq, Wei Cai, and Hsin Wang, *Physical Review B* **85** (3), 035202 (2012).
- [4] Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Georg KH Madsen, Dieter Kvasnicka, and Joachim Luitz, An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties **60** (1) (2001).
- [5] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [6] E. Engel and S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47, 13164 (1993).
- [7] Axel D Becke and Erin R Johnson, *The Journal of chemical physics* **124** (22) (2006).
- [8] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).
- [9] D. Koller, F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 83, 195134 (2011).
- [10] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 82, 155145 (2010).
- [11] T. Ghellab et al. *Int. J. Mod. Phys. B* 33, 1950234 (2019).
- [12] G. K. Madsen and D. J. Singh, *Comput. Phys. Commun.* 175, 67 (2006).
- [13] G. K. Madsen, *Journal of the American Chemical Society* 2006, 128, 12140-12146.
- [14] C. Zheng et al., *J. Am. Chem. Soc.* 108, 1876 (1986).
- [15] Jeremy K Burdett and Gordon J Miller, *Chemistry of Materials* **2** (1), 12 (1990).
- [16] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 30, 244 (1944).
- [17] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 542 (1947).
- [18] Robert D Shannon, *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography* **32** (5), 751 (1976).
- [19] A. F. May et al., *Inorg. Chem.* 50, 11127 (2011).
- [20] A. F. May et al., *J. Appl. Phys.* 111, 033708 (2012).
- [21] S. R. Brown et al., *J. Solid-State Chem.* 180, 1414 (2007).

- [22] E. S. Toberer, A. F. May and G. J. Snyder, *Chem. Mater.* 22, 624 (2010).
- [23] G. Kai, C. Qigao and Z. Jingtai, *J. Rare Earths* 31, 1029 (2013).
- [24] Bernhard Kramer, in *Advances in Solid State Physics* (Elsevier, 1972), pp. 133.
- [25] E. S. Toberer et al., *Dalton Trans.* 39, 1046 (2010).
- [26] G. Kai, C. Qigao and Z. Jingtai, *J. Rare Earths* 31, 1029 (2013).
- [27] H. Zhang et al., *J. Chem. Phys.* 133, 194701 (2010).
- [28] O. Y. Zelinska et al., *Chem. Met. Alloys* 204 (2008).
- [29] G. A. Slack, *J. Phys. Chem. Solids* 34, 321 (1973).
- [30] Donald T Morelli and Glen A Slack, in *High thermal conductivity materials* (Springer, 2006), pp. 37.
- [31] M. A. Blanco, E. Francisco and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158, 57 (2004).
- [32] C. Toher et al., *Phys. Rev. B* 90, 174107 (2014).
- [33] M. Blanco et al., *J. Mol. Struct. Theochem.* 368, 245 (1996).
- [34] J. Shuai et al., *Nano Energy* 25, 136 (2016).
- [35] T. J. Scheidmantel et al. *Phys. Rev. B* 68, 125210 (2003).
- [36] J.-C. Zheng, *Front. Phys. China* 3, 269 (2008).
- [37] Tessera Alemneh Wubieneh, Pai-Chun Wei, Chien-Chih Yeh, Szu-yuan Chen, and Yang-Yuan Chen, *Journal of Electronic Materials* 45, 1942 (2016).
- [38] Susan M Kauzlarich, Shawna R Brown, and G Jeffrey Snyder, *Dalton Transactions* (21), 2099 (2007).
- [39]. G. K. Madsen, J. Carrete and M. J. Verstraete, *Computer Physics Communications* 2018, 231, 140-145.
- [40] AI Liechtenstein, Vladimir I Anisimov, and Jan Zaanen, *Physical Review B* 52 (8), R5467 (1995).
- [41] Bao-Ling Huang and Massoud Kaviani, *Physical Review B* 77 (12), 125209 (2008).
- [42] Mingxing Chen, *First-principles modeling of thermoelectric materials*. (Citeseer, 2012)..

- [43] J. Zhang, H. Liu, L. Cheng, J. Wei, J. Shi, X. Tang and C. Uher, *Journal of Applied Physics* 2014, 116, 023706.
- [44] T. Thonhauser, T. Scheidemantel, J. Sofo, J. Badding and G. Mahan, *Physical Review B* 2003, 68, 085201.
- [45] T. Thonhauser, T. Scheidemantel and J. Sofo, *Applied physics letters* 2004, 85, 588-590.
- [46] S. Lee and P. von Allmen, *Applied physics letters* 2006, 88, 022107.
- [47] D. Wang, L. Tang, M. Long and Z. Shuai, *The Journal of chemical physics* 2009, 131, 224704.
- [48] M. Markov, X. Hu, H.-C. Liu, N. Liu, S. J. Poon, K. Esfarjani and M. Zebarjadi, *Scientific Reports* 2018, 8, 1-10.
- [49] M. Ochi and K. Kuroki, *Physical Review Applied* 2019, 12, 034009.
- [50] M. Blake, *Physical review letters* 2016, 117, 091601.
- [51] C. Bracher, M. Kleber and T. Kramer in *New Mathematical Tools for Quantum*
- [52] A. Lucas, *Physical review letters* 2019, 122, 216601.
- [53] M. Ozawa, *Current Science* 2015, 2006-2016.
- [54] G. A. Slack and D. Rowe in *CRC handbook of thermoelectrics*, Vol. CRC press Boca Raton, FL, 1995.
- [55] N. Ashcroft and W. N. D. Mermin, “*Solid State Physics*,” Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976, pp. 11.
- [56] VV Kruglyak, RJ Hicken, M Ali, BJ Hickey, ATG Pym, and BK Tanner, *Physical Review B* **71** (23), 233104 (2005).
- [57] S. N. F. Mott and H. Jones, *The theory of the properties of metals and alloys* (Courier Dover Publications, 1958).
- [58] Ganesh Shridhar Hegde, AN Prabhu, Ashok Rao, and MK Chattopadhyay, *Materials Science in Semiconductor Processing* **127**, 105645 (2021).
- [59] Jingjing Yang, Fang Wu, Zheng Zhu, Lan Yao, Hongzhang Song, and Xing Hu, *Journal of Alloys and Compounds* **619**, 401 (2015).

- [60] Eric S Toberer, Andrew F May, Cidney J Scanlon, and G Jeffery Snyder, *Journal of Applied Physics* **105** (6) (2009).
- [61] Tao Fan, Congwei Xie, Shiyao Wang, Artem R Oganov, and Laifei Cheng, *RSC advances* **8** (31), 17168 (2018).
- [62] JW Sharp, EC Jones, RK Williams, PM Martin, and BC Sales, *Journal of applied physics* **78** (2), 1013 (1995).
- [63] Robert L González-Romero and A Antonelli, *Physical chemistry chemical physics* **19** (4), 3010 (2017).
- [64] Yazeed Alnafie, GS AlGhamdi, AA AlShaikhi, and Ranjan Kumar, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **35** (12), 3573 (2022).
- [65] Uday Chopra, Mohd Zeeshan, Shambhawi Pandey, Rakshanda Dhawan, Harish K Singh, Jeroen van den Brink, and Hem C Kandpal, *Journal of Physics: Condensed Matter* **31** (50), 505504 (2019).
- [66] Christian Bracher, Manfred Kleber, and Tobias Kramer, *Mathematics of Quantum Computation and Quantum Technology*, 115 (2007).
- [67] Yoshihiko Okamoto, Akira Sakamaki, and Koshi Takenaka, *Journal of Applied Physics* **119** (20) (2016).
- [68] M Cutler, JF Leavy, and RL Fitzpatrick, *Physical Review* **133** (4A), A1143 (1964).
- [69] Tessera Alemneh Wubieneh, Pai-Chun Wei, Chien-Chih Yeh, Szu-yuan Chen, and Yang-Yuan Chen, *Journal of Electronic Materials* **45**, 1942 (2016).
- [70] G. D. Mahan, *Solid State Physics* (Academic Press, New York, USA, 1997), Vol. 51, pp. 81–157
- [71] E.A. Brandes, G. Brook, *Smithells metals reference book*, Elsevier, 2013.
- [72] <https://periodictable.com/>
- [73] S. Surma, J. Brona and A. Ciszewski, *Materials Science-Poland* 2015, 33, 430-444.
- [74] G. Thunis, G.-M. Rignanese and G. Hautier, master theses Université Catholique de Louvain Louvain-la-Neuve, Belgium, 2016 (<http://hdl.handle.net/2078.1/thesis:8110>) .
- [75] S. Ahmad and S. Mahanti, *Physical Review B* 2010, 81, 165203.
- [76] I Mili, H Latelli, Z Charifi, H Baaziz, and T Ghellab, *Computational Materials Science* 213, 111678 (2022).

Conclusion générale

Dans cette thèse, nous avons exploré les performances structurales, électroniques et thermoélectriques des alliages de Zintl $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$ et $Ca_{1-x}Eu_xZn_2Sb_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$). Nous avons utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité et les équations de transport de Boltzmann pour calculer les propriétés de ces matériaux. L'objectif principal de ce travail était le développement et l'application d'une approche de premiers-principes pour prédire les propriétés thermoélectriques des matériaux. La plupart des résultats sont directement comparés aux dernières mesures expérimentales.

Nous avons commencé par étudier les propriétés de transport électronique de phases de Zintl $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$). Les propriétés de transport peuvent être régulées en faisant varier les valeurs de x . La conductivité thermique et électrique augmente de manière significative avec l'augmentation du dopage Yb en raison d'un raccourcissement du temps de relaxation des électrons.

L'effet des propriétés structurales sur les performances de transport se manifeste lorsque le volume et les longueurs de liaison covalente d_{Zn-Sb} sont diminués en remplaçant les atomes de Ca par des atomes $d'Yb$. Cette tendance est en accord avec la différence des rayons métalliques (le rayon du Ca est plus grand que celui de Yb). Ce changement de volume $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$ affecte la température de Debye et ainsi influe largement sur la conductivité thermique du réseau.

On constate qu'une structure plus compacte conduit à une petite bande interdite ou semi-métal avec une conductivité électrique et thermique élevée en raison de la grande concentration des porteurs, cela confirme pourquoi $YbZn_2Sb_2$ ($n = 1.25 \times 10^{20} cm^{-3}$ à $T = 300 K$) a une faible figure de mérite ZT . D'autre part, un gap étroit ($0.46 eV$ pour $CaZn_2Sb_2$), assure un équilibre entre un coefficient de Seebeck élevé et une faible conductivité thermique électronique, en plus de la faible augmentation de la concentration des porteurs (trous) avec la température ($n = 3.87 \times 10^{19} cm^{-3}$ à $600 K$) rendent le matériau performant pour les applications thermoélectriques.

Ensuite, nous avons étudié un autre alliage de Zintl $Ca_{1-x}Eu_xZn_2Sb_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$). Les calculs de structure de bande indiquent que les alliages sont des semi-conducteurs dégénérés avec des bandes interdites étroites. Le dopage de l'alliage $Ca_{1-x}X_xZn_2Sb_2$ avec des atomes $d'Eu$ ($X = Eu$) en ajustant la composition x ($x = 0.25$) a

amélioré la performance thermoélectrique du matériau dans la gamme de température 300 – 800K.

Pour les deux alliages $Ca_{1-x}Eu_xZn_2Sb_2$ et $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$, lorsque $0 < x < 1$, la conductivité thermique du réseau k_l prend des valeurs faibles par rapport au cas de $x = 1$ et $x = 0$ en raison du désordre qui permet d'obtenir des propriétés de "phonon-verre". Avec l'augmentation de la température, les valeurs de k_l diminuent jusqu'à se rapprocher de 0 à des températures très élevées ($k_l < 1 \text{ w/m.K}$).

Le dopage de l'alliage $Ca_{1-x}X_xZn_2Sb_2$ afin d'atteindre une concentration de porteurs de charge de $n = 3.22 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (type n) pourrait être une méthode puissante pour maximiser la figure de mérite ZT de l'ordre de 0.86 à $T = 800 \text{ K}$.

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons développé une formule pour estimer le temps de relaxation des porteurs $\tau(T)$ à partir de la mesure du coefficient de Seebeck à différentes températures. Le temps de relaxation τ est principalement étudié afin de comprendre le comportement de la conductivité électrique et de la conductivité thermique électronique d'un matériau avec la température. La méthode peut être appliquée pour les métaux et les semi-conducteurs et fournit des résultats en accord avec les résultats expérimentaux, en particulier pour les métaux pauvres et les semi-conducteurs fortement dopés. Dans le cas des métaux, la valeur de la concentration des porteurs de charge peut être écrite en termes de coefficient de Seebeck et de la conductivité thermique électronique par une combinaison de la loi de Wiedemann-Franz, du modèle de Drude et de notre relation de τ . Dans le code BoltzTraP, nous pouvons estimer approximativement σ ou k_e via la multiplication du rapport (σ/τ or k_e/τ) par notre formule de $\tau(T)$, qui dépend de la température T et de l'énergie via les valeurs du coefficient Seebeck. La formule a été testée sur plusieurs types de semi-conducteurs (Clathrate, Alliage de demi-Heusler, phases de Zintl, etc.) et les valeurs obtenues sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

The study of structural, electronic and thermoelectric properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) Zintl compounds

I. Mili, H. Latelli, T. Ghellab, Z. Charifi* and H. Baaziz

*Department of Physics, Faculty of Science,
University of M'sila, 28000 M'sila, Algeria
Laboratory of Physics and Chemistry of Materials,
University of M'sila, 28000 M'sila, Algeria
charifizoulikha@gmail.com

F. Soyalp

*Theoretical Physics Research Laboratory,
Department of Mathematics and Science,
Faculty of Education, Yüzüncü Yıl University,
65080 Tuşba, Van, Turkey
zoulikha.charifi@univ-msila.dz*

Received 26 October 2020

Revised 14 January 2021

Accepted 19 January 2021

Published 24 March 2021

Based on the electronic structure, the physical properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) Zintl compounds are studied. The transport properties can be significantly changed by varying the composition x . The materials under study are more metallic with increasing x and behaves like a semiconductor when x decreases. It is found that CaZn_2Sb_2 exhibits a larger thermopower magnitude ($S = 241 \mu\text{V/K}$ at $T = 700 \text{ K}$) and the Seebeck coefficient decreases as x increases. The calculated figure of merit factor of YbZn_2Sb_2 is found to be low, this is explained by the fact that its structure is very compact and its bandgap is small which lead to high electrical and thermal conductivity due to high carrier concentration ($n = 1.25 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ at $T = 300 \text{ K}$). On other hand a narrow-gap (0.46 eV for CaZn_2Sb_2), provides a balance between a high Seebeck coefficient and low electronic thermal conductivity, with a slight increase in the carrier concentration when the temperature increases ($3.87 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ at 600 K). As a consequence, CaZn_2Sb_2 compound is predicted to have good performance for thermoelectric applications. The electrical (σ) and the thermal (K) conductivity for CaZn_2Sb_2 compound in both directions (along x and z -axes) are calculated. It is obtained that (σ_{xx}) is 120% of (σ_{zz}) at high-temperature, whereas S_{zz} Seebeck coefficient was higher than S_{xx} especially at $T = 300 \text{ K}$ ($S_{zz} = 246 \mu\text{V/K}$, $S_{xx} = 213 \mu\text{V/K}$). The large value of S_{zz} showed that the transport is dominated by zz -axis.

Keywords: Zintl compounds; electronic structure; thermoelectric materials; figure of merit; Seebeck coefficient.

PACS numbers: 63.20.dk, 71.15.-m, 71.15.Mb, 72.15.Eb, 72.15.-v

*Corresponding author.

1. Introduction

Thermoelectric materials are very useful for heat energy harvesting and cooling applications as green energy resources. They can realize the direct conversion between thermal and electrical energy based on thermoelectric effect.

