



HAL
open science

Calcul des propriétés de transport de matériaux thermoélectriques

Laurent Chaput

► **To cite this version:**

Laurent Chaput. Calcul des propriétés de transport de matériaux thermoélectriques. Mécanique [physics.med-ph]. Institut National Polytechnique de Lorraine - INPL, 2006. Français. NNT : 2006INPL026N . tel-01752489v2

HAL Id: tel-01752489

<https://theses.hal.science/tel-01752489v2>

Submitted on 1 Dec 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

présentée à

L' INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'INPL

École Doctorale EMMA, spécialité Science et Ingénierie des Matériaux

Calcul des propriétés de transport de matériaux thermoélectriques

par

Laurent Chaput

soutenue le 16 juin 2006

Membres du jury:

Bernard Coqblin	Président
François Ducastelle	Rapporteur
Hugues Dreyssé	Rapporteur
Gilles Hug	Examineur
Pierre Pécheur	Directeur de thèse
Janusz Tobola	co-Directeur de thèse
Hubert Scherrer	Invité
David M. Rowe	Invité

À mes parents

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé sous la direction du Professeur Pierre Pécheur. Durant ces trois années ses précieux conseils m'ont permis de mener ce travail à terme. Plus encore, au cours de discussions nombreuses et passionnantes bien des domaines de la physique ont été abordés. Je tiens à le remercier vivement de ces échanges très enrichissants.

Janusz Tobola a accepté de co-diriger cette thèse. Bien que nos échanges aient été plus épisodiques, ils ont à chaque fois été intenses, efficaces, et toujours amicaux. Je lui adresse tous mes remerciements.

Je remercie bien sûr Hubert Scherrer de m'avoir accueilli dans l'équipe de thermoélectricité et d'avoir toujours soutenu ce travail, ainsi que Michel Piecuch qui m'a permis d'effectuer ce travail au Laboratoire de Physique des Matériaux.

Je tiens également à remercier Gilles Hug de participer à ce jury, et plus encore de notre collaboration sur les phases MAX.

David M. Rowe a également accepté de participer au jury de la thèse. Je l'en remercie très sincèrement.

J'exprime toute ma gratitude à François Ducastelle et Hugues Dreyssé qui ont accepté la tâche ingrate de rapporteur malgré leurs nombreuses autres activités.

Pour finir je souhaite remercier Bernard Coqblin de l'honneur qu'il me fait en présidant ce jury.

Bien sûr je n'oublie pas mes parents, Gérard, Adeline qui m'ont toujours soutenu, ainsi que *ceux du café du matin*, Marie-Odile Selme, qui a bien voulu partager son bureau, Silvain Weber, Christine Gagneré et Hamid M'Jahed.

TABLE DES MATIÈRES

Chapitre 1 : Le calcul de la structure électronique et l'équation de Boltzmann	6
1.1 La théorie de la fonctionnelle de la densité : une approche du problème à N corps	6
1.1.1 Position du problème	6
1.1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité	7
1.1.3 Les équations de Kohn et Sham	7
1.1.4 L'équation de Sham Schluter et la DFT	10
1.2 Le calcul de la structure électronique en pratique : La méthode LAPW	11
1.3 La méthode APW+lo	14
1.4 Équation de Boltzmann	16
1.4.1 Coefficients cinétiques	16
1.4.2 Approche du problème	18
1.4.3 Équation de Boltzmann	19
1.4.4 L'approximation du temps de relaxation	20
1.4.5 Solution de l'équation de Boltzmann sans champ magnétique	21
1.4.6 Quelques formes simples de temps de relaxation	22
1.4.7 Discussion	24
Chapitre 2 : Le calcul numérique des coefficients de Onsager	26
2.1 Définitions et notations	26
2.2 Intégration dans l'espace réciproque : la méthode des tétraèdres	27
2.3 Dérivation dans l'espace réciproque : une méthode de collocation spectrale .	30
2.3.1 Différentiation spectrale en dimension 1 : la fonction d'interpolation .	30

2.3.2	Différentiation spectrale en dimension 1 : la matrice de différentiation	34
2.3.3	Différentiation spectrale en dimension 3	35
Chapitre 3 :	Calcul du tenseur de Hall	39
3.1	Le libre parcours moyen et la fonction de transport magnétique	39
3.1.1	Le tenseur de Hall	41
Chapitre 4 :	Application à deux métaux simples : sodium et zinc	45
4.1	Le test du sodium : comparaison avec le modèle des électrons libres	45
4.2	Le zinc hcp	47
4.2.1	Pouvoir thermoélectrique du zinc	47
4.2.2	Calcul du tenseur de Hall	53
4.2.3	Discussion sur le temps de relaxation	55
Chapitre 5 :	Le pouvoir thermoélectrique des phases MAX	58
5.1	Le cas de Ti_3SiC_2	58
5.1.1	Cristallographie et structure électronique	58
5.1.2	Calcul du pouvoir thermoélectrique et discussion	61
5.2	Les autres phases MAX-312 : Ti_3GeC_2 et Ti_3AlC_2	68
5.2.1	Structure électronique	69
5.2.2	Pouvoir thermoélectrique	73
Chapitre 6 :	Matériaux Thermoélectriques	78
6.1	Les demi-Heusler de formule générale $\text{Ni}(\text{Ti,Zr,Hf})\text{Sn}$	78
6.1.1	Cristallographie et structure électronique	79
6.1.2	Calcul du pouvoir thermoélectrique	86
6.2	Les skutterudites CoSb_3	90
6.2.1	Structure électronique et approximation des bandes rigides	91
6.2.2	Calcul du coefficient Hall	96
6.2.3	Le facteur de Lorenz	98

6.2.4	Pouvoir thermoélectrique et résistivité	102
Chapitre 7 :	Approximation de l'échange exact	109
7.1	Approche de l'échange exact à partir du LDA+U	110
7.2	Approximation de l'échange exact	113
7.3	Implémentation et exemples de calculs	114
Bibliographie		127
Annexe A :	Méthode des tétraèdres	132
Annexe B :	Quelques résultats sur la convergence de la méthode de dif-	
	férentiation spectrale	134
B.1	Une méthode d'ordre infini	134
B.2	Première Inégalité	138
B.3	Deuxième Inégalité	139
Annexe C :	Détails de la procédure de calcul	140
C.1	Les fichiers de données	140
C.2	Définition des tétraèdres	142
C.3	Calcul de la fonction de transport	143

INTRODUCTION

En 1821 Thomas Johann Seebeck travaillait sur la relation entre chaleur et électricité. Il mit en contact deux fils de cuivre et de bismuth et montra qu'on observait un champ magnétique lorsque l'une des deux jonctions était chaude. Il venait de découvrir l'effet thermoélectrique, bien qu'il n'ait pas immédiatement reconnu qu'un courant électrique était généré par la différence de température des jonctions. Actuellement on énonce l'effet thermoélectrique ainsi : dans un matériaux, en l'absence de courant électrique, s'il existe un gradient de température $\vec{\nabla}T$, un champ électrique \vec{E} proportionnel à $\vec{\nabla}T$ est créé : $\vec{E} = S\vec{\nabla}T$. Le coefficient de proportionnalité est le coefficient Seebeck S .

Une dizaine d'années plus tard, en 1834, Jean Charles Peltier découvrit l'effet inverse. Lorsqu'un courant traverse la jonction de deux matériaux maintenus à température constante, de la chaleur est émise ou absorbée à cette jonction. Pour un matériau donné, en l'absence de gradient de température, on définit le coefficient Peltier comme la constante de proportionnalité entre les courants électriques et thermiques, \vec{j} et \vec{j}_Q : $\vec{j}_Q = \Pi\vec{j}$.

Ces deux effets reflètent évidemment le couplage des courants électriques et thermiques ; dans un matériau les particules qui transportent la charge électrique transportent également de la chaleur. Ce n'est qu'en 1851 que William Thomson, qui devint Lord Kelvin en 1892, réalisa la synthèse des phénomènes thermoélectriques à partir d'arguments thermodynamiques.

Si un courant électrique traverse un matériau dans lequel il existe un gradient de température des échanges de chaleur ont lieu avec l'extérieur. Une partie de la chaleur est dissipée irréversiblement par le matériau ; c'est l'effet Joule. En revanche il existe des échanges réversibles de chaleur dont l'amplitude est donnée par le produit du gradient de température avec le courant électrique. La constante de proportionnalité est le coefficient Thomson μ . En termes actuels

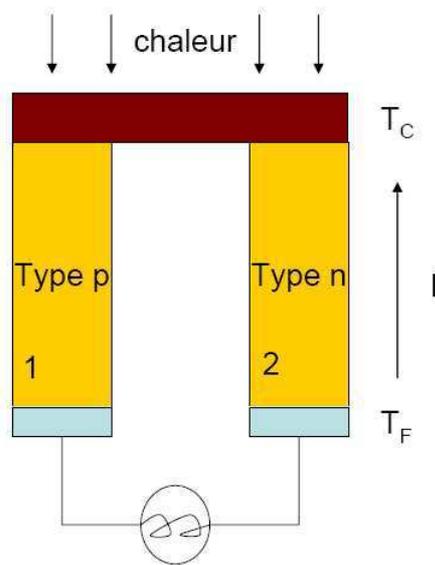


FIG. 1 – Générateur thermoélectrique

$$\frac{dQ}{dt} = \rho j^2 - \mu \vec{j} \cdot \vec{\nabla} T$$

En réalisant le bilan thermodynamique d'un circuit constitué de deux conducteurs différents, notés 1 et 2, et d'une capacité, Thomson parvint finalement à faire le lien entre les trois effets thermoélectriques discutés précédemment,

$$\begin{aligned} S_1 - S_2 &= \frac{\Pi_1 - \Pi_2}{T} \\ \mu_1 - \mu_2 &= T \frac{d(S_1 - S_2)}{dT} \end{aligned}$$

Ces relations ont été établies sur des bases rigoureuses seulement à la suite des travaux de Lars Onsager sur la régression des fluctuations.