The thermoelectric effect allows converting waste heat into electric power (the production of electricity) and electric power to cooling. The performance of thermoelectric materials is often defined by the following unitless figure of merit $ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa} T$,^{1,2} where σ , S , κ and T are electrical conductivity, the thermoelectric power, the thermal conductivity of the material and the absolute temperature, respectively. Thermal conductivity consists of two parts, an electronic contribution (K_e) and a contribution from the lattice vibrations (K_l) and $(\sigma \cdot S^2)$ is defined as the power factor. Ideal thermoelectric materials must therefore be both excellent electronic conductors and poor phonon conductors. This combination of properties is challenging to obtain due to the strongly coupled nature of σ , S , κ parameters.

The synthesis and characterization of semiconducting compounds with high ZT values is a challenge that are attracting increasing attention. In order to obtain a high ZT , it is necessary to increase the power factor and to minimize the thermal conductivity. When we find a balance between a high electrical conductivity and a high Seebeck coefficient, while maintaining a low thermal conductivity, we are talking about good thermoelectric materials. Generally good thermoelectric materials are heavily doped semiconductors³ with a carrier concentration of around $10^{18} - 10^{20}$ carriers cm^{-3} .

Due to their semiconductor nature, low bandgap, complex structure, thermal and chemical stability, Zintl phases are classified as ideal candidates for solid-state thermoelectric devices, where it is possible to finely adjust the concentration of the dopant without any disturbance on the electronic mobility and this leads to improving the efficiency of these materials. Recently, excellent thermoelectric properties have been demonstrated in several Zintl materials. However, compared with the large number of known Zintl phases, very few have been investigated as thermoelectric compounds.

These compounds are characterized by a simple formula consisting of the heavier atoms (electronegative anions) with a lower thermal conductivity⁴ which receives an electron from the electropositive cations (the elements belonging to groups 1 and 2 of the periodic table). The structure of these compounds is more complex than that of traditional ones which are alloys with a simpler structure. Indeed, this complex structure is observed in previous works,⁴⁻⁶ as an example, the CaAl_2Si_2 -type Zintl compound structures have significant thermoelectric properties.⁷⁻¹³ These types of materials are promising candidates for thermoelectric generators.

Thermoelectric generators are used to convert the heat generated by numerous sources (heat recovery from vehicle exhaust gases, solar radiation and industrial processes) into electricity as well as the manufacture of refrigerators and cooling

systems which is ensured by chillers thermoelectric. Due to many potential applications, thermoelectric materials have technical as well as technological interest such as in infrared sensors, computer chips and satellites. So, it will be extremely beneficial to have higher thermoelectric performance in order to have improved device performance. Knowing that there are relatively few thermoelectric materials having ZT values greater than unity, in other words a high thermoelectric performance.

The aim is to increase ZT value. Despite the fact that for composites and engineering materials ZT approaches 1.5 or 2,¹⁴ great interest is designed to find materials intrinsically having ZT close to unity.¹⁵ Generally speaking, materials with good Z values are mixtures of two or more compounds that share a crystal structure. The reason for this is the reduction of the lattice thermal conductivity by mass and elastic constant fluctuations.

In this paper, we have studied the structural properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) Zintl compounds such as (the lattice parameter, the interatomic distances . . .), electronic properties (Ca-rich semiconductor, Yb-rich metal) such as (band structure, density of states) and thermoelectric coefficients (Seebeck coefficient, ZT ..).

2. Computational Details

Based on the linearized augmented plane wave method and the density functional theory (DFT),¹⁶ we performed our calculations using Wien2k code. The DFT has proven to be one of the most accurate theories for the calculation of the electronic structure of solids.¹⁷⁻²² In order to approximate the exchange and correlation potential, we used several approximations: generalized gradient approximation (GGA),²³ Engel-Vosko approximation (EV-GGA)²⁴ and the modified Beck-Johnson approach (mBJ-GGA).²⁵ The mBJ gives very improved bandgaps compared to the standard approximations for semiconductors and simple insulators.²⁶⁻³¹ The atomic positions relaxation are ensured by the minimization of the external forces acting on the atoms using the GGA. In order to calculate the total energy, the sampling of the first *Brillouin Zone* is chosen to be 1400 K_{points} . The plane wave basis has been extended to $R_{\text{MT}}^{\text{min}} K_{\text{MAX}} = 8$, the Muffin-Tin Radius $R_{\text{MT}}^{\text{min}}$ are between 2.0 and 2.4 atomic units (*a.u.*). The convergence criteria were reached by iterating the self-consistent calculations, and it is found to be 10^{-4} Ry for the total energy.

The calculations of the transport coefficients were performed using the Boltz-Trap code based on semi-classical Boltzmann transport theory.³² Since the scattering rate $\tau(E)$ is radically constant on the energy scale of a few kT , T is the temperature, then the validity of this constant relaxation time approximation is justified. So, the detailed hypotheses on the nature of the diffusion are not necessary, representing a principal advantage.³³

3. Results and Discussions

3.1. Structural properties

Zintl compounds are formed traditionally from a combination of an alkali or alkaline earth metal and a post-transition metal or metalloid from group 13, 14, 15, or 16. As shown in Fig. 1, XZn_2Sb_2 ($X = Ca, Yb$) compounds under ambient conditions crystallize in $CaAl_2Si_2$ -like structure with the space group $P\bar{3}m1$, having the formula AB_2X_2 , where A is a divalent rare earth element or an alkaline-earth, B is an element of the main group or a transition metal and X is an element of groups 14 and 15, or more rarely 13 of the periodic table.³⁴ This allows us to have a wide range of choices and possibilities of A , B and X in order to optimize the transport properties. Cations A form octahedral interstices taking the form of $NiAs$, these cations are separated by double layers B_2X_2 , they belong to the Wurtzite type comprising an infinite two-dimensional (2D) network of six-membered rings in the shape of a chair.

Using the Zintl concept, the series of $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) compound is defined by two ions groups $(Ca_{1-x}Yb_x)^{2+}$ and $(Zn_2Sb_2)^{2-}$. The two divalent cations (Ca^{2+} , Yb^{2+}) give their electrons to the sub-lattice Zn_2Sb_2 forming $(Ca_{1-x}Yb_x)^{2+}$ and $(Zn_2Sb_2)^{2-}$. This structure is described by Burdett and Miller,

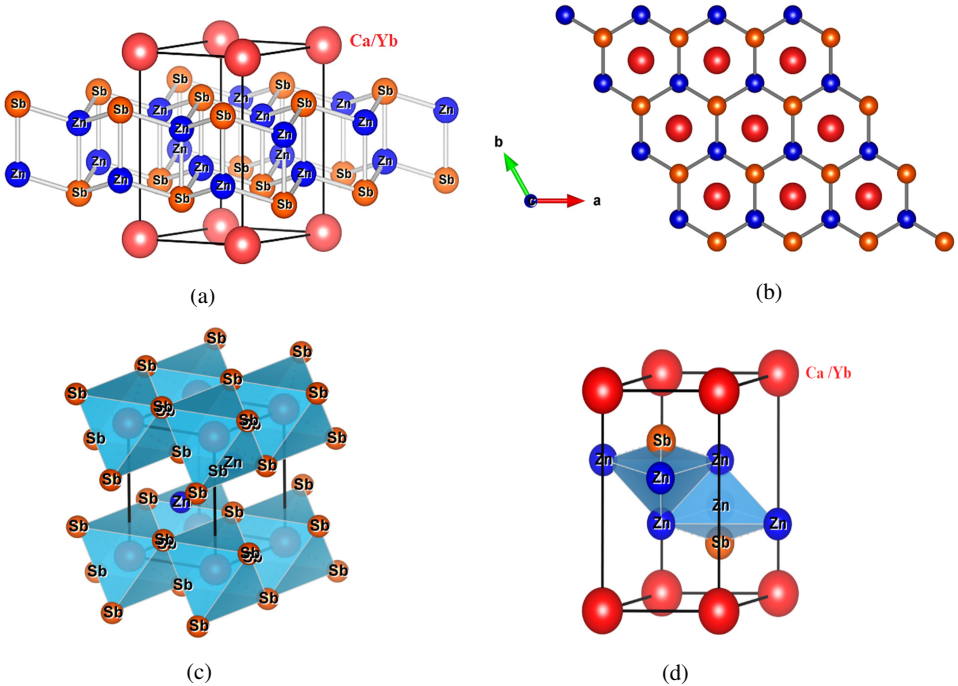


Fig. 1. (Color online) Structure of $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$ (a) showing Zn-Sb layers and Ca, Yb cations, (b) view along the c -axis and (c), (d) octahedral and tetrahedral configuration of groups XZn_2S ($X = Ca, Yb$).

using the Zintl formalism,^{6,29} a layered structure formed by A^{2+} cations between 2D plates $(Zn_2Sb_2)^{2-}$ or $(Ca_{1-x}Yb_x)^{2+} (Zn_2Sb_2)^{2-}$. According to Table 1, the parameter of the lattice a of $YbZn_2Sb_2$ compound is greater than that of $CaZn_2Sb_2$ compound which matches well with the atomic sizes.³⁶⁻³⁸ The relative change in a is less than the relative change in c because the ytterbium atom Yb with the

Table 1. The structural parameters, atomic positions, angles and interatomic distances (in Å) of $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) Zintl compounds using GGA approximation, compared with the available experimental data.

Compounds	GGA-Approximation	Experimental	Atomic positions
$CaZn_2Sb_2$	a (Å) = 4.471, $\Delta a/a = +0.83\%$ c (Å) = 7.444, $\Delta c/c = -0.06\%$ c/a (Å) = 1.664 d_{Zn-Sb} (Å) : 2.717 ($\times 2$), 2.718, 2.792 d_{Ca-Sb} (Å) : 3.20857 ($\times 3$), 3.20858 ($\times 3$) (Sb-Zn-Sb) $^\circ$: 108.14–110.76 (Sb-Ca-Sb) $^\circ$: 88.39–91.61	a (Å) = 4.434 ³⁹ c (Å) = 7.449 ³⁹	Ca (0, 0, 0) Zn z 0.630 Sb z 0.255 Experimental: Zn z 0.630 ³⁹ Sb z 0.257 ³⁹
$Ca_{0.75}Yb_{0.25}Zn_2Sb_2$	a (Å) = 4.47 c (Å) = 7.33 c/a (Å) = 1.64 d_{Zn-Sb} (Å): 2.713–2.762 d_{Yb-Sb} (Å): 3.188 d_{Ca-Sb} (Å): 3.198–3.203 (Sb-Zn-Sb) $^\circ$: 107.982–111.109 (Sb-Ca-Sb) $^\circ$: 88.667–90.894 (Sb-Yb-Sb) $^\circ$: 88.741–91.258		Yb (0, 0, 0); Ca (0.5, 0.5, 0) Ca (0.5, 0, 0); Ca (1, 0.5, 0) Zn z 0.630; Sb z 0.255
$Ca_{0.5}Yb_{0.5}Zn_2Sb_2$	a (Å) = 4.46 c (Å) = 7.35 c/a (Å) = 1.64 d_{Zn-Sb} (Å): 2.712–2.758 d_{Yb-Sb} (Å): 3.192 d_{Ca-Sb} (Å): 3.193–3.192 (Sb-Zn-Sb) $^\circ$: 107.952–110.946 (Sb-Ca-Sb) $^\circ$: 88.830–91.169 (Sb-Yb-Sb) $^\circ$: 88.830–91.169		Yb (0, 0, 0); Ca (0, 0, 0.5) Zn z 0.315; Sb z 0.127
$Ca_{0.25}Yb_{0.75}Zn_2Sb_2$	a (Å) = 4.46 c (Å) = 7.313 c/a (Å) = 1.639 d_{Zn-Sb} (Å): 2.710–2.749 d_{Yb-Sb} (Å): 3.175–3.178 d_{Ca-Sb} (Å): 3.188790–3.188793 (Sb-Zn-Sb) $^\circ$: 107.924–110.972 (Sb-Ca-Sb) $^\circ$: 89.145–90.854 (Sb-Yb-Sb) $^\circ$: 88.775–90.794		Ca (0, 0, 0); Yb (0.5, 0.5, 0) Yb (0.5, 0, 0); Yb (1, 0.5, 0) Zn z 0.631; Sb z 0.255
$YbZn_2Sb_2$	a (Å) = 4.48, $\Delta a/a = +0.98\%$ c (Å) = 7.30, $\Delta c/c = -1.25\%$ c/a (Å) = 1.631 d_{Zn-Sb} (Å): 2.716 ($\times 3$), 2.770 d_{Yb-Sb} (Å): 3.18560 (Sb-Zn-Sb) $^\circ$: 107.680–111.207 (Sb-Ca-Sb) $^\circ$: 89.145–90.584	a (Å) = 4.43 ³⁹ c (Å) = 7.40 ³⁹ d_{Zn-Sb} (Å): 2.693 d_{Yb-Sb} (Å): 3.193 (Sb-Zn-Sb) $^\circ$: 107.79–111.10 ⁴⁰	Yb (0, 0, 0) Zn z 0.630 Sb z 0.254 Experimental: Zn z 0.632 ³⁹ Sb z 0.2562 ³⁹

largest atomic radius extends the lattice. Changes in X–Zn interatomic distances are greater than changes in Zn–Sb interatomic distances. The Sb–A–Sb angle changes from 88° upto 91° and it is smaller than the Sb–Zn–Sb angle which varies from 107° to 111° . This agrees well with the isostructural compounds AMg_2Bi_2 ($A = \text{Ca, Eu, Yb}$).³⁸ In our case, the distances Zn–Sb and bond angles do not change, unlike the case of AMg_2Bi_2 ($A = \text{Ca, Eu, Yb}$).³⁸

The octahedral coordination of Sb around Yb of YbZn_2Sb_2 compound is not ideal. Generally, the coordination observed in AMg_2Bi_2 ($A = \text{Ca, Eu, Yb}$) is distant than that of the tetrahedral configuration of antimony atoms around zinc atoms as well as the octahedral coordination of antimony atoms around X atoms. Since the same trends in mobility were observed in both AMg_2Bi_2 and Zn_2Sb_2 ($A = \text{Ca, Eu, Yb}$), then the electrical transport is not correlated with the bonding environments. The covalent bond lengths $d_{\text{Zn-Sb}}$ decreased in a remarkable way when replacing Ca atom by Yb one (Table 1), this trend agrees with the atomic size effect of Yb on Zn–Sb bond length^{30,33} and also the effect of the charge density of Yb on the bond length. Furthermore, the c/a ratio of $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) compounds decreases when x increases, in other words, more Yb atoms are added, the structure would be more compact. The expansion of a is smaller than that of c parameter. The relative expansion in c is 66% and 63% for CaZn_2Sb_2 and YbZn_2Sb_2 , respectively.

Increasing CaZn_2Sb_2 volume with the temperature is higher than that found in the YbZn_2Sb_2 structure (Fig. 2), which agrees well with the experimental results.³⁹ This is due to the parameter c variation between CaZn_2Sb_2 and YbZn_2Sb_2 . This can be explained by the fact that the atomic radius of calcium is greater than the ytterbium atomic radius.^{36,39}

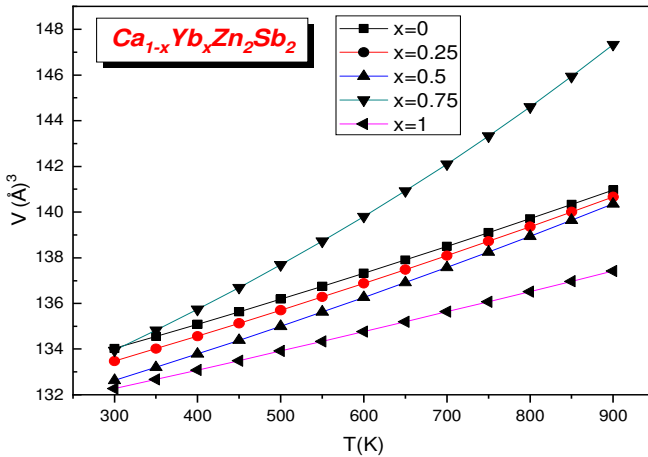


Fig. 2. (Color online) The variation of structure size of $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) Zintl compounds as a function of the temperature.

At temperatures above 400 K, the $\text{Ca}_{0.25}\text{Yb}_{0.75}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ volume increases more rapidly comparatively to the volume of the rest of compounds, caused a weaker interatomic bonding upon volume expansion (see Fig. 2).

3.2. Electronic structure

The Zintl compounds are generally heavily doped and they are semiconductors with a small gap, or semi-metals. The bond in these compounds is defined by the Zintl formalism where the compound consists of electropositive cations and a complex anion network with covalent bonds.^{41–43} The band structure of $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) alloys was obtained using mBJ-GGA approximation at equilibrium lattice constant found in the previous section. From Fig. 3(a), the minimum of the conduction band of CaZn_2Sb_2 is at Γ point, and the maximum of the valence band is at the same point (Γ) of the first *Brillouin Zone*, this proves that the compound is a semiconductor with a direct gap equal to ~ 0.46 eV.

For $\text{Ca}_{0.75}\text{Yb}_{0.25}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ compound, a very small gap of about 0.06 eV appeared while the other studied compositions $x = (0.5, 0.75$ and $1)$ exhibit a semi-metallic behaviour [see Figs. 3(c)–3(e)]. The same behavior has been observed in AZn_2Sb_2 ($A = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Yb}, \text{Eu}$) crystals.^{13,43–45} For a deeper investigation of the electronic structure of $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) compounds, we present in Fig. 4, the total and partial densities of states. Near the *Fermi* level, we confirmed the existence of an energy gap for the CaZn_2Sb_2 compound [Fig. 4(a)]. The CaZn_2Sb_2 compound indicates two distinct valence band peaks principally dominated by the contribution of Zn-*d* in (-8 upto -7 eV) region and Sb-*p* with Zn-*s* in the region between the *Fermi* level and -5 eV, the same atoms dominate in the conduction band but with low intensity.

The analysis of partial projected DOS for $x = 0.25, 0.5, 0.75$ and 1 , shows that the highest occupied states in the valence band, precisely the region near *Fermi* level mainly consist of Yb-*f* states. The conduction band is formed by high contribution of Yb-*d* states and this intensity decreases in favour of Zn-*d* orbital when decreasing x composition. It is interesting to note that the DOS shows overlap of Zn-*s* and Sb-*p* states (hybridization between these states) for all compounds in the valence region between E_F and -5 eV, which indicates a strong covalence between Zn and Sb atoms.

3.3. Thermoelectric transport properties

3.3.1. Lattice thermal conductivity

We will study the parameters influencing the thermoelectric performance of compounds. The lattice thermal conductivity κ_l is one of the most fundamental and important physical parameters. It can be treated as the only independent thermo-

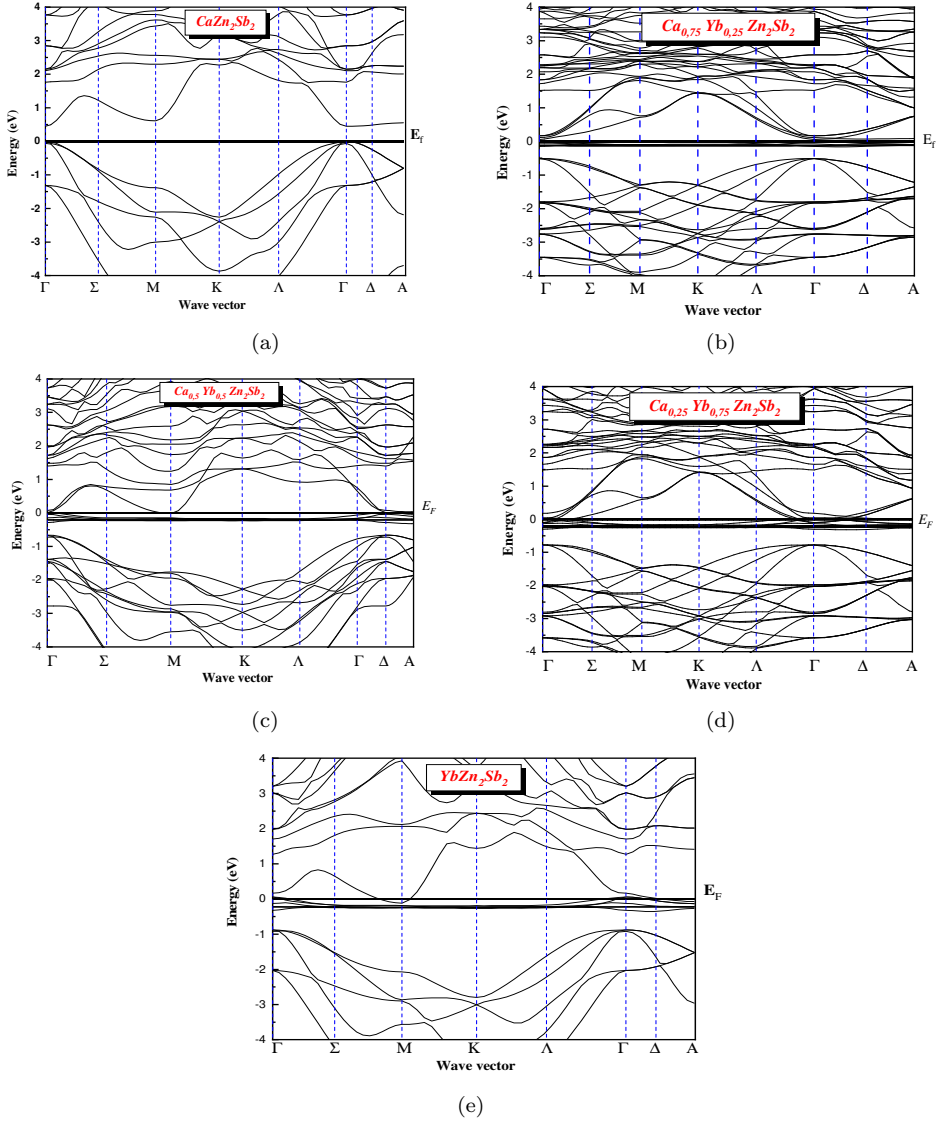


Fig. 3. (Color online) The band structure of $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) Zintl compounds using mBJ-GGA approximation (a) $x = 0$, (b) $x = 0.25$, (c) $x = 0.5$, (d) $x = 0.75$ and (e) $x = 1$.

electric parameter and does not conflict directly with other parameters. One of the standard approximations to calculate lattice thermal conductivity is the Slack's equation^{46,47}:

$$k_l = A \cdot \frac{\overline{M}\theta^3\delta}{\gamma^2 T_n^{2/3}}, \quad (1)$$

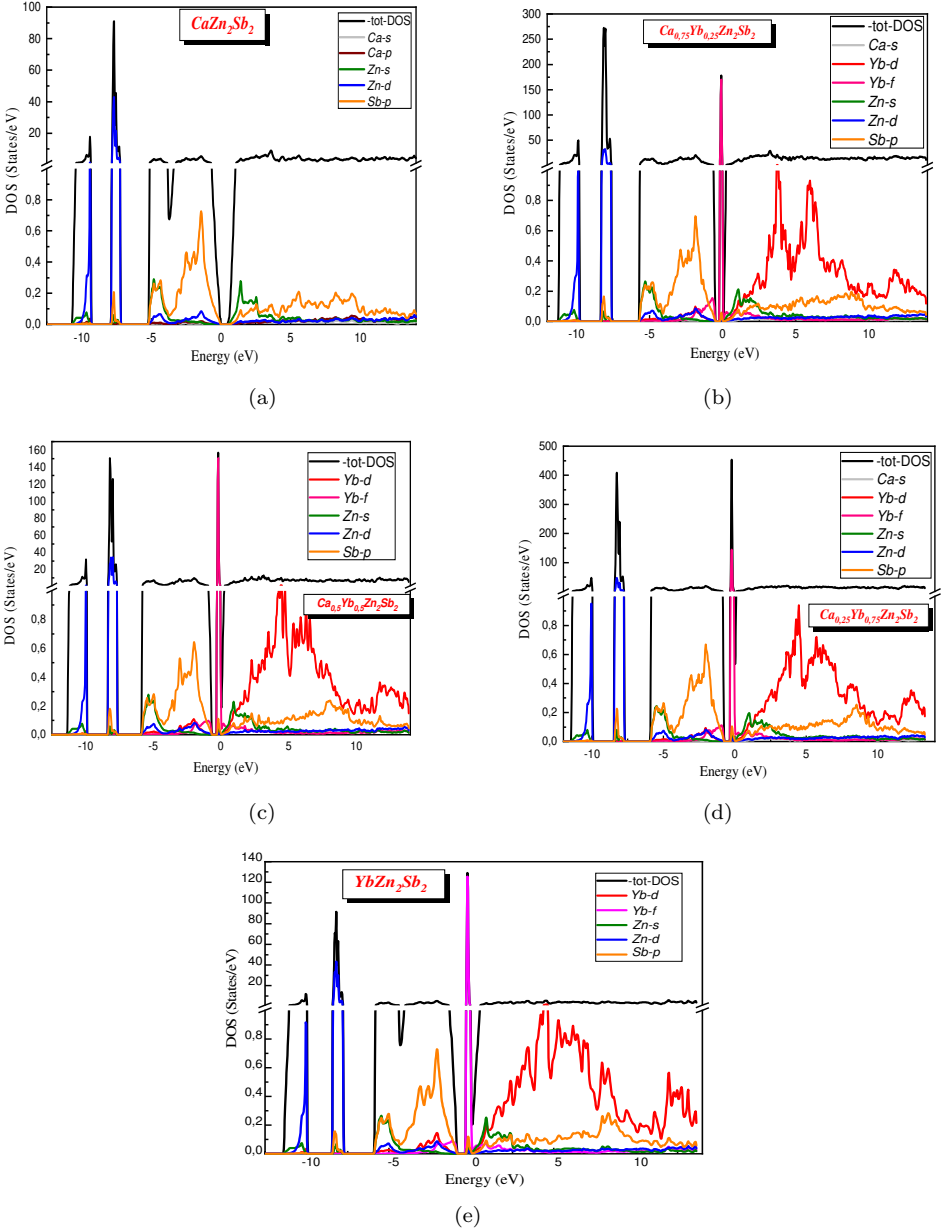


Fig. 4. (Color online) The total and partial density of states of $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) Zintl compounds using mBJ-GGA approximation (a) $x = 0$, (b) $x = 0.25$, (c) $x = 0.5$, (d) $x = 0.75$ and (e) $x = 1$.

where A is a constant given by the following formula:

$$A \sim \frac{2.43 \cdot 10^{-8}}{1 - \frac{0.514}{\gamma} + \frac{0.228}{\gamma^2}}, \quad (2)$$

where \overline{M} is the average mass of the atoms in the crystal, δ^3 average volume occupied by one atom, n is the number of atoms in the primitive unit cell, The Grüneisen parameter γ , is a dimensionless quantity describing the relationship between a variation in frequency of a mode of vibration of a crystal structure (phonon) and a variation in volume. This parameter often intervenes in the description of the thermodynamic properties of solids at high pressures and high-temperatures and θ is the Debye temperature.

Based on Eq. (1), apparently, low thermal conductivity provides a low Debye temperature, high Grüneisen parameter and a large number of atoms per unit cell. We have calculated the Debye temperature using the quasi-harmonic Debye model implemented in the original Gibbs code.^{48–51} In the quasi-harmonic approximation, the function controlling the geometry and phase stability of a solid at a constant temperature and pressure is the Gibbs free energy $G(\mathbf{x}; p, T)$ which can be expressed as

$$G(\mathbf{x}; p, T) = E(\mathbf{x}) + pV(\mathbf{x}) + A_{\text{vib}}(\mathbf{x}; T), \quad (3)$$

where $E(\mathbf{x})$ is the total energy of the crystal, p and $V(\mathbf{x})$ are the pressure and volume $A_{\text{vib}}(\mathbf{x}; T)$ is the vibrational Helmholtz free energy.

$$A_{\text{vib}}(\mathbf{x}; T) = \int_0^\infty \left[\frac{\hbar\omega}{2} + K_B T \ln(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{K_B T}}) \right] g(\mathbf{x}; \omega) d\omega, \quad (4)$$

where $g(\mathbf{x}; \omega) d\omega$ is the phonon density of states and k_B is Boltzmann's constant. Using the Debye model for the phonon density of states in order to take into consideration the vibrational contribution, the vibrational Helmholtz free energy can be expressed as a function of Debye temperature θ :

$$A_{\text{vib}}(\theta; T) = nK_B T \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D \left(\frac{\theta}{T} \right) \right], \quad (5)$$

where $D(\theta/T)$ is the Debye integral, and is defined as

$$D(\theta/T) = 3 \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^3}{e^x - 1} dx. \quad (6)$$

The Debye temperature is calculated assuming an isotropic solid as

$$\theta = \frac{\hbar}{K_B} [6\pi^2 V^{1/2} n]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}}, \quad (7)$$

where M is the molecular mass per formula unit, B_s the adiabatic bulk modulus and σ is the Poisson ration and $f(\sigma)$ is given by

$$f(\sigma) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\sigma}{1-2\sigma} \right)^{3/2} + \left(\left(\frac{1}{3} \frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right)^{3/2} \right) \right]^{-1} \right\}^{1/3}. \quad (8)$$

The Grüneisen parameter can be expressed in terms of θ .⁵²

$$\gamma = - \frac{\partial \ln \theta(V)}{\partial \ln V}. \quad (9)$$

Table 2. Debye temperature (θ) (low-temperature fit) and the average Grüneisen parameter ($\bar{\gamma}$) for $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) Zintl compounds.

x	θ (K)	$\bar{\gamma}$
0	242	2.18
0.25	232	2.24
0.5	225	2.39
0.75	201	3.15
1	215	1.75

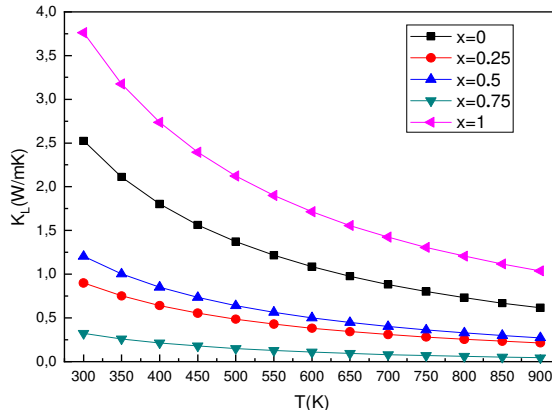


Fig. 5. (Color online) Variations in the lattice thermal conductivity with temperature for $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) Zintl compounds.

As illustrated in Table 2, the Debye temperature of $\text{Ca}_{0.25}\text{Yb}_{0.75}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ alloy is the lowest one, however, its Grüneisen parameter ($\bar{\gamma}$) is the highest value. As we mentioned earlier in Fig. 2, it is clearly seen that at high-temperatures, the volume of $\text{Ca}_{0.25}\text{Yb}_{0.75}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ is more expanded than the volume of other compounds. According to Eq. (9), this explains the high values of Grüneisen parameter for the compound with $x = 0.75$ compared to the rest ($x = 0, 0.25, 0.5, 1$) compounds.