Dès les premières années suivant la découverte de Seebeck les physiciens comprirent que le lien entre chaleur et électricité pouvait être utilisé pour mesurer précisément des différences de températures (thermocouples), mais également pour produire de l'électricité. Par exemple Ohm utilisa une thermopile pour établir la relation qui porte son nom.

Aujourd'hui la génération d'électricité s'effectue à partir de dispositifs dont le fonctionnement est représenté sur la figure 1. Le rendement r de ces générateurs dépend bien sûr des matériaux utilisés dans les zones 1 et 2. À partir d'un bilan thermodynamique, on peut montrer que r est maximum quand

$$\frac{(S_1 - S_2)^2}{\left[\left(\frac{\kappa_1}{\sigma_1}\right)^{1/2} + \left(\frac{\kappa_2}{\sigma_2}\right)^{1/2}\right]^2} \quad (1)$$

est maximum. κ_1 est la conductivité thermique du matériau dans la région 1, σ_1 sa conductivité et S_1 son coefficient Seebeck. Le rendement d'un générateur est donc déterminé pour un *couple* de matériaux. Cependant, pour caractériser l'efficacité d'un matériaux dans un générateur on définit sa figure de mérite Z ,

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} \quad (2)$$

Une approche pragmatique pour maximiser (1) consiste à chercher un couple de matériaux où chacun d'eux a un fort Z , mais des pouvoirs thermoélectriques de signes opposés.

Lorsque l'on regarde Z comme une fonction du nombre de porteurs de charges, on voit que ce sont les semiconducteurs qui permettent d'obtenir les plus fortes valeurs. De plus il est facile d'obtenir des signes différents pour le coefficient Seebeck des matériaux 1 et 2 car en général S est positif pour les semiconducteurs de type p et négatif pour ceux de type n .

Ces dispositifs ont conduit à diverses applications. Par exemples les modules thermoélectriques permettent de refroidir les circuits électroniques et les RTG (Radioisotope Thermoelectric Generator) sont utilisés comme source d'électricité dans les environnements hostiles. Plus simplement des dispositifs thermoélectriques sont utilisés pour tirer avantage des énergies perdues dans les process industriels. Cependant, pour envisager des applications quotidiennes les dispositifs thermoélectriques doivent atteindre de meilleurs rendements. Pour y parvenir deux solutions sont possibles. L'une est de modifier la géométrie des dispositifs, l'autre est de chercher des matériaux avec de meilleures valeurs de Z . C'est dans cette ligne que s'inscrit ce travail.

L'équation 2 peut se réécrire

$$ZT = \frac{S^2}{L} \frac{\kappa_e}{\kappa_e + \kappa_L} \equiv k \frac{S^2}{L} \quad (3)$$

car $\kappa = \kappa_e + \kappa_L$. κ_L est la conductivité thermique de réseau et κ_e la conductivité thermique électronique qui peut s'exprimer à partir du facteur de Lorenz $L = \frac{\kappa_e}{T\sigma}$.

Écrit de cette façon il est clair que le facteur de mérite est donné par le rapport S^2/L modulé par la fraction électronique, k , de la conductivité thermique totale. Plus la conductivité thermique de réseau est faible, plus k est proche de 1. C'est dans les semiconducteurs possédant une structure cristallographique compliquée que cette condition est la mieux réalisée comme le suggère le concept de Phonon Glass-Electron Crystal introduit par Slack [59]. Les bons matériaux thermoélectriques sont donc des semiconducteurs à grande maille ayant un rapport S^2/L élevé.

On peut alors envisager la stratégie suivante pour chercher de nouveaux matériaux thermoélectriques. Sur des considérations uniquement cristallographiques on sélectionne des matériaux où la conductivité thermique de réseau est supposée faible. Puis parmi ces matériaux on ne mesure que ceux pour lesquels le rapport S^2/L est grand. Évidemment cela suppose que l'on puisse évaluer approximativement ce rapport.

Dans ce travail nous montrons que cela est possible à partir de calculs de structure électronique et d'hypothèses extrêmement simples. Nous obtenons des résultats au moins semi-quantitatifs avec une procédure dont le coût de calcul est faible. La recherche de matériaux thermoélectriques à partir d'une approche *theoretical design* est donc envisageable. Évidemment ces calculs permettent également de mieux comprendre les résultats expérimentaux difficiles à appréhender. Nous le montrerons tout au long de ce travail.

Le premier chapitre contient quelques rappels sur la méthode de calcul de la structure électronique et sur la définition des coefficients de transport à partir de l'équation de Boltzmann. Le chapitre suivant concerne l'implémentation d'un module de calcul de ces coefficients. Pour ce placer dans un esprit de design théorique il doit être facilement utilisable avec différents codes de calcul de structure électronique. Ainsi les méthodes numériques utilisées doivent être indépendantes de la base de fonctions employée. A cette fin nous proposons d'utiliser les propriétés d'analyticité des bandes d'énergie en appliquant une technique de dérivation spectrale qui tire partie de cette régularité.

Dans un second temps l'implémentation du module et les hypothèses de calcul sont validées en calculant les tenseurs thermoélectrique et Hall du sodium et ceux du zinc où on s'intéresse

particulièrement à l'anisotropie.

Les deux chapitres suivants (chapitres 5 et 6) sont consacrés à des applications de la méthode de calcul. Au chapitre 5 nous calculons le tenseur thermoélectrique des métaux hexagonaux Ti_3SiC_2 , Ti_3GeC_2 , Ti_3AlC_2 . En particulier, on donne une explication de l'origine de la valeur (quasi-) nulle mesurée pour le pouvoir thermoélectrique de Ti_3SiC_2 . Au chapitre 6 on s'intéresse aux matériaux étudiés pour leurs applications en thermoélectricité : les demi-Heusler et les skutterudites. Pour les demi-Heusler on explique l'origine controversée des très grandes valeurs du pouvoir thermoélectrique rapportées dans des alliages de type $\text{Ni}(\text{Ti},\text{Zr},\text{Hf})\text{Sn}$. Les skutterudites CoSb_3 sont le dernier exemple de calcul de transport traité dans la thèse. Tous les coefficients de transport sont calculés et confrontés aux résultats expérimentaux. Nous avons choisi ces composés car ce sont de très loin les plus étudiés en thermoélectricité. Il est donc intéressant de disposer d'une description complète qui permette de discuter les interprétations habituelles des résultats expérimentaux.

Pour finir, au chapitre 7, nous présentons un travail effectué avec Pavel Novák sur l'approximation de l'échange exact pour les systèmes fortement corrélés qui sont mal décrit par la méthode de la densité locale.

Chapitre 1

**LE CALCUL DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE ET
L'ÉQUATION DE BOLTZMANN**

1.1 La théorie de la fonctionnelle de la densité : une approche du problème à N corps

1.1.1 Position du problème

On peut voir un solide comme formé de noyaux et d'électrons provenant des atomes qui le constituent. Son hamiltonien est donc

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \\ &+ \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}\end{aligned}$$

\vec{r}_i représente la position des électrons de charge $-e$ et de masse m . \vec{R}_i est la position des noyaux de charge ponctuelle eZ_i .

Les noyaux sont beaucoup plus lourds, et donc beaucoup plus lents, que les électrons ; ils peuvent être considérés comme fixes. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer. Dans ce cas le premier terme du hamiltonien disparaît puisqu'il représente l'énergie cinétique des noyaux. Finalement on doit seulement résoudre le problème représenté par

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \\ &+ \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \\ &\equiv \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ee}\end{aligned}$$

qui est un problème à N corps pour les électrons seuls. L'avant dernier terme est une constante qui représente l'interaction de Coulomb entre les noyaux. Il doit cependant être conservé

lorsqu'on optimise la géométrie de la structure en minimisant l'énergie relativement aux paramètres \vec{R}_i .

1.1.2 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Résoudre l'équation de Schrödinger avec le hamiltonien \hat{H} pour un système de l'ordre de 10^{23} électrons est évidemment hors de porté. On doit alors utiliser des méthodes approximatives. Il est raisonnable de penser que les meilleures approximations seront celles qui permettent de reproduire le plus exactement les quantités physiques contenant le plus d'informations. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) offre ainsi des perspectives intéressantes puisque, en principe, elle permet d'obtenir la densité électronique et l'énergie totale du système exactement.

Elle repose sur deux théorèmes dus à Hohenberg et Kohn [31].

Théorème 1 : Il existe une correspondance biunivoque entre la densité de l'état fondamental du système, $\rho_0(\vec{r})$, et le potentiel extérieur $V(\vec{r})$. Ainsi, la valeur moyenne d'une observable \hat{O} est une fonctionnelle unique de la densité $\rho_0(\vec{r})$:

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho_0] \quad (1.1)$$

On a

$$E = E[\rho_0] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \int d^3r \rho_0(\vec{r}) V(\vec{r}) \quad (1.2)$$

Donc $\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle$ est également une fonctionnelle de la densité :

$$\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle = F[\rho_0(\vec{r})] \quad (1.3)$$

De plus on remarque que cette fonctionnelle est universelle pour les systèmes électroniques.

Théorème 2 : Si on considère la densité comme une variable $\rho(\vec{r})$ dans $E[\rho]$, alors

$$E[\rho_0(\vec{r})] = \min_{\{\rho\}} E[\rho] \quad (1.4)$$

1.1.3 Les équations de Kohn et Sham

En 1965 Kohn et Sham (KS) proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système

(fictif) d'électrons indépendants (les électrons de Kohn et Sham) ayant la densité $\rho_0(\vec{r})$ dans son état fondamental. Puis ils montrent que pour qu'il en soit ainsi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur (effectif) $V_{eff}(\vec{r})$, tel que

$$V_{eff}(\vec{r}) = V(\vec{r}) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho_0(\vec{r}')} \quad (1.5)$$

Dans cette expression $E_{xc} = E_{xc}[\rho_0]$ est l'énergie d'échange-corrélation définie par

$$E_{xc}[\rho] = F[\rho] - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - T_0[\rho] \quad (1.6)$$

$T_0[\rho]$ est l'énergie cinétique des électrons de Kohn Sham et le second terme le terme électrostatique de Hartree.