At low Debye temperature and high Grüneisen parameter, the material exhibits a low lattice thermal conductivity due to the high anharmonicity (Fig. 5). The obtained lattice thermal conductivity shown in Fig. 5 exhibits a decreasing trend with temperature for all compounds. The calculated values of lattice thermal conductivity are reasonably comparable with the experimental ones.^{7,52}

3.3.2. Transport properties

Based on the electronic band structure and Boltzmann transport theory, we have calculated the transport coefficients for $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$)

alloy. Within the relaxation time approximation, the transport coefficients (σ , S and k_e) can be expressed as⁵³⁻⁵⁶

$$\sigma = e^2 \sum_{\mathbf{k}} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \tau_{\vec{k}} \mathbf{v}_{\vec{k}} \mathbf{v}_{\vec{k}}, \quad (10)$$

where σ is the electrical conductivity, f_0 is a *Fermi* distribution function, $\tau_{\vec{k}}$ and $\mathbf{v}_{\vec{k}}$ denote the relaxation time and the group velocity associated with \vec{k} state, respectively. The Seebeck coefficient is given by

$$S = eK_B\sigma^{-1} \sum_{\mathbf{k}} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \tau_{\vec{k}} \mathbf{v}_{\vec{k}} \mathbf{v}_{\vec{k}} \left(\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{K_B T} \right), \quad (11)$$

where $\varepsilon_{\mathbf{k}}$ is the band energy, μ is the chemical potential. The electronic contribution to thermal conductivity can be defined as

$$k_e = K_B^2 T \sum_{\mathbf{k}} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \tau_{\vec{k}} \mathbf{v}_{\vec{k}} \mathbf{v}_{\vec{k}} \left(\frac{\varepsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{K_B T} \right)^2 - T\sigma S^2. \quad (12)$$

The components of the electronic thermal conductivity can be also obtained by Wiedemann–Franz law⁵⁷:

$$K_e = \mathcal{L}T\sigma, \quad (13)$$

where \mathcal{L} is the Lorenz number. For most metals, when charge carriers behave like free-electrons, \mathcal{L} converges to $\frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2,44 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2}$ (degenerate limit). Although some heavily doped semiconductor thermoelectric materials have an \mathcal{L} very close to the degenerate limit.⁵⁷

We calculated the variation of the electrical conductivity as well as the electronic thermal conductivity of the $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) alloys in the temperature range 300 upto 900 K (see Fig. 6). The effect of *Yb* concentration on the electrical conductivity and electronic thermal conductivity appears in Table 3. It is found that the highest value is achieved by YbZn_2Sb_2 due to its high carrier concentration. However, the thermal and electrical conductivity decreases gradually when we reduce the value of x (*Yb* atoms), and this is due to the decreasing of carrier concentration.

Another important factor in the thermoelectric properties is the Seebeck coefficient [Fig. 6(c)]. The Seebeck coefficient and the electrical conductivity are not independent of each other and vary with opposite manner. From Fig. 6(c), there is remarkable effect of carrier concentration on Seebeck coefficient and a linear dependence on temperature are observed for $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ ($x = 0.5, 0.75, 1$) alloys. Therefore, it is clear that the compound, which have lower carrier concentration values, should achieve the highest value of Seebeck coefficient. This behavior is well supported by the difference in the electronic structure, in particular, the energy gap. CaZn_2Sb_2 compound exhibits a larger thermopower magnitude ($S = 241 \mu\text{V/K}$ at $T = 700 \text{ K}$) due to its relatively wide gap compared to other compounds. Whereas, the Seebeck coefficient decreases as x composition increases.

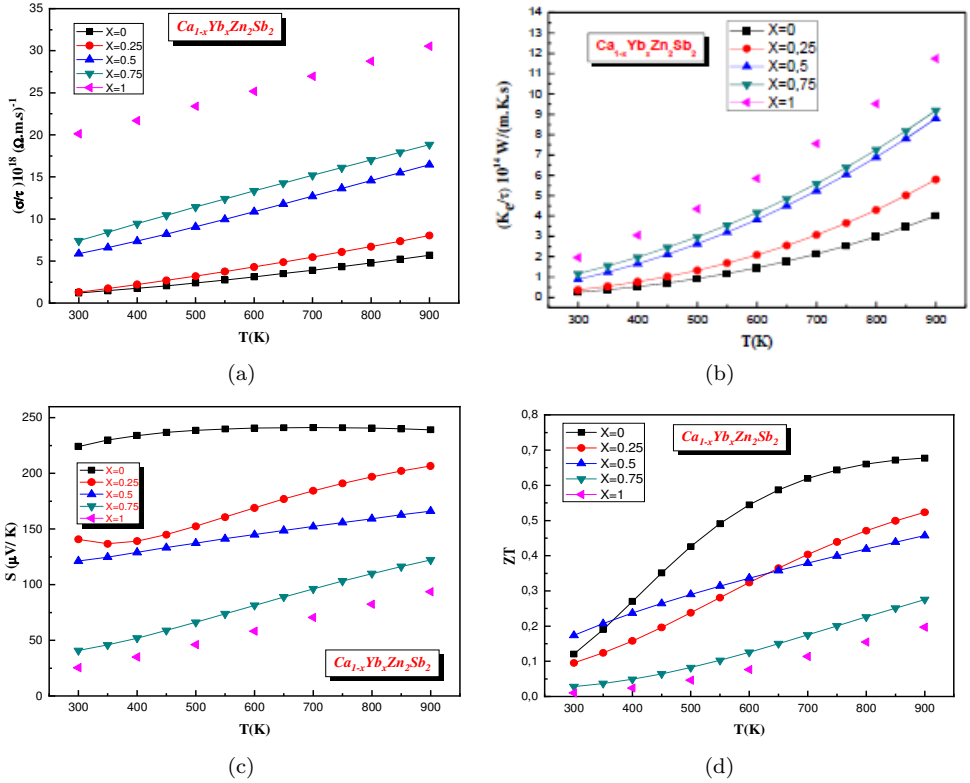


Fig. 6. (Color online) Temperature dependence of (a) the electrical conductivity (σ/τ) , (b) electronic thermal conductivity (κ_e/τ) , (c) the Seebeck coefficient S and (d) ZT for $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) Zintl compounds using mBJ-GGA approximation.

Table 3. Thermoelectric transport properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ Zintl compounds at room-temperature.

x	0	0.25	0.5	0.75	1
Carrier concentration (10^{19} cm^{-3})	1.39	4.78	5.61	6.92	12.54
Electrical conductivity $(\sigma/\tau)10^{18} (\Omega \cdot \text{m} \cdot \text{s})^{-1}$	1.21	1.31	5.88	7.41	20.11
Thermal conductivity $(\kappa_e/\tau)10^{14} \text{ W}/(\text{K} \cdot \text{m} \cdot \text{s})^{-1}$	0.25	0.37	0.89	1.16	1.95
Seebeck Coefficient ($\mu\text{V}/\text{K}$)	224	141	121	41	25

Now we discuss the dimensionless thermoelectric figure of merit ZT , which is related to the Seebeck coefficient by the following relation $ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_e + \kappa_l} T$ (the constant relaxation time is taken to be $\tau = 2.10^{-14}$ s). As expected, the ZT increases with increasing Seebeck coefficient as a function of temperature [Fig. 6(d)]. From Table 4, it can be said that the calculated figure of merit ZT using the modified Beck-Johnson approach (mBJ-GGA) of the $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) Zintl alloys are in good agreement with the available experimental data.⁷ For compound with $x = 0.75$ and YbZn_2Sb_2 compound, ZT takes low values due to

Table 4. The calculated of Seebeck coefficient and figure of merit ZT of $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ Zintl compounds at 300 K and 700 K temperature, using EV-GGA and mBJ-GGA approximation.

Compounds	$T(\text{K})$	EV-GGA		mBJ-GGA		Experimental ⁷	
		$ S(\mu\text{V}/\text{K}) $	ZT	$ S(\mu\text{V}/\text{K}) $	ZT	$ S(\mu\text{V}/\text{K}) $	ZT
CaZn_2Sb_2	300 K	120	0.11	224	0.12	120	0.08
	700 K	149	0.33	241	0.61	190	0.48
$\text{Ca}_{0.75}\text{Yb}_{0.25}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$	300 K	3	~ 0	140	0.1	96	0.1
	700 K	34	0.04	184	0.40	165	0.41
$\text{Ca}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$	300 K	84	0.11	121	0.17	79	0.11
	700 K	106	0.21	152	0.38	148	0.48
$\text{Ca}_{0.25}\text{Yb}_{0.75}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$	300 K	2	~ 0	40	0.03	58	0.1
	700 K	51	0.06	96	0.18	125	0.5
YbZn_2Sb_2	300 K	34	0.04	25	0.01	48	0.1
	700 K	71	0.17	70	0.11	80	0.32

their high electronic thermal conductivity, for example $\kappa_{e(\text{YbZn}_2\text{Sb}_2)}$ is 3 times higher than $\kappa_{e(\text{CaZn}_2\text{Sb}_2)}$ at $T = 800$ K [Fig. 6(b)]. Among the possible explanations, the YbZn_2Sb_2 structure is more compact than CaZn_2Sb_2 structure ($c/a_{(\text{YbZn}_2\text{Sb}_2)} = 1.6313$ and $c/a_{(\text{CaZn}_2\text{Sb}_2)} = 1.6647$), in addition to the electronic properties inherent in Ytterbium atom, makes its carrier concentration higher than that in CaZn_2Sb_2 , which explains their high electronic thermal conductivity. Another reason is related to the inverse proportion between the Seebeck coefficient and the electrical conductivity (Eq. (11)) on one hand, and the exponential proportion between the electrical conductivity and the thermal conductivity on the other hand.

At 300 K, the optimized $\text{Ca}_{0.25}\text{Yb}_{0.75}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ alloy shows a higher electrical conductivity (σ) than the $\text{Ca}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ alloy but on the other hand $\text{Ca}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ ($x=0.5$) shows higher Seebeck coefficient S than the $\text{Ca}_{0.25}\text{Yb}_{0.75}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ ($x=0.75$) alloy, although the thermal lattice parameters is appeared to be higher in $\text{Ca}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ alloy. So, according to the formula, $ZT = \frac{\sigma S^2}{K} T$, ZT of $\text{Ca}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ ($x = 0.5$) is higher than the figure of merit of $\text{Ca}_{0.25}\text{Yb}_{0.75}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ ($x = 0.75$) alloy.

The calculated Seebeck coefficient and the figure of merit ZT using EV-GGA approximation are shown in Table 4. According to this table, ZT are very low in most compounds and very close to metals than semiconductors. The main reason is that the energy gap disappears when we used this approximation (EV-GGA) because this type of compounds is characterized by a small-bandgap or semimetals as mentioned earlier.^{13,41–45}

We calculated the electrical conductivity and the thermal conductivity in both directions (along the x and z -axes) using mBJ-GGA approximation for CaZn_2Sb_2 due to its high thermoelectric performance compared to other compounds. The electrical conductivity tensors will be diagonal ($\sigma_{xx} = \sigma_{yy} \neq \sigma_{zz}$).

As expected, Fig. 7(a) shows that σ_{xx} is 120% of σ_{zz} at high-temperature, this is explained by the high density of states corresponding to this direction, whereas

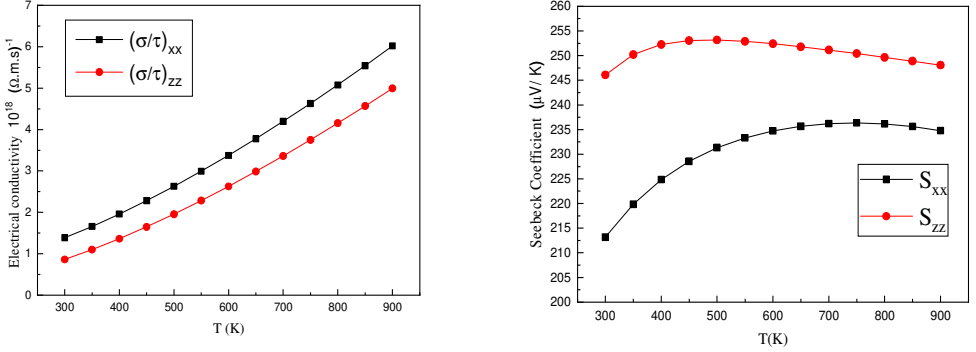


Fig. 7. (Color online) Calculated anisotropic transport properties of CaZn_2Sb_2 compound (a) ratio of electrical conductivity tensor components and (b) Seebeck coefficient tensor.

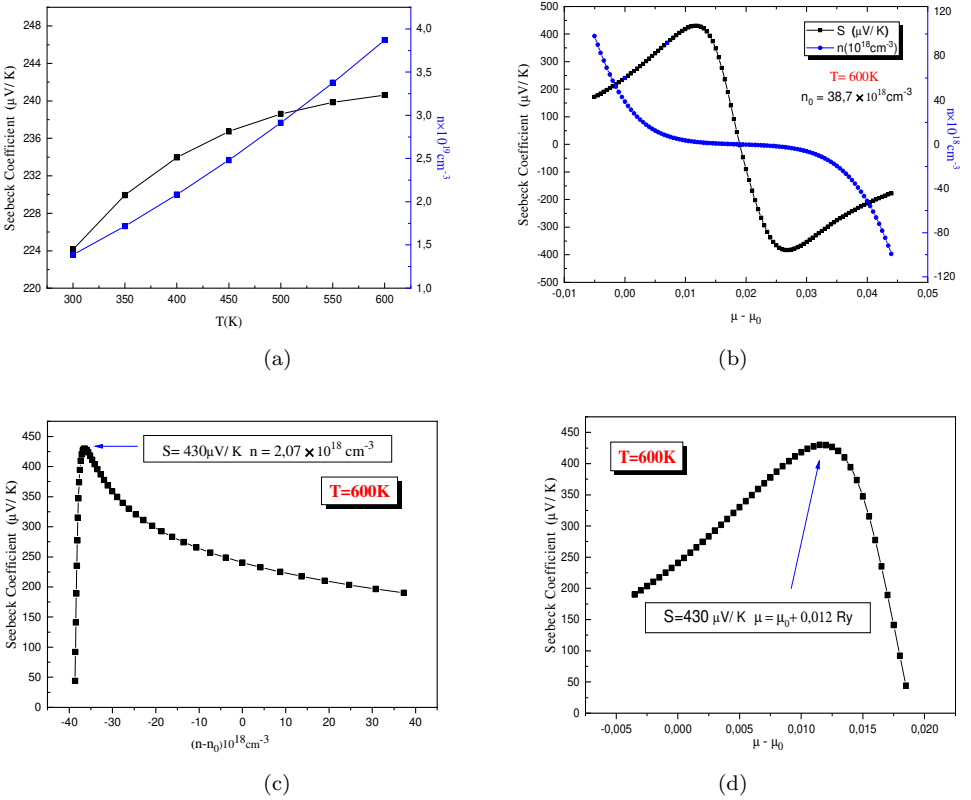


Fig. 8. (Color online) The Seebeck coefficient of CaZn_2Sb_2 compound as a function of (a) temperature and carrier concentration, (c) carrier concentration, (b), (d) chemical potential at fix temperature ($T = 600 \text{ K}$) $S = 430 \mu\text{V/K}$ correspond to the optimal chemical potential $\mu = \mu_0 + 0.012 \text{ Ry}$.

the S_{zz} Seebeck coefficient values are higher than that found in the S_{xx} especially at $T = 300$ ($S_{zz} = 246 \mu\text{V/K}$, $S_{xx} = 213 \mu\text{V/K}$), in addition to that, S_{zz} reaches values larger than $250 \mu\text{V/K}$ [Fig. 7(b)]. The large value of S_{zz} indicates that the transport is dominated by zz -axis.

3.3.3. Strategies for improving Seebeck coefficient

The variation of Seebeck coefficient in the temperature range (300–600 K) of CaZn_2Sb_2 is given in Fig. 8(a). The value of S at 600 K is $240 \mu\text{V/K}$ corresponding to a carrier concentration of $n_0 = 38.7 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. In order to improve the thermoelectric properties of CaZn_2Sb_2 compound, we have studied the effect of carrier concentration on the Seebeck coefficient at $T = 600$ K. From Fig. 8(c) obviously, the higher value of S is $430 \mu\text{V/K}$ and this value is achieved by reducing the charge carrier concentration to a certain point until we reach a concentration of $n = 2.07 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Theoretically, these results could be achieved through increasing the chemical potential by 0.012 Ry [Fig. 8(d)].

4. Conclusion

The electronic transport properties of $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) Zintl phases are theoretically investigated using the DFT and the Boltzmann transport theory. The transport properties can be regulated by varying the composition x . The thermal and electrical conductivity is found to be significantly lowered by decreasing Yb doping as a result of the shortening of the relaxation time. The effect of the structural properties on transport performance is manifested, when both volume and covalent bond lengths $d_{\text{Zn-Sb}}$ are decreased, by substituting Ca atoms by Yb atoms. This trend agrees with the difference in metallic radii (Ca radius is larger than that of Yb). This variation in $\text{Ca}_{1-x}\text{Yb}_x\text{Zn}_2\text{Sb}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) volume affects the Debye temperature and Grüneisen parameter and thereby changes greatly the lattice thermal conductivity. It is found that a very compact structure and a very small bandgap or semi-metal lead to a high electrical and thermal conductivity. Our study shows that YbZn_2Sb_2 ($n = 1.25 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ at $T = 300$ K) compound has a low figure of merit because of its high carrier concentration. In other hand a narrow-gap (0.46 eV for CaZn_2Sb_2), provide a balance between a high Seebeck coefficient and low electronic thermal conductivity, in addition to the slight increase in the carrier concentration when increasing temperature ($3.87 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ at 600 K) lead to good thermoelectric performance materials. For that reason, CaZn_2Sb_2 Zintl compound has been suggested as good material for this purpose. Tuning the charge carrier concentration of CaZn_2Sb_2 (theoretically through increasing the chemical potential by 0.012 Ry) could be a powerful method to maximise the Seebeck coefficient ($S = 430 \mu\text{V/K}$ found at $T = 600$ K with carrier concentration $n = 2.07 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (type p)).

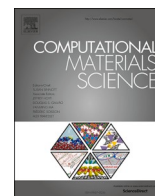
Acknowledgments

The authors (I. Mili, H. Latelli, T. Ghellab, Z. Charifi and H. Baaziz) would like to thank the general directorate for scientific research and technological development for their financial support during the realization of this work.

References

1. H. Goldsmid, *Electronic Refrigeration*, Chap. 3 (Pion, London, 1986) pp. 57–87.
2. G. Mahan and J. Sofo, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **93**, 7436 (1996).
3. G. J. Snyder and E. S. Toberer, Complex thermoelectric materials, in *Materials for Sustainable Energy: A Collection of Peer-reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group* (World Scientific, 2011), pp. 101–110.
4. S. M. Kauzlarich, S. R. Brown and G. J. Snyder, *Dalton Trans.* 2099 (2007).
5. N. Kazem and S. M. Kauzlarich, Thermoelectric properties of Zintl antimonides, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* (Elsevier, 2016), pp. 177–208.
6. Y. Takagiwa *et al.*, *J. Alloys Compd.* **703**, 73 (2017).
7. F. Gascoin *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **15**, 1860 (2005).
8. H. Zhang *et al.*, *J. Chem. Phys.* **129**, 164713 (2008).
9. H. Zhang *et al.*, *Intermetallics* **18**, 193 (2010).
10. Q.-G. Cao *et al.*, *J. Appl. Phys.* **107**, 053714 (2010).
11. K. Guo *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4043 (2011).
12. H. Zhang *et al.*, *Dalton Trans.* **39**, 1101 (2010).
13. E. S. Toberer *et al.*, *Dalton Trans.* **39**, 1046 (2010).
14. J. R. Sootsman, D. Y. Chung and M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 8616 (2009).
15. G. Snyder and E. Toberer, *Nature Mater.* **7**, 105 (2008).
16. P. Blaha *et al.*, *WIEN2K, An Augmented Plane Wave+ Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, ed. K. Schwarz (Vienna University of Technology, Austria, 2001).
17. I. Ouadha *et al.*, *Comput. Condens. Matter* **23**, 2352 (2020).
18. Y. Guermi *et al.*, *Comput. Condens. Matter* **22**, 2352 (2020).
19. M. Caid *et al.*, *Comput. Condens. Matter* **21**, 2352 (2019).
20. A. Settouf *et al.*, *Comput. Condens. Matter* **19**, 2352 (2019).
21. I. Asfour *et al.*, *J. Alloys Compd.* **742**, 736 (2018).
22. M. Drief *et al.*, *J. Supercond. Nov. Magn.* **31**, 1059 (2018).
23. J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
24. E. Engel and S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* **47**, 13164 (1993).
25. A. D. Becke and E. R. Johnson, A simple effective potential for exchange (American Institute of Physics, 2006).
26. F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226401 (2009).
27. D. Koller, F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. B* **83**, 195134 (2011).
28. D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **82**, 155145 (2010).
29. T. Ghellab *et al.*, *Int. J. Mod. Phys. B* **33**, 1950234 (2019).
30. D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **82**, 205102 (2010).
31. T. Ghellab *et al.*, *Int. J. Energy Res.* **1** (2019).
32. G. K. Madsen and D. J. Singh, *Comput. Phys. Commun.* **175**, 67 (2006).
33. D. Parker and D. J. Singh, *Phys. Rev. B* **82**, 035204 (2010), doi:10.1103/Phys.Rev.B.82.035204.
34. C. Zheng *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 1876 (1986).

35. J. Burdett and G. Miller, *Chem. Mater.* **2**, 12 (1990).
36. L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 542 (1947).
37. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A, Cryst. Phys., Diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.* **32**, 751 (1976).
38. A. F. May et al., *Inorg. Chem.* **50**, 11127 (2011).
39. A. F. May et al., *J. Appl. Phys.* **111**, 033708 (2012).
40. O. Y. Zelinska et al., *Chem. Met. Alloys* 204 (2008).
41. S. R. Brown et al., *J. Solid-State Chem.* **180**, 1414 (2007).
42. E. S. Toberer, A. F. May and G. J. Snyder, *Chem. Mater.* **22**, 624 (2010).
43. G. Kai, C. Qigao and Z. Jingtai, *J. Rare Earths* **31**, 1029 (2013).
44. H. Zhang et al., *J. Chem. Phys.* **133**, 194701 (2010).
45. O. Y. Zelinska et al., *Chem. Met. Alloys* 204 (2008).
46. G. A. Slack, *J. Phys. Chem. Solids* **34**, 321 (1973).
47. S. L. Shinde and J. Goela, *Condens. Matter Phys. XVIII* **271**, 133 (2006).
48. M. A. Blanco, E. Francisco and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* **158**, 57 (2004).
Source code distributed by the CPC program library: <http://cpc.cs.qub.ac.uk/>.
49. C. Toher et al., *Phys. Rev. B* **90**, 174107 (2014).
50. M. Blanco et al., *J. Mol. Struct. Theochem.* **368**, 245 (1996).
51. J.-P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior* (Cambridge University Press, 2000).
52. J. Shuai et al., *Nano Energy* **25**, 136 (2016).
53. J.-C. Zheng, *Front. Phys. China* **3**, 269 (2008).
54. B. R. Nag, *Electron Transport in Compound Semiconductors* (Springer, New York, 1980), pp. 171–229.
55. T. J. Scheidmantel et al., *Phys. Rev. B* **68**, 125210 (2003).
56. T. Thonhauser et al., *Phys. Rev. B* **68**, 085201 (2003).
57. H. Kim et al., *APL Mater.* **3**, 041506 (2015).



Full Length Article

A simple formula for calculating the carrier relaxation time

I. Mili^{a,b}, H. Latelli^{a,b}, Z. Charifi^{a,b,*}, H. Baaziz^{a,b}, T. Ghellab^{a,b}^a Department of Physics, Faculty of Science, University of M'sila, 28000 M'sila, Algeria^b Laboratory of Physics and Chemistry of Materials, University of M'sila, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

Relaxation time
Carrier concentration
Electronic structure
Thermoelectric materials
Figure of merit
Seebeck coefficient

ABSTRACT

An empirical formula to calculate the carrier relaxation time as a function of temperature ($\tau(T)$) has been presented. The method mainly depends on the Seebeck coefficient and the temperature. The formula was tested on metals and several types of semiconductors (Clathrate, Half Heusler Alloy, Zintl phases...). The obtained values are in good agreement with the available experimental results, especially in poor metals and heavily doped semiconductors at low temperatures especially room temperature. On the other hand, the calculated values of electrical conductivity $\sigma(T)$ and electronic thermal conductivity $k_e(T)$ under the constant relaxation time approximation (CRTA) are given as fractions ($\sigma/\tau\sigma k_e/\tau$). Treating τ as an empirical parameter ($\tau = cte$) by fitting to one value at a specific carrier concentration is a common method utilized by researchers. However, it cannot explain the behaviour of conductivity as temperature rises. Whereas, in this case, using our formula is useful to investigate $\sigma(T)$ and the obtained curves show a similar behaviour to the experimental ones when the temperature increases.

1. Introduction

The determination of transport coefficients is still a difficult process that demands knowledge of carrier relaxation times τ . Therefore, several current ab initio studies on thermoelectricity ignore the estimation of the carrier relaxation time τ , which is one of the most important factors controlling the charge transport that depends on energy and temperature. This is due to numerous reasons, including its dependence on different electron scattering mechanisms (ionized impurity scattering, acoustic phonon scattering...) [1]. Hence, finding its value in terms of temperature requires rather complicated methods and sometimes it does not close to the experimental results. Due to the complex computational methods that we mentioned for determining the value of τ , many researchers treat it as an empirical parameter by fitting the experimentally electrical conductivity σ at least at room temperature [2–9]. However, many compounds have not been studied experimentally yet, and hence, the approximate value of τ for them has not been determined. Therefore, a better understanding of the behaviour of the electrical conductivity and the electronic thermal conductivity of semiconductors with temperature could play an important role in the prediction of the efficiency of a thermoelectric material. The performance of thermoelectric material is represented in the figure of merit ZT , ($ZT = \frac{\sigma S^2}{K} T$) ($K = k_e + K_l$) where, (K) is the total thermal conductivity, (K_l) is the lattice thermal

conductivity, (k_e) is the electronic thermal conductivity, and S is the Seebeck's coefficient.

In this paper, we propose an empirical formula to calculate the carrier relaxation time versus temperature. The present method is combined with the constant relaxation time approximation (CRTA) based on the Boltzmann transport equation (BTE) which is implemented in BoltzTraP code [10]. Since the BoltzTraP code implies a constant value of τ and gives the electronic transport coefficients as a fraction ($\sigma/\tau\sigma k_e/\tau$), we can determine the electrical conductivity values by multiplying the ratio (σ/τ) by our formula of $\tau(T)$, which depends on the temperature T .

2. The Seebeck coefficient from the Boltzmann transport equation

2.1. The Boltzmann transport equation

The Boltzmann transport theory describes the flow of carriers due to external fields (the action of the electric field, the temperature gradient, etc.) which lead the thermodynamic system to be out of equilibrium. In equilibrium, the distribution function of an electron gas with energy $\epsilon(\vec{K})$ is given by the Fermi-Dirac function, which describes the probability of occupation of a state by an electron located at \vec{r} position with a

* Corresponding author.

E-mail addresses: charifzoulikha@gmail.com, zoulikha.charifi@univ-msila.dz (Z. Charifi).

wave vector \vec{K} [11]:

$$f_0(\vec{r}, \vec{K}) = \frac{1}{1 + e^{[\epsilon(\vec{K}) - \mu(\vec{r})]/k_B T(\vec{r})}} \quad (1)$$

In an out-of-equilibrium system, the distribution function changes from f_0 to $f(\vec{r}, \vec{k}, t)$ which depends on the spatial coordinates \vec{r} , the wave vector \vec{K} and the time t .

According to Liouville's theorem [12], in the absence of collisions with impurities, the distribution function $f(\vec{r}, \vec{K}, t)$ stays constant with time. In this case, it can be written as below:

$$f(\vec{r}, \vec{K}, t) = f(\vec{r} + \Delta r, \vec{K} + \Delta \vec{K}, t + \Delta t) \quad (2)$$

Then the transport equation is:

$$\frac{df}{dt} = 0 \quad (3)$$

When the electrons interact and scatter due to the presence of applied forces \vec{F} (the diffusion of particles by gradients of temperature, scattering by impurities, phonons or defects...), we get:

$$\frac{df}{dt} = \vec{v} \cdot \nabla_{\vec{r}} f + \frac{1}{\hbar} \vec{F} \cdot \nabla_{\vec{k}} f + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{collision}} \quad (4)$$

Where \vec{v} is the particle velocity. The dependence on time of the distribution function can be written as the sum of two terms that refer to the applied forces; the external field (drift) and the internal forces (collisions).

$$\frac{df}{dt} = \underbrace{-\vec{v} \cdot \nabla_{\vec{r}} f + \frac{1}{\hbar} \vec{F} \cdot \nabla_{\vec{k}} f}_{\text{drift}} - \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{collision}} \quad (5)$$

In the stationary state $\partial f / \partial t = 0$:

$$\frac{df}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{drift}} + \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{collision}} = 0 \quad (6)$$

Generally speaking, the collision term is difficult to explain, however, a relaxation time hypothesis was proposed, in 1954 by Bhatnagar et al. [13], to simplify the analysis of the collision term of the Boltzmann equation, which consists of writing the collision term in the following formula:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{collision}} = - \frac{f(\vec{r}, \vec{k}, t) - f_0(\vec{r}, \vec{k})}{\tau_{\vec{K}}} \quad (7)$$

Where $\tau_{\vec{K}}$ is the relaxation time. This formula means that if the external fields are crushed in $t = 0$, the system will return exponentially to the equilibrium state due to collisions. The drift term then becomes zero.

2.2. Linearization of the Boltzmann equation

From Eq. (5) and Eq. (7), we obtain the Boltzmann equation for the steady states under the influence of an external force (electromagnetic field \vec{F}):

$$\vec{v}_{\vec{k}} \cdot \nabla_{\vec{r}} f + \frac{1}{\hbar} \vec{F} \cdot \nabla_{\vec{k}} f = - \frac{f(\vec{r}, \vec{k}, t) - f_0(\vec{r}, \vec{k})}{\tau_{\vec{K}}} \quad (8)$$

$$\vec{F} = e[\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}] \quad (9)$$

Writing $(\nabla_{\vec{r}} f)$ in terms of the temperature gradient and set \vec{v} related to that state \vec{k} :

$$\vec{v}_{\vec{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}} \quad (10)$$

Where $\vec{v}_{\vec{k}}$ is the group velocity, $\epsilon_{\vec{k}}$ is the band energy.

$$\vec{v}_{\vec{k}} \cdot \frac{\partial f}{\partial T} \nabla_{\vec{r}} T + \frac{1}{\hbar} e[\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}] \cdot \nabla_{\vec{k}} f = - \frac{f(\vec{r}, \vec{k}, t) - f_0(\vec{r}, \vec{k})}{\tau_{\vec{K}}} \quad (11)$$

In the absence of magnetic fields $\vec{B} = \vec{0}$, and assuming space homogeneity $\nabla_{\vec{r}} T = 0$, the Boltzmann's equation (BTE) is:

$$\frac{e}{\hbar} \vec{E} \cdot \nabla_{\vec{k}} f = - \frac{f(\vec{r}, \vec{k}, t) - f_0(\vec{r}, \vec{k})}{\tau_{\vec{K}}} \quad (12)$$

We can replace $\nabla_{\vec{k}} f$ by $\nabla_{\vec{k}} f_0$ as an approximate solution, and then we get [11]:

$$f_{\vec{K}} \approx f_0 - \frac{e}{\hbar} \tau_{\vec{K}} \cdot \nabla_{\vec{k}} f_0 \cdot \vec{E} \quad (13)$$

With:

$$\nabla_{\vec{k}} f_0 = \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} \frac{\partial \epsilon_{\vec{k}}}{\partial \vec{k}} = \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon_{\vec{k}}} \cdot \hbar \vec{v}_{\vec{k}} \quad (14)$$

The distribution function of linearized Boltzmann equation as a function of band energy $\epsilon_{\vec{k}}$ and the group velocity $\vec{v}_{\vec{k}}$:

$$f_{\vec{K}} \approx f_0(\epsilon_{\vec{k}}) + e \left(- \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \tau_{\vec{K}} \vec{v}_{\vec{k}} \cdot \vec{E} \quad (15)$$

The approximation is very efficient in low electric fields when $|f - f_0| \ll f_0$.