Pour calculer la densité électronique $\rho_0(\vec{r})$ et l'énergie E , ils ont ainsi remplacé le problème de départ,

$$(E) \begin{cases} \hat{H}\Psi_j = E_j\Psi_j \\ \rho_0(\vec{r}) = \int d^3r_2 \dots d^3r_N |\Psi_0(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \end{cases}$$

par le problème plus simple

$$(E') \begin{cases} \hat{H}_{KS}\varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j\varphi_j(\vec{r}) \iff (-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}))\varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j\varphi_j(\vec{r}) \\ \rho_0(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\vec{r})|^2 \end{cases}$$

Le problème (E') est plus simple que le problème (E) car on a à résoudre une équation de Schrödinger à une seule particule. En revanche il faut procéder de façon auto-cohérente car $V_{eff}(\vec{r})$ dépend de $\rho_0(\vec{r})$ qui est calculé à partir des solutions $\varphi_j(\vec{r})$ du problème. Le cycle de self consistence est montré sur la figure 1.1. Dans la pratique, pour résoudre les équations de Kohn Sham (E') on doit connaître $V_{eff}(\vec{r})$ et donc également $E_{xc}[\rho]$ d'après l'équation 1.5.

Dans l'approche de Kohn Sham toute la complexité du problème à N corps est rejetée dans E_{xc} qui contient les effets des interactions électron-électron au delà du terme de Hartree. La forme explicite de E_{xc} comme fonctionnelle de la densité n'est pas connue; on doit donc recourir aux approximations. La plus simple consiste à supposer que $E_{xc}[\rho]$ est une fonctionnelle locale de la densité (LDA), i.e.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int d^3r \rho(\vec{r}) e_{xc}^{LDA}(\rho(\vec{r})) \quad (1.7)$$

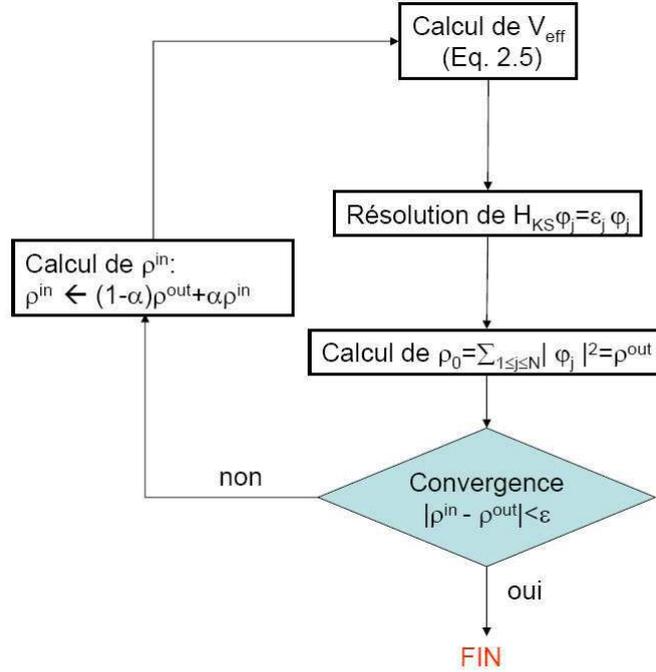


FIG. 1.1 – Cycle de self consistence pour le calcul de la structure électronique

La fonction e_{xc}^{LDA} est alors la densité d'énergie d'échange et de corrélations d'un gaz d'électrons homogène de densité ρ . Elle peut ainsi être obtenue à partir du modèle du jellium qui est connu numériquement [14]. Par construction cette approximation est d'autant plus précise que la densité $\rho(\vec{r})$ varie lentement.

Une généralisation naturelle de cette approximation est obtenue en écrivant que la densité d'énergie d'échange-corrélation ne dépend pas seulement de la densité locale, mais aussi de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int d^3r \rho(\vec{r}) e_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})) \quad (1.8)$$

C'est l'approximation du gradient généralisé (GGA). Cette approximation devrait être moins critique que la LDA dans les systèmes où la densité électronique ne varie pas lentement. Elle sera donc utilisée pour chacun des calculs présentés dans la suite.

Notons que l'approximation de la GGA est moins universelle que la LDA dans le sens où il existe une définition unique de e_{xc}^{LDA} . En revanche, il existe plusieurs façons d'inclure le gradient de la densité [28]. Dans ce travail, on a systématiquement préféré la formulation de

Perdew Burke et Ernzerhof[49] dont la construction est transparente et libre de paramètres.

1.1.4 L'équation de Sham Schluter et la DFT

Telle qu'elle a été présentée dans le paragraphe précédent, la DFT est une approche du problème à N corps qui permet d'obtenir exactement la densité de l'état fondamental et l'énergie totale du système. On a recours aux approximations seulement pour déterminer E_{xc} .

Cette approche soulève au moins deux questions :

- Comment relier les approximations du potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA,GGA}$ aux approches plus traditionnelles du problème à N corps réalisées à partir de la méthode des fonctions de Green et de self énergies modèles [30] ?

- Si E et $\rho_0(\vec{r})$ peuvent en principe être déterminés exactement dans le cadre de la DFT, qu'en est-il des autres quantités comme par exemple la densité d'états, ou mieux la fonction spectrale ?

La réponse à la première question est donnée par l'équation de Sham Schluter [55]. Celle-ci permet en principe de déterminer le potentiel d'échange-corrélation correspondant à une approximation donnée de la self énergie.

Considérons l'équation de Dyson pour les fonctions de Green causales :

$$G(\vec{r}, \vec{r}', \omega) - G_{KS}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 G_{KS}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \{ \Sigma(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \omega) - \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) V_{xc}(\vec{r}_1) \} G(\vec{r}_2, \vec{r}', \omega) \quad (1.9)$$

$G(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$ est la fonction de green du système et $G_{KS}(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$ la fonction de Green des électrons de Kohn Sham.

Si on applique $\int \frac{d\omega}{2\pi} e^{i\omega 0+}$ à cette équation, et que l'on prend la limite $\vec{r}' \longrightarrow \vec{r}$, on a alors,

$$\rho_0(\vec{r}) - \rho_{0,K_S}(\vec{r}) = \int d^3 r_1 \int d^3 r_2 \int \frac{d\omega}{2\pi} e^{i\omega 0+} G_{KS}(\vec{r}, \vec{r}_1, \omega) \{ \Sigma(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \omega) - \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_2) V_{xc}(\vec{r}_1) \} G(\vec{r}_2, \vec{r}, \omega) \quad (1.10)$$

Le premier terme est nul car, dans l'état fondamental, les électrons de Kohn Sham ont même densité que le système réel. Ainsi on obtient,

$$V_{xc}(\vec{r}) = \int d^3r_1 \int d^3r_2 \int d^3r_3 \int \frac{d\omega}{2\pi} G_{KS}(\vec{r}_3, \vec{r}_1, \omega) \Sigma(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \omega) G(\vec{r}_2, \vec{r}_3, \omega) \chi^{-1}(\vec{r}, \vec{r}_3) \quad (1.11)$$

avec

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}') = \int \frac{d\omega}{2\pi} G_{KS}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) G(\vec{r}', \vec{r}, \omega) \quad (1.12)$$

et

$$\int d^3r_0 \chi^{-1}(\vec{r}_0, \vec{r}_1) \chi(\vec{r}_2, \vec{r}_0) = \delta(\vec{r}_2, \vec{r}_1) \quad (1.13)$$

Connaissant $\Sigma(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$ on peut donc en principe déterminer $V_{xc}(\vec{r})$.

Considérons maintenant la seconde question. Il est clair que c'est l'intégration de l'équation de Dyson sur les fréquences qui a permis d'obtenir l'équation 1.11. Les informations concernant le spectre d'énergie sont donc seulement contenues de façon moyenne dans $V_{xc}(\vec{r})$. Ainsi *a priori* il n'y a pas de raisons de penser que le système réel et les électrons de Kohn Sham aient des densités d'états semblables. Cependant l'expérience montre qu'elles sont souvent proches. On peut certainement expliquer cela par l'écrantage important de l'interaction de Coulomb.

Dans la suite les relations de dispersion des électrons de Kohn Sham sont utilisées pour calculer les propriétés de transport. Ainsi il est nécessaire que le spectre d'énergie des électrons de Kohn Sham soit une bonne approximation du spectre réel au voisinage du niveau de Fermi. Cela peut en partie être justifié à partir de la théorie des liquides de Fermi car les états de faible excitation y sont représentés par des fermions libres ; ici on fait donc l'hypothèse que ces fermions libres sont les électrons de Kohn Sham.

1.2 Le calcul de la structure électronique en pratique : La méthode LAPW

Au chapitre précédent on a ramené le problème à N corps à un problème plus simple nécessitant la résolution de (E'),

$$(E') \left\{ \begin{array}{l} \hat{H}_{KS} \varphi_{nk}(\vec{r}) = \varepsilon_{nk} \varphi_{nk}(\vec{r}) \\ \rho_0(\vec{r}) = \sum_{nk} |f(\varepsilon_{nk}) \varphi_{nk}(\vec{r})|^2 \end{array} \right.$$

Dans la suite on considérera seulement des systèmes périodiques. On a donc remplacé l'indice j par un indice de bande n , et un vecteur \vec{k} ¹ appartenant à la première zone de Brillouin car la théorie de Bloch s'applique. $f(\varepsilon_{nk})$ est l'occupation du niveau d'énergie ε_{nk} .