2.3. Transport coefficients

The electric current is defined by:

$$\vec{J} = e \sum_{\vec{k}} f_{\vec{K}} \vec{v}_{\vec{k}} \quad (16)$$

$$\vec{J} = e \sum_{\vec{k}} f_{\vec{K}} \vec{v}_{\vec{k}} = e f_0(\epsilon_{\vec{k}}) \sum_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} + e^2 \sum_{\vec{k}} \left(- \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \tau_{\vec{K}} \vec{v}_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} \cdot \vec{E} \quad (17)$$

In the absence of a temperature gradient ($e f_0(\epsilon_{\vec{k}}) \sum_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} = 0$), the electrical current is given by the electric field contribution ($\vec{J} = \sigma \vec{E}$), and the electrical conductivity can be formulated as [14]:

$$\sigma = e^2 \sum_{\vec{k}} \left(- \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \tau_{\vec{K}} \vec{v}_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} \quad (18)$$

The Seebeck coefficient is then written as:

$$S = \frac{\sum_{\vec{k}} \left(- \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \tau_{\vec{K}} \vec{v}_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}} (\epsilon_{\vec{k}} - \mu)}{e T \sum_{\vec{k}} \left(- \frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \tau_{\vec{K}} \vec{v}_{\vec{k}} \vec{v}_{\vec{k}}} \quad (19)$$

Which indicates that the Seebeck coefficient (thermopower) is the average energy of an electron in the Fermi window in the open circuit condition [15].

To simplify the calculation of the thermoelectric coefficients, the carrier relaxation time is treated as a constant in the BoltzTraP code [10]. This method is called constant relaxation time approximation (CRTA). Assuming that the relaxation time τ is independent of the direction [10], from Eq. (18), by replacing the relaxation time $\tau_{\vec{K}}$ (depends on the direction of the wave vector \vec{K}) with τ (independent of the direction), the electrical conductivity by τ is written:

$$\frac{\sigma}{\tau} = e^2 \sum_{\vec{k}} \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \vec{v}_{\vec{k}} \vec{v}_{-\vec{k}} \quad (20)$$

S will become independent of τ and its values are in agreement with many experimental results as long as the carrier relaxation $\tau(E)$ does not vary significantly on an energy scale of a few $K_B T$ [16].

3. Other methods to describe the Seebeck coefficient

In parabolic band structure, Mott formula is a good approximation to determine the Seebeck coefficient. The relation is inversely proportional to the carrier concentration n but it is directly proportional to the temperature increase as shown in the following equations [17]:

$$S_{Mott} = \frac{\pi^2 K_B^2 T}{3e} \left(\frac{d(\ln(\sigma(E)))}{dE} \right)_{E=E_F} \quad (21)$$

“in one dimension “The Mott formula can then be rewritten as [17]:

$$S_{Mott} = -\frac{\pi^2 K_B^2 T}{3e} \left(\frac{1}{g(E)} \frac{\partial g(E)}{\partial E} + \frac{1}{\tau v_x^2} \frac{\partial \tau v_x^2}{\partial E} \right)_{E=E_F} \quad (22)$$

For the case of metals or heavily doped semiconductors, the relaxation time can be described in terms of energy as $\tau = \tau_0 E^r$ where τ_0 and r are constants (r depends on the scattering process). Using the Fermi energy expression and taking $r = 1/2$, the simplified Mott relation is expressed by [17]:

$$S_{Mott} = \frac{8\pi^2 K_B^2 T}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (23)$$

Where m^* is the effective mass.

The simple expression of the Seebeck coefficient for semiconductors given by the Kelvin relation [18]:

$$S = \frac{\Pi}{T} = \frac{1}{eT} (E_j - E_F) \quad (24)$$

Where Π is the Peltier coefficient, E_j and E_F are the average energy at which current flows and Fermi level respectively. From the equation above, the Seebeck coefficient gets large values when ($E_j \gg E_F$) ($E_j \ll E_F$) and this is the case of non-degenerate semiconductors, on the contrary, in the case of degenerate semiconductors where the Fermi level crosses the band structure; the current flows E_j become very close to the Fermi level, then the value of S decreases and the electrical conductivity increase [18].

Empirically, the Seebeck coefficient S is defined as $S = \frac{\Delta V}{\Delta T}$ which indicates that when a material is subjected to a temperature difference (ΔT), a proportional voltage difference (ΔV) also develops.

4. Results and discussion

Let assume that the electron is moving in the Cartesian axis x . In classical statistical mechanics the average thermal energy per electron is $\frac{1}{2} k_B T$ which is considered as the average kinetic energy of an electron:

$$\frac{1}{2} m v_x^2 = \frac{1}{2} k_B T \quad (25)$$

$$P_x v_x = k_B T \quad (26)$$

$$P_x l = \tau k_B T \quad (27)$$

where l is the mean free path. Comparing with the Heisenberg uncertainty principle, $\Delta p \Delta x \sim \hbar$ we get the [19,20]:

$$\tau \hbar / k_B T \quad (28)$$

Other approximations set $\tau \gtrsim \hbar / k_B T$ derived from the relation of Heisenberg-Kennard uncertainty $\Delta p \Delta x \geq \hbar$ [21].

Based on the Heisenberg's original derivation of the uncertainty principle $\Delta p \Delta x \sim \hbar$ [22]:

$$\tau \frac{\hbar}{k_B T} \quad (29)$$

$$\frac{\hbar}{\tau} \sim k_B T \quad (30)$$

We found that τ is proportional to the Seebeck coefficient and the temperature according to the following relations:

$$\frac{1}{\tau} \propto \frac{T}{S} \quad (31)$$

From Eq. (30) ($\frac{\hbar}{\tau} \sim k_B T$) and relation (31), we can consider:

$$\frac{\hbar}{\tau} \propto \frac{k_B T}{S} \quad (32)$$

$$\frac{\hbar}{\tau} \sim k_B T \frac{\beta}{qS} \quad (33)$$

where q is the charge carrier (electron or hole), β is a term of energy its unit is (J/K).

$$\beta \sim \frac{qSh}{k_B T \tau} \quad (34)$$

To find the values which β will take, we fix values for τ that have been determined using Drude's law (τ_{Drude}), then we can deduce the values of β as shown in Table 1. observing the values listed in Table 1, we can deduce that $\beta = a \cdot k_B = A^{-1} k_B$.

Replace the expression for β in Eq. (33) with:

$$\frac{\hbar}{\tau} \sim \frac{k_B T \cdot a \cdot k_B}{qS} \quad (35)$$

$$\tau = A \frac{qSh}{k_B^2 T} \quad (36)$$

where A is a dimensionless factor. A takes two values according to the nature of the material. For metals (when the carrier concentration is around $n \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3} - 10^{23} \text{ cm}^{-3}$) $A = 1$ then τ is written as:

$$\tau \sim \frac{qSh}{k_B^2 T} \quad (37)$$

In the case of semiconductors, especially heavily doped semiconductors ($n \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$), $A = 0.1$ and the relaxation time formula can be written as follows:

$$\tau \sim 0.1 \frac{qSh}{k_B^2 T} \quad (38)$$

We have tested the Eq. (36) for several metals and semiconductors. In Table 2, all values of experimental thermopower S_{exp} of metals are measured at room temperature, and through them, the τ value of each metal was calculated and compared to the τ_{Drude} value deduced from the available experimental results by fitting the electrical resistivity and applying the Drude law of conductivity ($\tau_{Drude} = m\sigma/ne^2$). Due to a lack of data at room temperature, we compared the majority of the results at $T = 273K$ and $373K$. The calculated values of the Seebeck coefficient using Mott's formula (S_{Mott}) show lower values than the experimental ones, such as Ni and Fe (see Table 2). Nevertheless, the relaxation time calculated for iron as a function of S_{Mott} was very close to τ_{Drude} at $273K$. The elements that belong to the group of post-transition metals (poor metals), such as Pb, Zn, In, Sn, Cd, etc., they have relaxation times values extremely close to those of Drude (τ_{Drude}).

The calculated carrier relaxation times of various semiconductors at different temperatures are summarized in Table 3. The experimental data for the Seebeck coefficients of Bismuth Telluride Bi_2Te_3 , the two Zintl compounds (LiZnSb and CaZn_2Sb_2), CoSb_3 and Clathrate

Table 1

The calculated values of β factor for some metals. Here, S_{exp} is an experimental value of Seebeck coefficient, τ_{Drude} is the carrier relaxation time based on Drude model.

Elements	Z	Theoretical electron density $n(10^{22}cm^{-3})$ [24]	$S_{exp}(\mu V/K)(T = 300 K)$ [23]	$ S_{Mott} (\mu V/K)(T = 300 K)$	$\tau(10^{-14}s)$ (T = 300 K)	$\tau_{Drude} 10^{-14}s(T = 373K)$ [24]	$\tau_{Drude} 10^{-14}s$ (T = 273K) [24]	$\tau_M(10^{-14})$ (T = 273 K)	$\tau_{literature} 10^{-14}s$ [25]
W	6	38	0.9	0.38	0.16			0.07	
Be	2	24.7	1.7	0.51	0.31	0.27	0.51	0.1	
Ni	2	18.2	-19.5	0.62	3.6				2.4–2.65
Al	3	18.1	-1.66	0.63	0.31	0.55	0.8	0.11	
Hf	4	17.9	5.5	0.63	1.02			0.11	1.05–1.3
Zr	4	17.2	8.9	0.64	1.65			0.12	1.05–1.3
Ti	4	22.8	9.1	0.54	1.68			0.10	0.9–2.3
Fe	2	17	15	0.65	2.8	0.14	0.24	0.12	
Sb	5	16.5	/	/	/	0.036	0.055	/	
Mn	2	15.8	-9.8	0.69	1.81			0.12	
Sn	4	14.8	-1	0.72	0.18	0.15	0.23	0.13	
Bi	5	14.1	/	/	/	0.016	0.023	/	
Pd	2	13.6	-10.7	0.76	1.98			0.14	0.95 – 4.4
Pb	4	13.2	-1.05	0.78	0.19	0.1	0.14	0.14	
Zn	2	13.2	2.4	0.78	0.44	0.34	0.49	0.14	
In	3	11.5	1.68	0.85	0.31	0.25	0.38	0.15	
Tl	3	10.5	0.3	0.90	0.05	0.15	0.22	0.17	
Cd	2	9.27	2.55	0.98	0.47		0.56	0.18	
Mg	2	8.61	-1.46	1.03	0.27	0.74	1.1	0.19	
Cu	1	8.47	1.83	1.04	0.33	1.9	2.7	0.19	2.2–2.7
Nb	1	5.56	-0.44	0.66	0.08	0.33	0.42	0.12	
Ca	2	4.61	10.3	1.56	1.91	1.5	4.61	0.29	
Sr	2	3.55	1.1	1.86	0.2		0.44	0.35	
Ba	2	3.06	12.1	2.05	2.2		0.19	0.38	
Na	1	2.65	-6.3	2.26	1.16		3.2	0.41	
K	1	1.4	-13.7	3.46	2.54		4.1	0.64	
Rb	1	1.15	-10	3.94	1.58		2.8	0.73	

Table 2

Calculated carrier relaxation time of different metals at room temperature and compared the result with the available experimental ones based on the Drude model (τ_{Drude}) and another study ($\tau_{literature}$). Z is the Number of valency electrons, τ calculated using S_{exp} (experimental values of Seebeck coefficient), τ_M calculated using S_{Mott} (Mott's formula of Seebeck coefficient).

Metals	$S_{exp}(\mu V/K)(T = 300 K)$ [23]	$\tau_{Drude} 10^{-14}s$ (T = 273K)[24]	$\beta(J/K)$	$a = \frac{\beta}{k_B}$	$A = a^{-1}$
Zn	2.4	0.49	1.37954×10^{-23}	0.9992	1.0008
In	1.68	0.38	1.24522×10^{-23}	0.90191	1.10876
Rb	-10	2.8	1.00592×10^{-23}	0.72858	1.37253
Pb	-1.05	0.14	2.11243×10^{-23}	1.53003	0.65358
Cd	2.55	0.56	1.28255×10^{-23}	0.92894	1.07649

Table 3

Calculated carrier relaxation time of different semiconductors at different temperatures and compared with other studies.

Materials	$n(10^{19}cm^{-3})$ 300 K)	T(K)	S($\mu V/K$)	$\tau(10^{-14}s)$	$\tau_{literature}(10^{-14}s)$
Bi_2Te_3	1.88	300	-140 [26]	2.59	2.3 [3]
		500	-157 [27]	~1.75	2.0 [34]
$LiZnSb$	40–70	335	48 [28]	~0.8	1.0 [35]
		300	250 [29]	4.6	3.2 [29]
Mg_2Si	1–10	900	295 [29]	1.8	1.2 [29]
		300	120 [30]	2.2	/
$CaZn_2Sb_2$	3.1	600	149 [30]	1.4	/
		300	120 [31]	2.2	/
$CoSb_3$	0.5	300	51 [32]	0.76	0.85 [32]
		300	55 [33]	1	1.8 [33]
$Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$	170	600	100 [33]	0.9	0.75 [33]

$Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ are also listed in Table 3. For the thermoelectric material Mg_2Si and the Half Heusler alloy $NbFeTe$, the corresponding transport coefficients are extracted from ab initio calculations [29,33]. At room temperature, the calculated carrier relaxation values of the semiconductors based on Eq. (38) are in the order of $1 \times 10^{-14}s$, and they do not deviate significantly from this range even at higher temperatures, which is within the relaxation time scales of semiconductors [36]. According to Table 3, the obtained results of $\tau(T)$ obviously show great agreement with other studies.

We report the carrier relaxation time of the antiperovskite polycrystalline samples Ca_3SnO and Ca_3PbO . The experimental study [9,37] shows $S = 94 \mu V/K$ and $\rho = 7.3 m\Omega cm$ at 290 K with carrier concentration $n = 1.43 \times 10^{19} cm^{-3}$ estimated from the Hall coefficients at 20 K for Ca_3SnO and shows $S = 22 \mu V/K$, $\rho = 2.5 m\Omega cm$ with $n = 3.3 \times 10^{20} cm^{-3}$ at 290 K for Ca_3PbO . We used the Mott formula (Eq. (23)) to calculate the effective masses of Ca_3SnO and Ca_3PbO which is $m^* = 0.3m$ and $m^* = 0.6m$ respectively, under the assumption of a parabolic band and energy independent scattering [38,39].

The obtained values of m^* is comparable to those of narrow band gap semiconductors with $n = 10^{19} cm^{-3} - 10^{20} cm^{-3}$ ($m^* = 0.2m$ for n-type Bi_2Te_3) [40], $m^* = (0.5 \pm 0.2)m$ for p-type $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$. [30]. We checked the concordance between the calculated values of τ_{Drude} and our calculated τ . From these calculations at $T = 290 K$, $\tau_{Drude} = 1.01 \times$

10^{-14} s and the calculated τ with our formula $= 1.8 \times 10^{-14}$ s are obtained for Ca_3SnO . For Ca_3PbO $\tau_{Drude} = 2.58 \times 10^{-15}$ s and our $\tau = 4.22 \times 10^{-15}$ s.