Pour trouver une solution self consistante à ce système il faut d'abord résoudre l'équation aux valeurs propres $\hat{H}_{KS}\varphi_{nk} = \varepsilon_{nk}\varphi_{nk}$. Cela peut être réalisé en développant les φ_{nk} sur une base de fonctions connues, par exemple les ϕ_i ,

$$\varphi_{nk} = \sum_i c_i^{nk} \phi_i$$

L'équation précédente est alors transformée en un problème matriciel,

$$\begin{bmatrix} \ddots & & \dots & & \dots \\ \dots & \langle \phi_j | \hat{H}_{KS} | \phi_i \rangle - \varepsilon_{nk} \langle \phi_j | \phi_i \rangle & \dots & & \dots \\ \dots & & \dots & & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \vdots \\ c_i^{nk} \\ \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \vdots \\ 0 \\ \vdots \end{bmatrix}$$

Dans la suite on notera cette équation (M1).

En utilisant le théorème de Bloch on peut écrire

$$\varphi_{nk}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{nk}(\vec{G}) e^{i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}} \quad (1.14)$$

où \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque. Dans cette équation on a pris pour fonctions de base les ondes planes.

Dans la pratique les $\varphi_{nk}(\vec{r})$ oscillent rapidement à proximité des noyaux, et donc il faut un grand nombre d'ondes planes pour représenter correctement ces oscillations. Le nombre de fonctions de base devient ainsi trop grand pour être traité numériquement. Plusieurs techniques ont été développées pour résoudre cette difficulté. Les méthodes de pseudopotentiel où on remplace le potentiel réel par un potentiel fictif à proximité des atomes, ou encore la méthode des ondes planes augmentées (APW). Dans cette approche les fonctions de base sont bien des ondes planes loin des noyaux, comme dans l'équation 1.14, mais elles sont remplacées par des fonctions *atomiques* dans des sphères dessinées autour de chaque atome. Ces

¹noté simplement k

fonctions atomiques doivent en principe mieux décrire les oscillations des fonctions d'ondes au voisinage des atomes et donc limitent la taille de la base.

Spécifiquement les APW sont définies ainsi,

$$\phi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} u_l^\alpha(|\vec{r}-\vec{r}_\alpha|, E) Y_{lm}(\hat{\vec{r}}-\hat{\vec{r}}_\alpha) & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases}$$

ou S_α est la sphère de rayon R_α autour de l'atome α , et I la zone interstitielle. Les u_l^α sont les solutions à l'énergie E de l'équation radiale de Schrödinger pour un atome libre, et les paramètres A sont déterminés par continuité de $\phi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E)$ sur les sphères S_α .

Le paramètre E peut être quelconque, mais pour décrire correctement les changements des fonctions d'onde avec l'énergie on doit choisir $E = \varepsilon_{nk}$. Le problème (E') devient donc non linéaire et on ne peut plus obtenir les énergies à partir d'une seule diagonalisation. Ceci est bien sûr un inconvénient pour la méthode. L'idée consiste alors à linéariser les u_l^α autour d'une énergie choisie E_α (voir Eq. 1.15). Les fonctions de base sont alors indépendantes de l'énergie et on peut ainsi déterminer les énergies à partir d'un problème aux valeurs propres classique.

$$u_l^\alpha(|\vec{r}-\vec{r}_\alpha|, E) = u_l^\alpha(|\vec{r}-\vec{r}_\alpha|, E_l^\alpha) + (E - E_l^\alpha) \frac{\partial u_l^\alpha}{\partial E} \Big|_{E=E_l^\alpha} + o(E - E_\alpha)^2 \quad (1.15)$$

L'équation précédente suggère donc d'utiliser des fonctions de base définies de la façon suivante :

$$\phi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} u_l^\alpha(|\vec{r}-\vec{r}_\alpha|, E_l^\alpha) + B_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{G}} \frac{\partial u_l^\alpha}{\partial E}(|\vec{r}-\vec{r}_\alpha|, E_l^\alpha)] Y_{lm}(\hat{\vec{r}}-\hat{\vec{r}}_\alpha) & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases}$$

Ce sont les fonctions LAPW (Linearized Augmented Plane Waves). Elles sont implémentées dans le programme Wien2k [8] qui est utilisé dans ce travail pour calculer les structures électroniques. Les coefficients A et B sont déterminés en imposant la continuité de la fonction et de sa dérivée sur S_α .

En utilisant ces fonctions on peut calculer les éléments de matrice du hamiltonien,

$\langle \phi_{\vec{G}}^{\vec{k}} | \hat{H}_{KS} | \phi_{\vec{G}'}^{\vec{k}} \rangle$, ainsi que ceux de la matrice de recouvrement $\langle \phi_{\vec{G}}^{\vec{k}} | \phi_{\vec{G}'}^{\vec{k}} \rangle$, et donc résoudre le problème aux valeurs propres donnant les ε_{nk} et les φ_{nk} (Eq. M1). Le détail de la construction de ces matrices est donné dans [56] et n'est pas reproduit ici.

Évidemment, en linéarisant les u_l^α autour des énergies E_l^α on fait le choix d'un intervalle d'énergie ou la composante de caractère l autour de l'atome α sera décrite avec précision. Lorsque les états de valence de caractère l ne proviennent que d'un seul nombre quantique principale il est facile de choisir E_l^α : on le place au barycentre des énergies. En revanche lorsque l'on a des états de semi-cœur ² ne se trouvant pas suffisamment loin du niveau de Fermi pour être négligés, on ne sait plus très bien comment procéder pour choisir E_l^α . La solution consiste alors à ajouter à la base une orbitale localisée (LO) pour décrire ces états de semi-cœur :

$$\phi_\alpha^{lm,LO}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in I \\ \{A_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(|\vec{r} - \vec{r}_\alpha|, E_l^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,LO} \frac{\partial u_l^\alpha}{\partial E}(|\vec{r} - \vec{r}_\alpha|, E_l^\alpha) \\ + C_{lm}^{\alpha,LO} u_l^\alpha(|\vec{r} - \vec{r}_\alpha|, E_l^{\alpha,2})\} Y_{lm}(\hat{r} - \hat{r}_\alpha) & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases}$$

$E_l^{\alpha,2}$ est choisit dans la zone d'énergie des états de semi-cœur. Les coefficients A , B , et C sont déterminés en normant la fonction d'onde et en imposant qu'elle soit nulle, ainsi que sa dérivée, sur S_α .

1.3 La méthode APW+lo

La procédure précédente n'est pas la seule permettant de retrouver un problème aux valeurs propres.

Considérons à nouveau les APW et évaluons les aux énergies E_l^α :

$$\phi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm}^{\alpha, \vec{k} + \vec{G}} u_l^\alpha(|\vec{r} - \vec{r}_\alpha|, E_l^\alpha) Y_{lm}(\hat{r} - \hat{r}_\alpha) & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases}$$

Ces fonctions ne sont pas suffisantes pour décrire correctement les fonctions propres $\varphi_{nk}(\vec{r})$ lorsque l'on s'éloigne des E_l^α . La méthode LAPW pallie à cet inconvénient en ajoutant un terme d'ordre supérieur aux fonctions radiales (Eq. 1.15) mais au prix d'un coefficient supplémentaire, B qui est déterminé en imposant la continuité de la dérivée des LAPW sur S_α . Cette condition supplémentaire nécessite d'accroître la taille de la base LAPW par rapport

²c.a.d. des états de même nombre quantique principal que des états de valence

à la méthode APW.

Une solution alternative permettant d'augmenter la flexibilité de la base est d'ajouter de nouvelles fonctions. Comme le handicap des fonctions 1.3 provient du trop faible intervalle d'énergie correctement décrit par $u_l^\alpha(|\vec{r} - \vec{r}_\alpha|, E_l^\alpha)$ on va ajouter à la base des fonctions de type atomique (notées lo) qui décrivent correctement un plus large intervalle d'énergie autour des E_l^α . Les orbitales locales $\phi_\alpha^{lm,lo}(\vec{r})$ introduites par Sjöstedt et al. [58] remplissent ces conditions :

$$\phi_\alpha^{lm,lo}(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & \vec{r} \in I \\ \{A_{lm}^{\alpha,lo} u_l^\alpha(|\vec{r} - \vec{r}_\alpha|, E_l^\alpha) + B_{lm}^{\alpha,lo} \frac{\partial u_l^\alpha}{\partial E}(|\vec{r} - \vec{r}_\alpha|, E_l^\alpha)\} Y_{lm}(\hat{\vec{r}} - \hat{\vec{r}}_\alpha) & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases}$$

Les coefficients A et B sont déterminés par normation, et par l'annulation de la fonction sur S_α . Lorsque ces fonctions sont utilisées dans la base, via l'introduction d'ondes planes fictives $\phi_{\vec{G}_0}^{\vec{k}}$, on constate qu'en général, pour obtenir des résultats identiques, la taille de la base est inférieure à celle utilisée dans la méthode LAPW.

Ceci est plus spécialement vrai pour les états difficilement décrits par les fonctions LAPW, comme par exemple les états d ou f . La condition d'une dérivée continue sur S_α détruit la forme atomique des fonctions de base et ce n'est qu'une augmentation de G_{max} qui donne à la base suffisamment de flexibilité pour décrire ces états³.

En revanche la méthode LAPW est bien adaptée aux états s et p . Dans ce cas l'utilisation des APW+lo n'est pas nécessaire, et devient même plus coûteuse : on ajoute $2l + 1$ orbitales à la base sans réduire de façon significative le G_{max} .

La méthode la plus efficace consiste donc à utiliser des fonctions LAPW pour des états relativement délocalisés, et des APW+lo pour des états localisés. C'est cette stratégie qui sera utilisée dans la suite.

³en théorie le nombre des $\phi_{\vec{G}}^{\vec{k}}$ est infini, mais en pratique seule les fonctions avec $G < G_{max}$ sont incluses dans la base.

1.4 Équation de Boltzmann

1.4.1 Coefficients cinétiques

Considérons un système matériel où il existe localement des flux \vec{J}_i d'énergie et de matière. On dit alors que le système est le siège de phénomènes de transport. Mais quelles sont les forces $\vec{\mathcal{F}}_i$ qui donnent lieu à ces flux ? C'est la thermodynamique des processus irréversibles qui permet de répondre à cette question. En particulier, on montre que la source d'entropie locale s'écrit

$$\sigma_S(\vec{r}) = \sum_i \vec{\nabla} F_i(\vec{r}) \cdot \vec{J}_i$$

ou \vec{J}_i est le flux associé à la grandeur thermodynamique X_i et $F_i(\vec{r}) = \frac{\delta S}{\delta x_i(\vec{r})}$ avec $x_i(\vec{r})$ la densité de la grandeur X_i au point \vec{r} . Les $F_i(\vec{r})$ sont les paramètres intensifs locaux.

Ainsi ce sont les forces généralisées $\vec{\mathcal{F}}_i = \vec{\nabla} F_i$ qui donnent lieu aux flux \vec{J}_i ramenant le système vers l'équilibre :

$$\vec{J}_i = f(\vec{\mathcal{F}}_1, \vec{\mathcal{F}}_2, \vec{\mathcal{F}}_3, \dots)$$

Si les forces sont nulles, les flux le sont également. Donc, en développant la fonction f en série de Taylor, à l'ordre le plus bas on a

$$\vec{J}_i = \sum_j \bar{\bar{L}}_{ij} \vec{\mathcal{F}}_j$$

ou les $\bar{\bar{L}}_{ij}$ sont des tenseurs de rang 2. Ce sont les coefficients cinétiques. Ils décrivent la réponse du système aux forces $\vec{\mathcal{F}}_j$ lorsque l'on se limite à une approximation linéaire. Ce sera le cas dans tout ce travail.

Pour faire le lien avec les effets thermoélectriques présentés dans l'introduction nous nous intéressons maintenant à un système où il existe des flux de particules, \vec{J}_N , et de chaleur

$$\vec{J}_Q = T \vec{J}_S = T \left(\frac{1}{T} \vec{J}_E + \left(-\frac{\mu}{T} + \frac{e\phi}{T} \right) \vec{J}_N \right) \quad (1.16)$$

Comme on a,

$$dS = \frac{1}{T}dE - \frac{\mu}{T}dN + \frac{e\phi}{T}dN \quad (1.17)$$

on obtient (si μ est indépendant de \vec{r})

$$\sigma_S = \vec{J}_E \cdot \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) + \vec{J}_N \cdot \vec{\nabla}\left(\frac{e\phi - \mu}{T}\right) \quad (1.18)$$

$$= \vec{J}_Q \cdot \vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{1}{T}\vec{J}_N \cdot \vec{\nabla}(e\phi) \quad (1.19)$$

Les forces associées aux flux \vec{J}_Q et \vec{J}_N sont donc respectivement $\vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right)$ et $\frac{1}{T}\vec{J}_N \cdot \vec{\nabla}(e\phi) = -\frac{e}{T}\vec{E}$.

Donc si \vec{J} est la densité de courant $\vec{J} = -e\vec{J}_N$, on a

$$\begin{cases} \vec{J} = \frac{e^2}{T}\bar{L}_{11}\vec{E} - e\bar{L}_{12}\vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) = \bar{\mathcal{L}}_{11}\vec{E} + \bar{\mathcal{L}}_{12}\left(-\frac{\vec{\nabla}T}{T}\right) \\ \vec{J}_Q = -\frac{e}{T}\bar{L}_{21}\vec{E} + \bar{L}_{22}\vec{\nabla}\left(\frac{1}{T}\right) = \bar{\mathcal{L}}_{21}\vec{E} + \bar{\mathcal{L}}_{22}\left(-\frac{\vec{\nabla}T}{T}\right) \end{cases} \quad (1.20)$$

avec $\bar{\mathcal{L}}_{ij} = \frac{(-e)^{(4-i-j)}}{T}\bar{L}_{ij}$

En utilisant ces relations avec des conditions aux limites particulières, on peut relier les coefficients $\bar{\mathcal{L}}_{ij}$ aux coefficients de transport introduits dans l'introduction :

- le tenseur de conductivité $\bar{\sigma}$ est défini par $\vec{J} = \bar{\sigma}\vec{E}$ dans les conditions ($\vec{\nabla}T = 0$, $\vec{B} = 0$). Donc

$$\bar{\sigma} = \bar{\mathcal{L}}_{11} \quad (1.21)$$

- le coefficient Seebeck \bar{S} est défini par $\vec{E} = \bar{S}\vec{\nabla}T$ dans les conditions ($\vec{J} = 0$, $\vec{B} = 0$).

Donc

$$\bar{S} = \frac{1}{T}\bar{\mathcal{L}}_{11}^{-1}\bar{\mathcal{L}}_{12} \quad (1.22)$$

- la conductivité thermique $\bar{\chi}$ est définie par $\vec{J} = -\bar{\chi}\vec{\nabla}T$ dans les conditions ($\vec{J} = 0$, $\vec{B} = 0$). Donc

$$\bar{\chi} = \frac{1}{T}(\bar{\mathcal{L}}_{22} - \bar{\mathcal{L}}_{21}\bar{\mathcal{L}}_{11}^{-1}\bar{\mathcal{L}}_{12}) \quad (1.23)$$

Lorsque l'on applique un champ magnétique sur le système on peut également définir le tenseur de Hall. Pour un système isotrope avec le champ magnétique appliqué le long de

l'axe z , il est donné par $R_H = \frac{\rho_{yx}}{B}$ avec $\bar{\rho} = \bar{\sigma}^{-1}$. Le tenseur de conductivité dépend alors de \vec{B} ,

$$\bar{\sigma}(\vec{B}) = \bar{\mathcal{L}}_{11}(\vec{B}) \quad (1.24)$$

Les mesures sont effectuées avec un gradient de température nul.

Dans le cas général l'expression du tenseur de Hall est plus compliquée. Cette discussion est repoussée jusqu'aux chapitres 3.

1.4.2 Approche du problème

Dans le paragraphe précédent on a relié les coefficients cinétiques $\{\bar{\mathcal{L}}_{ij}\}$ aux coefficients de transport $\{\bar{\sigma}, \bar{S}, \bar{\chi}, \bar{R}_H\}$. Comme les équations 1.20 sont des équations phénoménologiques elles sont insuffisantes pour déterminer les $\bar{\mathcal{L}}_{ij}$. Il est alors nécessaire de choisir un modèle microscopique de la réponse du système.

Les équations 1.20 étant linéaires, le moyen le plus satisfaisant semble de se placer dans le cadre de la réponse linéaire et d'utiliser les formules de Kubo. On exprime ainsi les coefficients cinétiques à partir des fonctions de corrélations entre les courants électriques et de chaleur. Le calcul de ces fonctions de corrélations est en général extrêmement difficile car elles contiennent toute la complexité du problème : une bonne description des interactions électron-électron, électron-impureté, électron-phonon, ... est ainsi nécessaire.

Du point de vue pratique, force est de constater qu'il est extrêmement difficile d'aller au delà de la DFT tout en gardant le coût du calcul suffisamment faible. Nous sommes donc amené à décrire la réponse des électrons de Kohn Sham plutôt que celle du système réel :

$$\vec{J} \simeq \vec{J}^{KS} \quad \text{et} \quad \vec{J}_Q \simeq \vec{J}_Q^{KS} \quad (1.25)$$

ou \vec{J}^{KS} et \vec{J}_Q^{KS} sont les courants des électrons de Kohn Sham. Ils seront simplement noté \vec{J} et \vec{J}_Q dans la suite.

Les formules de Kubo nécessitent de connaître le spectre de phonons, le potentiel des impuretés, et du point de vue numérique les fonctions de Green et de vertex. En théorie cela est réalisable, mais le coût du calcul sera nécessairement élevé, et la méthode difficilement indé-

pendante de la technique utilisée pour le calcul de la structure de bandes. Pour respecter les objectifs énoncés dans l'introduction nous allons donc nous tourner vers une approche plus empirique, mais aussi beaucoup plus simple : l'équation de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation.

1.4.3 Équation de Boltzmann

Dans l'approche classique[77, 9] pour écrire l'équation de Boltzmann, on considère la fonction de distribution f de l'espace des phases à 1 particule. Puis on se place à une échelle suffisamment grande pour que les inhomogénéités dues à la structure atomique s'effacent, et suffisamment petite pour que les variations des forces extérieures soient faibles.

Alors, si les électrons ne subissent pas de chocs, leur nombre dans l'élément de volume $d\Omega = d^3r d^3p$ se conserve, et en utilisant le théorème de Liouville on obtient

$$f(\vec{r}, \vec{p}, t) = f(\vec{r} + \frac{\vec{p}}{m} dt, \vec{p} + \vec{F} dt, t + dt) \quad (1.26)$$

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

$$\frac{\partial f}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{p}, t) \Big|_{coll} dt + f(\vec{r}, \vec{p}, t) = f(\vec{r} + \frac{\vec{p}}{m} dt, \vec{p} + \vec{F} dt, t + dt) \quad (1.27)$$

ou $\frac{\partial f}{\partial t} f(\vec{r}, \vec{p}, t) \Big|_{coll} dt$ est le terme qui décrit les collisions dans et hors de $d\Omega$. L'équation 1.27 peut également s'écrire

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{v} + \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \cdot \vec{F} = \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{coll} \quad (1.28)$$

C'est l'équation de Boltzmann. Cette démonstration est bien sûre très empirique. On considère f à la fois comme une fonction de \vec{r} et de \vec{p} , tandis que pour obtenir une forme explicite du terme de collision une description quantique est nécessaire. Ainsi les approximations réalisées et leurs limites de validité ne peuvent pas clairement être distinguées. On discutera cette approche en relation avec les résultats exacts [34] à la fin du chapitre.

1.4.4 L'approximation du temps de relaxation

Si on choisit l'équation de Boltzmann pour décrire la réponse du système aux champs extérieurs, le calcul des coefficients nécessite la résolution de cette équation. Ceci est évidemment compliqué dans le cas général. La première simplification provient du fait que pour la plupart des mesures on peut considérer que le système est dans un régime stationnaire. Ainsi le premier terme de l'équation 1.28 disparaît.