For metals and some heavily doped semi-conductors, the expression of the relaxation time given in Eq. (36) can be written in terms of the Wiedemann-Franz relation as follows:

$$\frac{K_e}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 2,44.10^{-8} \text{ W}\Omega.\text{K}^{-2} \quad (39)$$

$$\frac{\sigma T}{K_e} \frac{\pi^2}{3e} = \left(\frac{e}{k_B} \right)^2 \quad (40)$$

In the case of $A = 1$, and by substituting Eq. (40) into Eq. (37), one obtains.

$$\tau = \frac{eSh}{K_B^2 T} = \frac{\sigma}{K_e} \frac{\pi^2 Sh}{3e} \quad (41)$$

By assuming the τ obtained from Eq. (36) is equal to that τ of Drude (τ_{Drude}), the expression of the electrical conductivity σ obtained from Eq. (41) is approximately equal to that σ of Drude model:

$$\sigma = \frac{ne^2}{m^* \tau} = \frac{3e}{\pi^2} \frac{k_e}{Sh} \tau \quad (42)$$

From the expression (42), the term of charge carrier concentration n can be deduced, as shown in the following equation:

$$n = \frac{m^*}{e} \frac{3}{\pi^2} \frac{k_e}{Sh} \quad (43)$$

Based on Eq. (43), which depends on the Drude free electron model and the approximate value that we determined for τ , we calculated the carrier concentration of several metals, as shown in Table 4. The values of thermal conductivity which we fixed come from the experimental results. We used K instead of k_e to determine the conduction electron densities because the electrons, especially in the high temperature range, mainly affect the thermal conductivity of a metal. From Table 4, it can be seen that there is a high agreement between the results obtained for the metal carrier concentration and the theoretical data.

As we mentioned earlier, in ab initio studies, the carrier relaxation time can be determined by fitting one value to one value of the experimental electrical conductivity at room temperature and at a specific carrier concentration [2–9]. However, in many cases, the constant relaxation time is very different from the experimental results that were found when the temperature was raised. For instance, the relaxation time τ of $PbTe$ varies greatly with temperature. In this case, treating τ as a constant at all temperatures leads to incorrect results [44,45]. To deal with this problem, it's possible to implement energy and temperature

Table 4
The calculated carrier concentration of different metals at room temperature.

Elements	$S_{exp}(\mu V/K)(T = 300 \text{ K})$ [23]	$K(\text{W/m.K})$ [41,42]	$n(10^{22}\text{cm}^{-3})$	Theoretical electron density $n(10^{22}\text{cm}^{-3})$
W	0.9	174	50	38 [24]
Be	1.7	194	29.7	24.7 [24]
Al	-1.66	238	37	18 [24]
Sn	-1	67	17.4	14.8 [24]
Pb	-1.05	35	8.69	13.2 [24]
Zn	2.4	120	13	13.2 [24]
In	1.68	150	23.2	11.5 [24]
Cd	2.55	96	9.8	9.27 [24]
Mg	-1.46	155	27	8.6 [24]
Cu	1.83	397	74.9	8.47 [24] 27 [43]
Ca	10.3	200	5.06	4.61 [24]
K	-13.7	100	1.9	1.4 [24]
Na	-6.3	140	5.8	2.65 [24]
Rb	-10	58	1.51	1.15 [24]
Sr	1.1	35	8.29	3.55 [24]

dependent relaxation time τ to calculate the electrical conductivity σ or electronic thermal conductivity k_e with better precision than considering it constant at all temperatures. First, we calculate all the transport coefficients (σ/τ or k_e/τ , S) by assuming an energy-independent constant relaxation time to facilitate the computation, using the BoltzTraP code [10] as an example. Then, we will use our approximate expression for τ to calculate σ and k_e . We tested the relaxation time equation (38) on the following semiconductors and then compared our results to other works, as shown in Table 5. All transport coefficient data for semiconductors ($LiZnSb$, Bi_2Te_3 and $CoSb_3$) is included in the BoltzTraP code [10]. We have selected a combination of charge carrier concentration and Seebeck coefficient that is close to the experimental results. Similarly, we also calculated the thermoelectric coefficients of the Zintl compound $CaZn_2Sb_2$ at optimized chemical potential, which is approximately equal to the thermopowe S and carrier concentration of previous experiments as shown in Table 5. It is noticeable that the obtained values of σ in the temperature range $300 \text{ K} - 900 \text{ K}$ are in good agreement with the reported studies. We trace the calculated relaxation time of (Bi_2Te_3 , $LiZnSb$ and $CoSb_3$) versus the temperature, which varies from 150 K to 800 K (see Fig. 1). The carrier relaxation time decreases exponentially with the temperature increase for all compounds, and that is clearly shown in Fig. 2. The exponential decay of τ is consistent with the theoretical models and also with semi-empirical studies [3,29,32,33].

For $LiZnSb$ compound, the temperature dependence of τ and the electrical conductivity σ is shown in Fig. 2. As a function of temperature T , the values of τ and σ exhibit similar behavior and follow an exponentially decreasing trend.

The comparison between the obtained values of electrical conductivity and the experimental ones shows a great convergence between them, especially at the temperature of 350 K . The same observation is almost for the other compounds and the results are presented in Table 5. We calculated the electrical resistivity values of $LiZnSb$ using our formula of $\tau(T)$, which varies as a function of temperature, then we recalculated them but using a constant value of τ ($\tau = 1 \times 10^{-14}$ s) obtained by fitting the experimental resistivity [28,35]. Finally, we compared the results with the experimental ones, which are presented in Fig. 3. As illustrated in Fig. 3. It's clearly shown that the electrical resistivity of $LiZnSb$ sample increases with increasing temperature T , with a similar behavior, the electrical resistivity that is achieved with our formula of $\tau(T)$ increases with temperature and exhibits the features of degenerate semiconductor behavior [27]. On the contrary, the values of electrical resistivity that were calculated using a constant value of τ decreases with increasing temperature, which is in disagreement with the experimental results. $T = 500 \text{ K}$ calculated electrical resistivity ρ is lower than the experimental value with 18%. The main reason is the calculated transport coefficients (σ/τ and S) are performed within the rigid band approximation (RBA), which supposes that the variation of temperature, or in the carrier concentration, will not change the band structure [47]. Therefore, the calculated Seebeck coefficient ($S = 71 \mu V/K$ at $T = 500 \text{ K}$) is more than 24% higher than the experimental value ($S_{exp} = 57 \mu V/K$ at $T = 500 \text{ K}$). If we use the experimental value of the Seebeck coefficient in the calculation of τ at $T = 500 \text{ K}$ we will find $\tau_{exp} = 0.63 \times 10^{-14} \text{ s}$ ($\tau_{exp} = 0.1q S_{exp} h/K_B^2 T$), and by multiply the value of τ_{exp} by σ/τ ($\sigma/\tau = 2.97 \times 10^{19} (\Omega.m.s)^{-1}$) we will find $\sigma = 1.87 \times 10^5 (\Omega.m)^{-1}$ and $\rho = 0.53 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ which is in good agreement with the experimental value ($\rho_{exp} = 0.50 \text{ m}\Omega \text{ cm}$) as shown in Fig. 3. However, although the calculated Seebeck coefficient is slightly higher than the experimental one, the results obtained for the resistivity are still better than those obtained by using a constant value of τ as shown in Fig. 3.

5. Conclusion

An empirical formula has been developed to estimate the carrier

Table 5

Calculated σ/τ of different semiconductors using BoltZtrap code and estimated σ by using our formula of $\tau(T)$. The obtained values of electrical conductivities σ were compared with the experimental results σ_{exp} .

Materials	T(K)	$S_{exp}(\mu V/K)$	$S(\mu V/K)$	$\sigma/\tau (\Omega.m.s)^{-1}$	$\tau (10^{-14}s)$	$\sigma(10^5/\Omega.m)$	$\sigma_{exp}10^5(\Omega.m)^{-1}$
Bi_2Te_3	400	-147 [27]	-147	9.16×10^{18}	2.05	1.87	1.0 [27]
	500	-157 [27]	-156	1.04×10^{19}	1.74	1.81	0.72 [27]
$LiZnSb$	350	48 [28]	53	2.88×10^{19}	0.86	2.46	2.5 [28]
	500	57 [28]	71	2.97×10^{19}	~0.8	2.35	1.99 [28]
$CaZn_2Sb_2$	300	118 [46]120 [30]	120	4.98×10^{18}	2.2	1.11	0.8 [4630]0.4
	600	164 [46]185 [30]	149	7.70×10^{18}	1.4	1.0	0.6 [4630]0.25
$CoSb_3$	300	120 [31]	~120	7.74×10^{17}	2.2	0.17	0.25 [31]

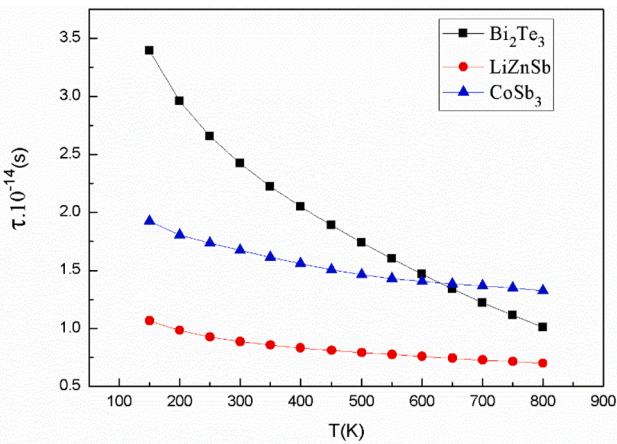


Fig. 1. Temperature dependence of calculated carrier relaxation times for (Bi_2Te_3 , $LiZnSb$ and $CoSb_3$).

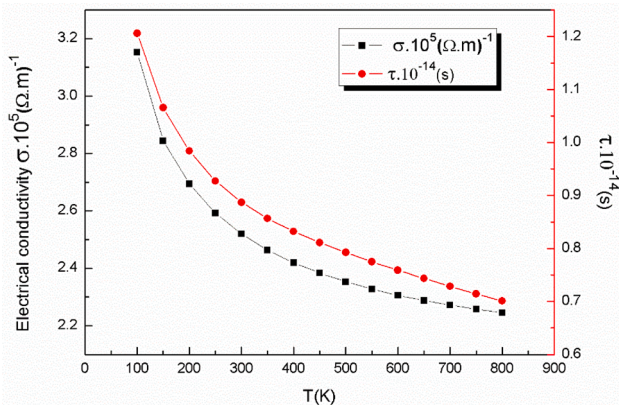


Fig. 2. Variations in the electrical conductivity and carrier relaxation time with temperature for the $LiZnSb$ compound.

relaxation time $\tau(T)$ from the measurement of the Seebeck coefficient at different temperatures. The rate of return to equilibrium τ is mainly studied in order to understand the behaviour of the electrical conductivity and the electronic thermal conductivity of material with temperature. The method can be applied for metals and semiconductors and provides results in agreement with the experimental ones, especially in poor metals and heavily doped semiconductors at low temperatures (especially room temperature). In the case of metals, the value of charge carrier concentration can be written in terms of the Seebeck coefficient and the electronic thermal conductivity by a combination of Wiedemann-Franz law, Drude model and our relation of τ . In BoltzTrap code, we can roughly estimate σ or k_e via multiplying the ratio (σ/τ or k_e/τ) by our formula of $\tau(T)$, which depends on the temperature T and the energy through the Seebeck coefficient values. The formula has

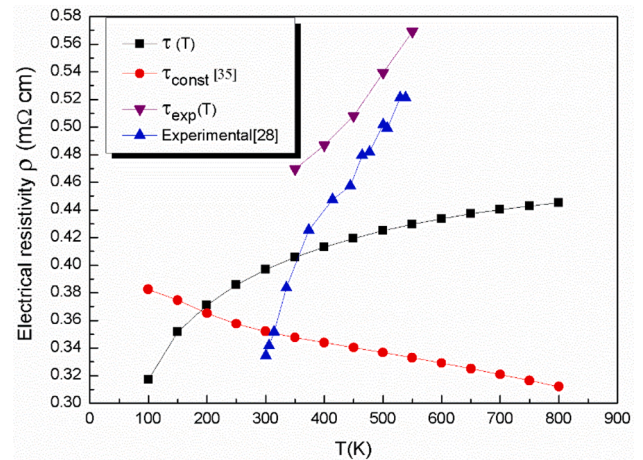


Fig. 3. Calculated electrical resistivity of $LiZnSb$ using our formula of $\tau(T)$ (black line), using a constant value of τ ($\tau_{const} = 1 \times 10^{-14}s$) [28,35] (red line), using τ_{exp} ($\tau_{exp} = 0.1qS_{exp}h/K_B^2T$) (Purple line) and compared with the experimental data (blue line). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

been tested on several types of semiconductors (Clathrate, Half Heusler Alloy, Zintl phases, etc.) and the obtained values are in good agreement with the experimental results, in particularly at room temperature.

Declaration of Competing Interest

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

Acknowledgments

The authors would like to thank the general directorate for scientific research and technological development for their financial support during the realization of this work.

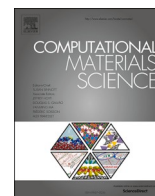
Data availability statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

References

- [1] B.-L. Huang, M. Kaviani, *Phys. Rev. B* 77 (2008), 125209.
- [2] M. Chen, *First-principles modeling of thermoelectric materials*, Citeseer (2012) 29.
- [3] J. Zhang, H. Liu, L. Cheng, J. Wei, J. Shi, X. Tang, C. Uher, *J. Appl. Phys.* 116 (2014), 023706.
- [4] T. Thonhauser, T. Scheidemantel, J. Sofo, J. Badding, G. Mahan, *Phys. Rev. B* 68 (2003), 085201.
- [5] T. Thonhauser, T. Scheidemantel, J. Sofo, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 588–590.
- [6] S. Lee, P. von Allmen, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006), 022107.