Le terme de collision contient les informations concernant la diffusion des électrons. Globalement les collisions ont pour effet de ramener le système vers un équilibre locale. Cet état est donc localement représenté par une distribution qui est la fonction de Fermi Dirac :

$$f(\vec{r}, \vec{p}, t) \longrightarrow f_0(\vec{r}, \varepsilon_p) = \frac{1}{1 + e^{\frac{\varepsilon_p - \mu(\vec{r})}{k_B T(\vec{r})}}} \quad (1.29)$$

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

$$(f(t + dt) - f_0) = (f(t) - f_0) \left(1 - \frac{dt}{\tau(\vec{r}, \vec{p})}\right) \quad (1.30)$$

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

A partir de 1.30 on a

$$df = -\frac{f - f_0}{\tau(\vec{r}, \vec{p})} dt \quad (1.31)$$

d'où

$$\left. \frac{\partial f}{\partial t} \right|_{coll} = -\frac{f - f_0}{\tau(\vec{r}, \vec{p})} \quad (1.32)$$

Évidemment supposer que la relaxation du système suit un processus de Poisson signifie que la fonction de distribution ne dépend pas de la configuration du système à des instants antérieurs, ou en d'autres termes que toute l'information est perdue dans les collisions.

Pour qu'elle soit cohérente avec le reste de la théorie, cette approximation réduit le domaine d'application de l'équation de Boltzmann. En particulier l'approximation des champs faibles est nécessaire [33]. Cependant ce n'est pas une contrainte supplémentaire car nous nous

sommes placé dans le cadre d'une théorie de réponse linéaire en écrivant les équations phénoménologiques du paragraphe 1.4.1. De plus sur des bases physique, on comprend aisément que plus la température est élevée, plus le nombre de collisions est grand, et plus on approche une relaxation de type Poisson.

Formellement on peut montrer [9] que l'on peut définir un temps de relaxation quand la variation de l'énergie d'un électron dans une collision est petite devant $k_B T$, $\Delta\varepsilon \ll k_B T$, c'est à dire :

- dans la limite des hautes températures ($k_B T \gg k_B \Theta_D$) lorsque l'on considère la diffusion des électrons par les phonons.
- lorsque l'on considère la diffusion des électrons par des impuretés statiques.

1.4.5 Solution de l'équation de Boltzmann sans champ magnétique

A partir des équations 1.28 et 1.32, on obtient l'équation de Boltzmann que l'on doit résoudre

$$\frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \cdot \vec{v} + \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} \cdot \vec{F} = -\frac{f - f_0}{\tau(\vec{r}, \vec{p})} \quad (1.33)$$

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

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e[\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}] = \vec{F} \quad (1.34)$$

Bande par bande, l'équation 1.35 devient

$$\vec{v}_k^n \cdot \frac{\partial f^n}{\partial T} \vec{\nabla} T + \frac{1}{\hbar} \frac{\partial f^n}{\partial \vec{k}} \cdot (-e[\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}]) = -\frac{f^n - f_0}{\tau(\vec{k})} \quad (1.35)$$

car f^n ne dépend de \vec{r} qu'à travers T . On suppose τ indépendant de \vec{r} .

Si on compare aux situations expérimentales décrites dans le paragraphe 1.4.1, on voit qu'il est nécessaire de résoudre cette équation seulement dans deux cas simples, $\vec{B} = 0$ et $\vec{\nabla} T = 0$. Lorsque le champ magnétique est nul, on obtient [77, 62] les expressions suivantes pour les

densités de courant électrique et thermique.

$$\vec{J} = \frac{1}{V} \sum_{nk} e^2 \frac{\partial f_0}{\partial \mu} \{ \tau(\vec{k}) \vec{v}_k^n \cdot \vec{E} \} \vec{v}_k^n + \frac{1}{V} \sum_{nk} -e(\varepsilon_k^n - \mu) \frac{\partial f_0}{\partial \mu} \{ \tau(\vec{k}) \vec{v}_k^n \cdot (-\frac{\vec{\nabla} T}{T}) \} \vec{v}_k^n \quad (1.36)$$

$$\vec{J}_Q = \frac{1}{V} \sum_{nk} -e(\varepsilon_k^n - \mu) \frac{\partial f_0}{\partial \mu} \{ \tau(\vec{k}) \vec{v}_k^n \cdot \vec{E} \} \vec{v}_k^n + \frac{1}{V} \sum_{nk} (\varepsilon_k^n - \mu)^2 \frac{\partial f_0}{\partial \mu} \{ \tau(\vec{k}) \vec{v}_k^n \cdot (-\frac{\vec{\nabla} T}{T}) \} \vec{v}_k^n \quad (1.37)$$

Dans ces expressions des quantités de la forme $\{\vec{x} \cdot \vec{y}\} \vec{z}$ apparaissent.

On peut réécrire $\{\vec{x} \cdot \vec{y}\} \vec{z} = (\vec{x} \otimes \vec{y}) \cdot \vec{z}$, donc

$$\vec{J} = \frac{1}{V} \sum_{nk} e^2 \frac{\partial f_0}{\partial \mu} \{ \tau(\vec{k}) \vec{v}_k^n \otimes \vec{v}_k^n \} \cdot \vec{E} + \frac{1}{V} \sum_{nk} -e(\varepsilon_k^n - \mu) \frac{\partial f_0}{\partial \mu} \{ \tau(\vec{k}) \vec{v}_k^n \otimes \vec{v}_k^n \} \cdot (-\frac{\vec{\nabla} T}{T}) \quad (1.38)$$

$$\vec{J}_Q = \frac{1}{V} \sum_{nk} -e(\varepsilon_k^n - \mu) \frac{\partial f_0}{\partial \mu} \{ \tau(\vec{k}) \vec{v}_k^n \otimes \vec{v}_k^n \} \cdot \vec{E} + \frac{1}{V} \sum_{nk} (\varepsilon_k^n - \mu)^2 \frac{\partial f_0}{\partial \mu} \{ \tau(\vec{k}) \vec{v}_k^n \otimes \vec{v}_k^n \} \cdot (-\frac{\vec{\nabla} T}{T}) \quad (1.39)$$

La solution de l'équation de Boltzmann d'un système isotherme sous champ magnétique est repoussée jusqu'au chapitre 3 où elle sera présentée conjointement au calcul du tenseur de Hall dans les systèmes anisotropes.

1.4.6 Quelques formes simples de temps de relaxation

Il est possible de relier le temps de relaxation à un modèle microscopique de diffusion. En effet si on note $W_n(\vec{k}, \vec{k}')$ la probabilité de transition, par unité de temps, de $n\vec{k}$ vers $n'\vec{k}'$, on a

$$\left. \frac{\partial f^n}{\partial t} \right|_{coll} = \sum_{k'n'} f_{k'}^{n'} (1 - f_k^n) W_{n'n}(\vec{k}', \vec{k}) - f_k^n (1 - f_{k'}^{n'}) W_{nn'}(\vec{k}, \vec{k}') \quad (1.40)$$

et donc avec l'équation 1.32 on obtient

$$\frac{1}{\tau(\vec{k})} = - \sum_{k'n'} \frac{f_{k'}^{n'} - f_k^n}{f_k^n - f_0(\varepsilon_k^n)} W_{nn'}(\vec{k}, \vec{k}') \quad (1.41)$$

C'est la probabilité de transition $W_n(\vec{k}, \vec{k}')$ qui contient le détail des mécanismes de diffusion des électrons. Puisque ces mécanismes ne sont pas calculés dans la suite de ce travail, afin de conserver un coût de calcul raisonnable, nous devons utiliser des modèles pour décrire la relaxation du système.

Le plus simple consiste à supposer que le temps de relaxation est constant. Ainsi quelque soit leur moment \vec{k} , tous les électrons relaxent vers $f_0(\varepsilon_{\vec{k}}^n)$ pendant le même temps caractéristique τ . Lorsque les électrons sont libres, $\varepsilon_{\vec{k}} \propto |\vec{k}|^2$, on peut montrer que le temps de relaxation constant est solution de l'équation de Boltzmann (pour des collisions élastiques)[44]. Ainsi il doit également être une bonne approximation lorsque les surfaces de Fermi sont voisines d'une sphère, comme par exemple dans les semiconducteurs faiblement dopés où elles sont ellipsoïdale.

Une autre approximation extrêmement simple consiste à décrire la relaxation du système non pas à partir de $\tau(\vec{k})$, mais à partir du libre parcours moyen des électrons, $\vec{\Lambda}_{\vec{k}}^n = \tau(\vec{k})\vec{v}_{\vec{k}}^n$; et de supposer que celui-ci est constant. Ainsi $\tau(\vec{k}) \propto \frac{1}{|\nabla\varepsilon_{\vec{k}}^n|}$. C'est une approche cinétique de la diffusion; on écrit simplement qu'en moyenne les électrons parcourent la même distance entre deux diffusions. On ne précise pas la nature des centres diffuseurs; ils peuvent correspondre aux impuretés, ou encore aux phonons. Il semble raisonnable de supposer que l'on se rapproche de ce comportement lorsque la diffusion est incohérente et dominée par les impuretés.

Il existe un troisième modèle de diffusion permettant de décrire les systèmes possédant des états localisés autour de E_f . Si on note d ces états, et s les autres, plus délocalisés, on a $g_d(E_f) \gg g_s(E_f)$. Ainsi la diffusion s'effectue plutôt vers les états d qui sont plus nombreux que les états s . Si on néglige les corrections de vertex, pour des diffusions élastiques, l'équation 1.41 devient

$$\frac{1}{\tau(\vec{k})} = \sum_{n' \in d} \int_{\varepsilon_{\vec{k}'}^{n'} = \varepsilon_{\vec{k}}^n} \frac{dS_{\vec{k}'}}{|\nabla\varepsilon_{\vec{k}'}^{n'}|} W_{nn'}(\vec{k}, \vec{k}') \quad (1.42)$$

Comme les états d sont localisés, les probabilités de transition sont approximativement indépendantes des vecteurs de Bloch \vec{k} et \vec{k}' , ce qui permet de sortir $W_{nn'}(\vec{k}, \vec{k}')$ de l'intégrale.

On obtient finalement

$$\frac{1}{\tau(\varepsilon)} \propto g_d(\varepsilon) \quad (1.43)$$

C'est l'approximation de Mott du temps de relaxation [44].

1.4.7 Discussion

Les coefficients cinétiques obtenus précédemment peuvent s'écrire de manière plus systématique :

$$\bar{\mathcal{L}}_{ij} = \int d\varepsilon \frac{\partial f_0}{\partial \mu} \left(\frac{\varepsilon - \mu}{-e} \right)^{i+j-2} \bar{\sigma}(\varepsilon) \quad (1.44)$$

avec

$$\bar{\sigma}(\varepsilon) = \frac{e^2}{V} \sum_{nk} \{ \tau(\vec{k}) \vec{v}_k^n \otimes \vec{v}_k^n \} \delta(\varepsilon - \varepsilon_k^n) \quad (1.45)$$

On appelle $\bar{\sigma}(\varepsilon)$ la fonction de transport du système.

Si l'on considère des électrons indépendants (DFT) le système est décrit par un hamiltonien ayant la forme suivante (si on se limite à une seule bande [34]) :

$$\hat{H} = \sum_k \varepsilon_k c_k^\dagger c_k + \sum_q V^{imp}(q) \rho^{imp}(q) \rho(q) + \sum_{q\lambda} w_\lambda(q) Q_\lambda(q) \rho(q) \quad (1.46)$$

Le premier terme correspond à l'énergie de bande, le second représente l'interaction avec les impuretés, et le dernier décrit l'interaction électron-phonon.

Lorsqu'on utilise l'approximation adiabatique pour les phonons, Joson et Mahan [34] ont montré que l'on peut calculer exactement les coefficients cinétiques en appliquant les formules de Kubo à cet hamiltonien. Leur forme fonctionnelle est la même que celle de l'équation 1.45, mais dans ce cas $\bar{\sigma}(\varepsilon)$ est donné par

$$\bar{\sigma}(\varepsilon) = \frac{e^2 \hbar}{2\pi V} \sum_k \left\{ \frac{\Im G_k(\varepsilon - i0^+)}{\Im \Sigma_k(\varepsilon - i0^+)} \vec{\Upsilon}_k(\varepsilon + i0^+, \varepsilon - i0^+) - \Re(G_k(\varepsilon - i0^+)^2 \vec{\Upsilon}_k(\varepsilon - i0^+, \varepsilon - i0^+)) \right\} \vec{v}_k \quad (1.47)$$

ou le vecteur $\vec{\Upsilon}_k$ est défini par

$$\vec{\Upsilon}_k(ip + i\omega, ip) G_k(ip + i\omega) G_k(ip) = \sum_{k'} \vec{v}_{k'} G_{k'k'}(ip + i\omega) G_{k'k}(ip) \quad (1.48)$$

On remarque que si on néglige les corrections de vertex, $G_{k'k} = \delta_{k'k} G_k$, et dans la limite des grands temps de vie ⁴, $\Im \Sigma \rightarrow 0$, on obtient

$$\bar{\sigma}(\varepsilon) = \frac{e^2 \hbar}{2\pi V} \sum_k \vec{v}_k \vec{v}_k \frac{Z_k}{\Im \Sigma_k(\varepsilon - i0^+)} \delta(\varepsilon - \varepsilon_k - \Re \Sigma_k(\varepsilon_k - i0^+)) \quad (1.49)$$

⁴diffusion faible par les phonons, ou impuretés voisines de la matière, ou encore faible concentration d'impuretés

ou $\bar{\varepsilon}_k$ est telle que $\bar{\varepsilon}_k - \varepsilon_k - \Re\Sigma_k(\bar{\varepsilon}_k - i0^+) = 0$ et $Z_k^{-1} = 1 - \frac{\partial \Re\Sigma_k(\bar{\varepsilon}_k - i0^+)}{\partial \varepsilon}$.

Ainsi utiliser l'expression de la fonction de transport obtenue à partir de l'équation de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation revient à négliger la modification $\Re\Sigma_k(\bar{\varepsilon}_k - i0^+)$ des niveau électroniques causée par les impuretés ou les phonons. Certaines études sur des systèmes désordonnés⁵ [12] ont tentées de tenir compte de cette modification mais les auteurs utilisent $\frac{1}{\hbar}\nabla_k(\varepsilon_k \Re\Sigma_k(\bar{\varepsilon}_k - i0^+))$ plutôt que la vitesse des électrons de l'hamiltonien non perturbé.

Grâce à la dérivé de la fonction de Fermi, l'intégrale dans l'expression 1.45 ne donne que des contributions significatives que dans une zone $k_B T$ autour de μ . Ainsi notre approche sera satisfaisante si on à $\bar{\sigma}^K \sim \bar{\sigma}$ dans cette zone. Par exemple ce n'est pas le cas lorsque l'on introduit des états dans le gap d'un semiconducteur, mais comme on le verra dans la suite c'est une bonne approximation dans de nombreux autres cas.

⁵les calculs y sont effectués dans l'approximation du CPA

Chapitre 2

LE CALCUL NUMÉRIQUE DES COEFFICIENTS DE ONSAGER

Lors du chapitre précédent on a vu que les coefficients de Onsager s'obtiennent comme les premiers moments de la fonction de transport $\bar{\sigma}(\varepsilon)$.

C'est cette quantité qui contient toute l'information relative au transport, son évaluation numérique doit donc être de bonne qualité. Le but de ce chapitre est d'explicitier les méthodes utilisées dans cette évaluation.

Dans la théorie de Boltzmann du transport $\bar{\sigma}(\varepsilon)$ est explicitement donné par

$$\bar{\sigma}(\varepsilon) = \frac{e^2}{V} \sum_{nk} \{ \tau(\vec{k}) \vec{v}_k^n \otimes \vec{v}_k^n \} \delta(\varepsilon - \varepsilon_k^n) \quad (2.1)$$

Comme les énergies ε_k^n sont connues à l'issue d'un calcul de structure électronique, pour évaluer la fonction de transport, il reste à calculer les vitesses $\vec{v}_k^n = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_k \varepsilon_k^n$ et à sommer sur les points \vec{k} de la première zone de Brillouin. Cela sera détaillé dans les paragraphes suivants mais nous allons d'abord rappeler quelques définitions.

2.1 Définitions et notations

Considérons un cristal et notons $\{\vec{R}_i\}$ les vecteurs qui engendrent le réseau primitif du cristal (figure 2.2).

Le réseau réciproque du cristal est engendré par les vecteurs définis par :

$$\vec{G}_1 = 2\pi \frac{\vec{R}_2 \times \vec{R}_3}{(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3)} \quad \vec{G}_2 = 2\pi \frac{\vec{R}_3 \times \vec{R}_1}{(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3)} \quad \vec{G}_3 = 2\pi \frac{\vec{R}_1 \times \vec{R}_2}{(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3)}$$

On note $\{\vec{e}_i\}$ les vecteurs normés associés, $\vec{e}_i = \frac{\vec{G}_i}{\|\vec{G}_i\|}$ et $\{\vec{e}^i\}$ la base duale. Par exemple on a

$$\vec{e}^1 = \frac{\vec{e}_2 \times \vec{e}_3}{(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)} \quad (2.2)$$

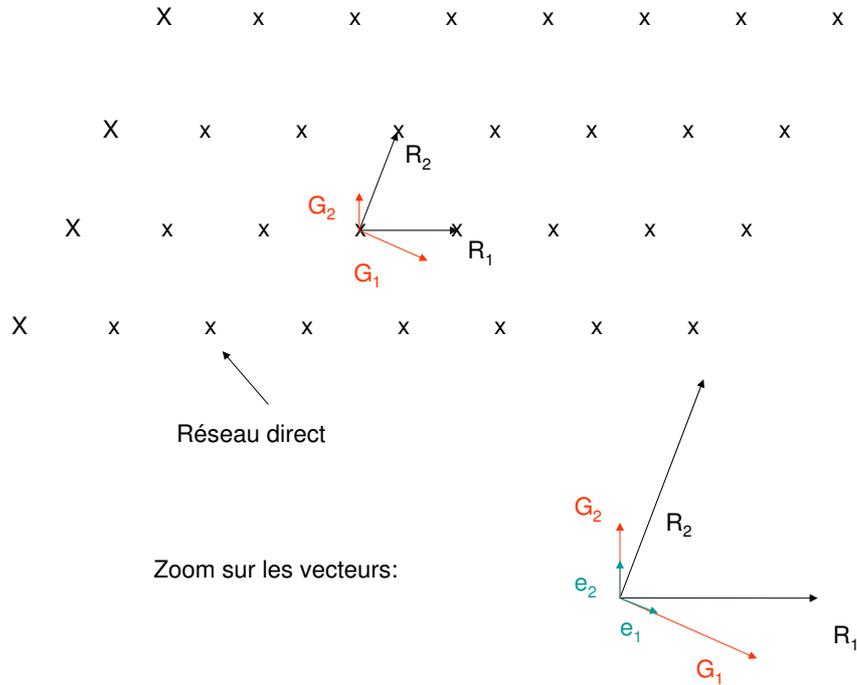


FIG. 2.1 – Les différents systèmes de vecteurs

les autres \vec{e}^i étant obtenus par permutation circulaire.

Notons également que $\vec{e}_i \cdot \vec{e}^j = \delta_i^j$, et le tenseur métrique est défini par $g_{ij} = \vec{e}_i \cdot \vec{e}_j$.