- [7] D. Wang, L. Tang, M. Long, Z. Shuai, *J. Chem. Phys.* 131 (2009), 224704.
- [8] M. Markov, X. Hu, H.-C. Liu, N. Liu, S.J. Poon, K. Esfarjani, M. Zebarjadi, *Sci. Rep.* 8 (2018) 1–10.
- [9] M. Ochi, K. Kuroki, *Phys. Rev. Appl.* 12 (2019), 034009.
- [10] G. K. Madsen and D. J. Singh, *Computer Physics Communications* 2006, 175, 67–71.
- [11] A. Cantarero and F. X. Álvarez in *Thermoelectric effects: Semiclassical and quantum approaches from the boltzmann transport equation*, Vol. Springer, 2014, pp. 1–39.
- [12] A. Crépieux, *Introduction à la physique de la matière condensée : propriétés électroniques*, Dunod (2019) 140.
- [13] P.L. Bhatnagar, E.P. Gross, M. Krook, *Phys. Rev.* 94 (1954) 511.
- [14] T. Scheidemantel, C. Ambrosch-Draxl, T. Thonhauser, J. Badding, J.O. Sofo, *Phys. Rev. B* 68 (2003), 125210.
- [15] Z. Tian, S. Lee, G. Chen, *Annual rev. of heat transfer* (2014) 17.
- [16] D. Parker, D.J. Singh, *Phys. Rev. B* 82 (2010), 035204.
- [17] <http://homepages.wmich.edu/~leehs/ME695/Chapter%2012.pdf>.
- [18] M.S. Lundstrom, C. Jeong, *Near-equilibrium transport: fundamentals and applications*, World Scientific Publishing Company (2012) p.
- [19] M. Blake, *Phys. Rev. Lett.* 117 (2016), 091601.
- [20] C. Bracher, M. Kleber and T. Kramer in *New Mathematical Tools for Quantum Technology*, Vol. Chapman and Hall/CRC, 2007, pp. 133–166.
- [21] A. Lucas, *Phys. Rev. Lett.* 122 (2019), 216601.
- [22] M. Ozawa, *Curr. Sci.* (2015) 2006–2016.
- [23] G. A. Slack and D. Rowe in *CRC handbook of thermoelectrics*, Vol. CRC press Boca Raton, FL, 1995.
- [24] N. Ashcroft and W. N. D. Mermin, “*Solid State Physics*,” Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976, pp. 11.
- [25] V. Kruglyak, R. Hicken, M. Ali, B. Hickey, A. Pym, B. Tanner, *Phys. Rev. B* 71 (2005), 233104.
- [26] G.S. Hegde, A. Prabhu, A. Rao, M. Chattopadhyay, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 127 (2021), 105645.
- [27] J. Yang, F. Wu, Z. Zhu, L. Yao, H. Song, X. Hu, *J. Alloy. Compd.* 619 (2015) 401–405.
- [28] E.S. Toberer, A.F. May, C.J. Scanlon, G.J. Snyder, *J. Appl. Phys.* 105 (2009), 063701.
- [29] T. Fan, C. Xie, S. Wang, A.R. Oganov, L. Cheng, *RSC Adv.* 8 (2018) 17168–17175.
- [30] F. Gascoin, S. Ottensmann, D. Stark, S.M. Haïle, G.J. Snyder, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 1860–1864.
- [31] J. Sharp, E. Jones, R. Williams, P. Martin, B. Sales, *J. Appl. Phys.* 78 (1995) 1013–1018.
- [32] R.L. González-Romero, A. Antonelli, *PCCP* 19 (2017) 3010–3018.
- [33] G. AlGhamdi, A. Saini, A. AlShaikhi, R. Kumar, *J. Supercond. Novel Magn.* 35 (2022) 1–10.
- [34] G.K. Madsen, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 12140–12146.
- [35] U. Chopra, M. Zeeshan, S. Pandey, R. Dhawan, H.K. Singh, J. van den Brink, H. C. Kandpal, *J. Phys.: Condens. Matter.* 31 (2019), 505504.
- [36] C. Bracher, M. Kleber, T. Kramer, *Mathematics of Quantum Computation and Quantum Technol.* (2007) 115.
- [37] Y. Okamoto, A. Sakamaki, K. Takenaka, *J. Appl. Phys.* 119 (2016), 205106.
- [38] M. Cutler, J. Leavy, R. Fitzpatrick, *Phys. Rev.* 133 (1964) A1143.
- [39] T.A. Wubieni, P.-C. Wei, C.-C. Yeh, S.-Y. Chen, Y.-Y. Chen, *J. Electron. Mater.* 45 (2016) 1942–1946.
- [40] G.D. Mahan, *Solid state physics* (academic press, New York, USA 51 (1997) 81–157.
- [41] E.A. Brandes, G. Brook, *Smithells metals reference book*, Elsevier, 2013.
- [42] <https://periodictable.com/>.
- [43] S. Surma, J. Brona, A. Ciszewski, *Mater. Sci.-Poland* 33 (2015) 430–444.
- [44] G. Thunis, G.-M. Rignanese and G. Hautier, master theses Université Catholique de Louvain Louvain-la-Neuve, Belgium, 2016 (<http://hdl.handle.net/2078.1/thesis:8110>).
- [45] S. Ahmad, S. Mahanti, *Phys. Rev. B* 81 (2010), 165203.
- [46] J. Shuai, Y. Wang, Z. Liu, H.S. Kim, J. Mao, J. Sui, Z. Ren, *Nano Energy* 25 (2016) 136–144.
- [47] G.K. Madsen, J. Carrete, M.J. Verstraete, *Comput. Phys. Commun.* 231 (2018) 140–145.



Corrigendum

Corrigendum to “A simple formula for calculating the carrier relaxation time” [Comput. Mater. Sci. 213 (2022) 111678]



I. Mili, H. Latelli, Z. Charifi*, H. Baaziz, T. Ghellab

Department of Physics, Faculty of Science, University of M'sila, 28000 M'sila, Algeria
 Laboratory of Physics and Chemistry of Materials, University of M'sila, Algeria

Comparing with the Heisenberg uncertainty principle, $\Delta p \Delta x \sim \hbar$ we get the Planckian time scale [19,20]:

$$\tau \sim \hbar/k_B T \quad (28)$$

Other approximations set $\tau \gtrsim \hbar/k_B T$ derived from the relation of Heisenberg-Kennard uncertainty $\Delta p \Delta x \geq \hbar$ [21].

Based on the Heisenberg's original derivation of the uncertainty principle $\Delta p \Delta x \sim \hbar$ [22]:

$$\tau \sim \frac{\hbar}{k_B T} \quad (29)$$

$$\frac{\hbar}{\tau} \sim k_B T \quad (30)$$

We found that τ is proportional to the Seebeck coefficient and the temperature according to the following relations:

$$\frac{1}{\tau} \propto \frac{T}{S} \quad (31)$$

From Eq. (30) ($\frac{\hbar}{\tau} \sim k_B T$) and relation (31), we can consider:

$$\frac{\hbar}{\tau} \propto \frac{k_B T}{S} \quad (32)$$

$$\frac{\hbar}{\tau} \sim k_B T \frac{\beta}{qS} \quad (33)$$

where q is the charge carrier (electron or hole), β is a term of energy its unit is (J/K).

$$\beta \sim \frac{qSh}{k_B T \tau} \quad (34)$$

To find the values which β will take, we fix values for τ that have been determined using Drude's law (τ_{Drude}), then we can deduce the values of β as shown in Table 1. observing the values listed in Table 1, we can deduce that $\beta = a.k_B = A^{-1}k_B$.

Replace the expression for β in Eq. (33) with:

$$\frac{\hbar}{\tau} \sim \frac{k_B T . a . k_B}{qS} \quad (35)$$

$$\tau = A \frac{qSh}{k_B^2 T} \quad (36)$$

where A is a dimensionless factor. A takes two values according to the nature of the material. For metals (when the carrier concentration is around $n \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3} - 10^{23} \text{ cm}^{-3}$) $A = 1$ then τ is written as:

$$\tau \sim \frac{qSh}{k_B^2 T} \quad (37)$$

In the case of semiconductors, especially heavily doped semiconductors ($n \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$), $A = 0.1$ and the relaxation time formula can be written as follows:

$$\tau \sim 0.1 \frac{qSh}{k_B^2 T} \quad (38)$$

We have tested the Eq. (36) for several metals and semiconductors. In Table 2, all values of experimental thermopower S_{exp} of metals are measured at room temperature, and through them, the τ value of each metal was calculated and compared to the τ_{Drude} value deduced from the available experimental results by fitting the electrical resistivity and applying the Drude law of conductivity ($\tau_{Drude} = m\sigma/ne^2$). Due to a lack of data at room temperature, we compared the majority of the results at $T = 273 \text{ K}$ and 373 K . The calculated values of the Seebeck coefficient using Mott's formula (S_{Mott}) show lower values than the experimental ones, such as *Ni* and *Fe* (see Table 2). Nevertheless, the relaxation time calculated for iron as a function of S_{Mott} was very close to τ_{Drude} at 273 K . The elements that belong to the group of post-transition metals (poor metals), such as *Pb*, *Zn*, *In*, *Sn*, *Cd*, etc., they have relaxation times values extremely close to those of Drude (τ_{Drude}).

The calculated carrier relaxation times of various semiconductors at different temperatures are summarized in Table 3. The experimental data for the Seebeck coefficients of Bismuth Telluride Bi_2Te_3 , the two Zintl compounds (*LiZnSb* and *CaZn_2Sb_2*), *CoSb_3* and Clathrate

DOI of original article: <https://doi.org/10.1016/j.commsci.2022.111678>.

* Corresponding author.

E-mail addresses: charifzoulikha@gmail.com, zoulikha.charifi@univ-msila.dz (Z. Charifi).

Table 1

The calculated values of β factor for some metals. Here, S_{exp} is an experimental value of Seebeck coefficient, τ_{Drude} is the carrier relaxation time based on Drude model.

Metals	S_{exp} ($\mu\text{V}/\text{K}$) ($T = 300\text{ K}$) [23]	τ_{Drude} (10^{-14} s) ($T = 273\text{ K}$) [24]	β (J/K)	$a = \frac{\beta}{k_B}$	$A = a^{-1}$
Zn	2.4	0.49	1.37954×10^{-23}	0.9992	1.0008
In	1.68	0.38	1.24522×10^{-23}	0.90191	1.10876
Rb	-10	2.8	1.00592×10^{-23}	0.72858	1.37253
Pb	-1.05	0.14	2.11243×10^{-23}	1.53003	0.65358
Cd	2.55	0.56	1.28255×10^{-23}	0.92894	1.07649

Table 2

Calculated carrier relaxation time of different metals at room temperature and compared the result with the available experimental ones based on the Drude model (τ_{Drude}) and another study ($\tau_{literature}$). Z is the Number of valency electrons, τ calculated using S_{exp} (experimental values of Seebeck coefficient), τ_M calculated using S_{Mott} (Mott's formula of Seebeck coefficient).

Elements	Z	Theoretical electron density n (10^{22} cm^{-3}) [24]	S_{exp} ($\mu\text{V}/\text{K}$) ($T = 300\text{ K}$) [23]	$ S_{Mott} $ ($\mu\text{V}/\text{K}$) ($T = 300\text{ K}$)	τ (10^{-14} s) ($T = 300\text{ K}$)	τ_{Drude} (10^{-14} s) ($T = 373\text{ K}$) [24]	τ_{Drude} (10^{-14} s) ($T = 273\text{ K}$) [24]	τ_M (10^{-14}) ($T = 273\text{ K}$)	$\tau_{literature}$ (10^{-14} s) [25]
W	6	38	0.9	0.38	0.16			0.07	
Be	2	24.7	1.7	0.51	0.31	0.27	0.51	0.1	
Ni	2	18.2	-19.5	0.62	3.6				2.4-2.65
Al	3	18.1	-1.66	0.63	0.31	0.55	0.8	0.11	
Hf	4	17.9	5.5	0.63	1.02			0.11	1.05-1.3
Zr	4	17.2	8.9	0.64	1.65			0.12	1.05-1.3
Ti	4	22.8	9.1	0.54	1.68			0.10	0.9-2.3
Fe	2	17	15	0.65	2.8	0.14	0.24	0.12	
Sb	5	16.5	/	/	/	0.036	0.055	/	
Mn	2	15.8	-9.8	0.69	1.81			0.12	
Sn	4	14.8	-1	0.72	0.18	0.15	0.23	0.13	
Bi	5	14.1	/	/	/	0.016	0.023	/	
Pd	2	13.6	-10.7	0.76	1.98			0.14	0.95-4.4
Pb	4	13.2	-1.05	0.78	0.19	0.1	0.14	0.14	
Zn	2	13.2	2.4	0.78	0.44	0.34	0.49	0.14	
In	3	11.5	1.68	0.85	0.31	0.25	0.38	0.15	
Tl	3	10.5	0.3	0.90	0.05	0.15	0.22	0.17	
Cd	2	9.27	2.55	0.98	0.47		0.56	0.18	
Mg	2	8.61	-1.46	1.03	0.27	0.74	1.1	0.19	
Cu	1	8.47	1.83	1.04	0.33	1.9	2.7	0.19	2.2-2.7
Nb	1	5.56	-0.44	0.66	0.08	0.33	0.42	0.12	
Ca	2	4.61	10.3	1.56	1.91	1.5	4.61	0.29	
Sr	2	3.55	1.1	1.86	0.2		0.44	0.35	
Ba	2	3.06	12.1	2.05	2.2		0.19	0.38	
Na	1	2.65	-6.3	2.26	1.16		3.2	0.41	
K	1	1.4	-13.7	3.46	2.54		4.1	0.64	
Rb	1	1.15	-10	3.94	1.58		2.8	0.73	

$Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ are also listed in Table 3. For the thermoelectric material Mg_2Si and the Half Heusler alloy $NbFeTe$, the corresponding transport coefficients are extracted from ab initio calculations [29,33]. At room temperature, the calculated carrier relaxation values of the semi-conductors based on Eq. (38) are in the order of $1 \times 10^{-14}\text{ s}$, and they do not deviate significantly from this range even at higher temperatures, which is within the relaxation time scales of semiconductors [36]. According to Table 3, the obtained results of $\tau(T)$ obviously show great agreement with other studies.

We report the carrier relaxation time of the antiperovskite polycrystalline samples Ca_3SnO and Ca_3PbO . The experimental study [9,37] shows $S = 94\text{ }\mu\text{V}/\text{K}$ and $\rho = 7.3\text{ m}\Omega\text{ cm}$ at 290 K with carrier concentration $n = 1.43 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ estimated from the Hall coefficients at 20 K for Ca_3SnO and shows $S = 22\text{ }\mu\text{V}/\text{K}$, $\rho = 2.5\text{ m}\Omega\text{ cm}$ with $n \sim 3.3 \times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ at 290 K for Ca_3PbO . We used the Mott formula (Eq. (23)) to calculate the effective masses of Ca_3SnO and Ca_3PbO which is $m^* \sim 0.3\text{ m}$ and $m^* \sim 0.6\text{ m}$ respectively, under the assumption of a parabolic band and energy independent scattering [38,39].

The obtained values of m^* is comparable to those of narrow band gap semiconductors with $n \sim 10^{19}\text{ cm}^{-3} - 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ ($m^* \sim 0.2\text{ m}$ for n-type Bi_2Te_3) [40], $m^* \sim (0.5 \pm 0.2)\text{ m}$ for p-type $Ca_{1-x}Yb_xZn_2Sb_2$ [30].

We checked the concordance between the calculated values of τ_{Drude} and our calculated τ . From these calculations at $T = 290\text{ K}$, $\tau_{Drude} = 1.01 \times 10^{-14}\text{ s}$ and the calculated τ with our formula $= 1.8 \times 10^{-14}\text{ s}$ are obtained for Ca_3SnO . For Ca_3PbO $\tau_{Drude} = 2.58 \times 10^{-15}\text{ s}$ and our $\tau = 4.22 \times 10^{-15}\text{ s}$.

For metals and some heavily doped semi-conductors, the expression of the relaxation time given in Eq. (36) can be written in terms of the Wiedemann-Franz relation as follows:

$$\frac{K_e}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \sim 2,44.10^{-8}\text{ W}\Omega\cdot\text{K}^{-2} \quad (39)$$

$$\frac{\sigma T}{K_e} \frac{\pi^2}{3e} = \left(\frac{e}{k_B} \right)^2 \quad (40)$$

In the case of $A = 1$, and by substituting Eq. (40) into Eq. (37), one obtains.

$$\tau = \frac{eSh}{K_B^2 T} = \frac{\sigma}{K_e} \frac{\pi^2 Sh}{3e} \quad (41)$$

By assuming the τ obtained from Eq. (36) is equal to that τ of Drude ($\tau \sim \tau_{Drude}$), the expression of the electrical conductivity σ obtained

from Eq. (41) is approximately equal to that σ of Drude model:

$$\sigma = \frac{ne^2}{m^*} \tau \sim \frac{3e}{\pi^2} \frac{k_e}{Sh} \tau \quad (42)$$

From the expression (42), the term of charge carrier concentration n can be deduced, as shown in the following equation:

$$n \sim \frac{m^*}{e} \frac{3}{\pi^2} \frac{k_e}{Sh} \quad (43)$$

The authors would like to apologise for any inconvenience caused.