2.2 Intégration dans l'espace réciproque : la méthode des tétraèdres

A partir de la formule 2.1 on voit que pour évaluer la fonction de transport il est nécessaire de réaliser une somme dans l'espace réciproque pour les points \vec{k} se trouvant dans une cellule de volume égale à celui de la première zone de Brillouin. Les vecteurs \vec{k} ont pour expression

$$\vec{k} = \sum_i \frac{n_i}{N_i} \vec{G}_i \quad (2.3)$$

où les n_i sont des entiers quelconques, et N_i des entiers de l'ordre de $N^{1/3}$ ou $N = N_1 N_2 N_3$ est le nombre de cellules primitives dans le cristal. C'est donc un nombre extrêmement grand.

À l'issue d'un calcul de structure électronique on ne connaît pas les ε_k^n pour tous ces points \vec{k} , mais seulement pour quelques uns d'entre eux, les \vec{k}_i , choisis *a priori* pour échantillonner le mieux possible la cellule considérée pour effectuer l'intégration. Notons \mathcal{C} cette cellule.

Si l'échantillonnage de \mathcal{C} était satisfaisant on pourrait remplacer la somme sur les \vec{k} par une somme sur les \vec{k}_i en affectant le même poids ω à chacun des \vec{k}_i , c.a.d. $\sum_k \longrightarrow \omega \sum_{k_i}$.

Cependant le bruit introduit par l'échantillonnage peut être important ce qui limitera la qualité de $\bar{\sigma}(\varepsilon)$, et rendra le calcul des coefficients de transport difficile (voir chapitre 4).

Comme N est grand, les points \vec{k} forment un quasi continuum, ce qui permet de changer la somme de l'équation 2.1 en une intégrale, $\sum_k \longrightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3k$, et de calculer cette intégrale par une méthode d'analyse numérique appropriée. Pour réaliser ce genre de calcul la technique la plus répandue en physique du solide est la méthode des tétraèdres[41]. Elle fut au départ utilisée pour le calcul des densités d'états mais est directement transférable à notre problème.

La distribution de Dirac dans 2.1 permet de transformer l'intégrale de volume en une intégrale de surface,

$$\bar{\sigma}(\varepsilon) = \frac{e^2}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{\mathcal{C}} d^3k \{ \tau(\vec{k}) \vec{v}_k^n \otimes \vec{v}_k^n \} \delta(\varepsilon - \varepsilon_k^n) \quad (2.4)$$

$$= \frac{e^2}{(2\pi)^3} \sum_n \int du \int_{\varepsilon_k^n=u} \frac{dS_u}{|\vec{\nabla}_{\varepsilon_k^n}|} \{ \tau(\vec{k}) \vec{v}_k^n \otimes \vec{v}_k^n \} \delta(\varepsilon - \varepsilon_k^n) \quad (2.5)$$

$$= \frac{e^2}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{\varepsilon} \frac{dS}{|\vec{\nabla}_{\varepsilon_k^n}|} \{ \tau(\vec{k}) \vec{v}_k^n \otimes \vec{v}_k^n \} \delta(\varepsilon - \varepsilon_k^n) \quad (2.6)$$

$$= \left\{ \frac{e^2}{(2\pi)^3} \sum_n \int_{\varepsilon} \frac{dS}{|\vec{\nabla}_{\varepsilon_k^n}|} (\tau(\vec{k}) \vec{v}_k^n)_i (\vec{v}_k^n)^j \right\} \vec{e}^i \otimes \vec{e}_j \quad (2.7)$$

$$\bar{\sigma}(\varepsilon) \equiv \sigma_i^j(\varepsilon) \vec{e}^i \otimes \vec{e}_j \quad (2.8)$$

Ainsi pour connaître $\bar{\sigma}(\varepsilon)$ on doit calculer les composantes $\sigma_i^j(\varepsilon)$ que l'on peut mettre sous la forme

$$I(\varepsilon) = \int \frac{dS}{|\vec{\nabla}_{\varepsilon_k^n}|} A(\vec{k}) \quad (2.9)$$

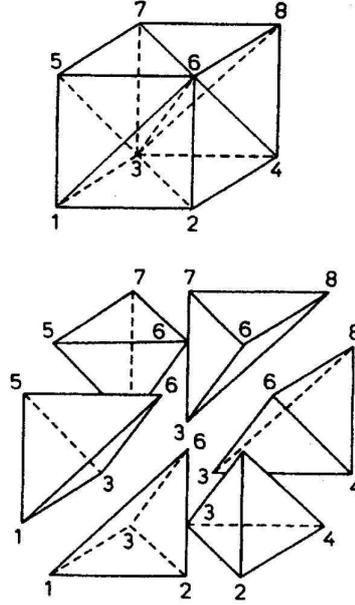


FIG. 2.2 – Définition des tétraèdres [11, 41]

avec

$$A(\vec{k}) = \frac{e^2}{(2\pi)^3} (\tau(\vec{k}) \vec{v}_k^n)_i (\vec{v}_k^n)^j \quad (2.10)$$

Considérons les \vec{k}_i repartis de façon homogène dans la cellule \mathcal{C} . On obtient alors une partition de \mathcal{C} en parallélépipèdes. Un parallélépipède peut ensuite être décomposé en 6 tétraèdres comme sur la figure 2.2. On a ainsi une partition de \mathcal{C} en $6\mathcal{N}_1\mathcal{N}_2\mathcal{N}_3$ tétraèdres avec \mathcal{N}_j le nombre de segments sur le vecteur \vec{G}_j .

On peut donc réécrire l'intégrale 2.9 comme une somme d'intégrales sur les portions de la surface $\varepsilon_k^n = \varepsilon$ contenues dans chaque tétraèdre,

$$I(\varepsilon) = \sum_{\text{tétraèdres}} \int_{\varepsilon=\varepsilon_k^n}^{\text{tétraèdre}} \frac{dS}{|\vec{\nabla}\varepsilon_k^n|} A(\vec{k}) \quad (2.11)$$

$$\equiv \sum_{\text{tétraèdres}} I^{\text{tetra}}(\varepsilon) \quad (2.12)$$

L'approximation consiste alors à calculer les $I^{\text{tetra}}(\varepsilon)$ à partir d'une interpolation linéaire de l'intégrande dans le tétraèdre considéré. Ceci a deux avantages. Le premier est que l'interpo-

lant est déterminé seulement à partir des valeurs de l'intégrande aux sommets du tétraèdre, c.a.d. de ce qui est connu à l'issue du calcul de structure électronique. On obtient ainsi une fonction d'interpolation qui est continue à travers la cellule \mathcal{C} . Le second avantage est que l'intégration de la fonction d'interpolation est effectuée analytiquement (voir annexe A et référence [41]).

2.3 Dérivation dans l'espace réciproque : une méthode de collocation spectrale

Nous venons de voir que la méthode des tétraèdres permet d'évaluer la somme \sum_k de l'équation 2.1 à partir des valeurs de $\tau(\vec{k})\vec{v}_k^n \otimes \vec{v}_k^n$ en chacun des points \vec{k}_i . Il reste donc à calculer les vitesses $\vec{v}_k^n = \frac{1}{\hbar}\nabla_k \varepsilon_k^n$ en ces points. Ceci est en fait un problème numérique de calcul des dérivées. C'est à dire, connaissant la fonction sur un ensemble discret de points \vec{k}_i , on doit obtenir ses dérivées en ces mêmes points. Il existe 3 techniques principales permettant de réaliser ce type d'opérations. Les méthodes de différences finies, la méthode des éléments finis, et les méthodes spectrales[67]. Les méthodes de différences finies ont l'avantage de la simplicité mais leurs propriétés de convergence sont faibles, et seraient donc coûteuses en temps de calcul. Si h est l'élément de discrétisation ce sont typiquement des méthodes $O(h^{-2})$. La méthode des éléments finis est elle très lourde à mettre en place. Nous allons donc envisager les méthodes de différentiation spectrales qui ont l'avantage d'avoir des vitesses de convergence extrêmement rapides, quelques fois mêmes exponentielles quand les fonctions sont suffisamment régulières. C'est le cas des bandes d'énergies qui sont analytiques sauf peut être aux points de dégénérescences essentielles.

2.3.1 Différentiation spectrale en dimension 1 : la fonction d'interpolation

Le problème est le suivant. Une fonction périodique $f(k)$, de période L , est connue seulement aux points k_i de l'intervall $(0, L)$:

$$k_i = i \frac{L}{N} \tag{2.13}$$

avec $i = 1, 2, \dots, N$, et on veut calculer sa dérivée en ces points : $v_i \equiv f'(k_i)$.

Notons $f_i = f(k_i)$ et $h = \frac{L}{N}$.

Les méthodes de collocation définissent une fonction d'interpolation $\omega(k)$ telle que $\omega(k_i) = f_i$ et identifient sa dérivée à celle de $f(k)$ aux points k_i , c.a.d.,

$$v_i = \omega'(k_i) \quad (2.14)$$

Bien entendu la qualité de cette approximation repose sur la qualité de la fonction d'interpolation $\omega(k)$. Comme il existe une infinité de fonctions $\omega(k)$ telles que la condition $\omega(k_i) = f_i$ puissent être satisfaite quelque soit $i \in 1, 2, \dots, N$ ce sont les caractéristiques physiques des fonctions à interpoler qui doivent nous guider dans le choix de $\omega(k)$. Dans notre cas ce sont les bandes d'énergie $\varepsilon^n(\vec{k})$ que nous devons interpoler.

A partir de considérations générales, nous savons que ces fonctions sont analytiques partout sauf aux points de dégénérescences essentielles[33]. Cette régularité et la périodicité des $\varepsilon^n(\vec{k})$ suggère l'utilisation de série de Fourier, dont la convergence est d'autant plus rapide que les fonctions sont régulières.

Notons $\{\hat{f}_p\}$ la transformée de Fourier discrète de la fonction numérique $\{f_i\}$.

$$\{\hat{f}_p\} = \mathcal{F}\{f_i\} \iff \hat{f}_p = h \sum_{i=1}^N e^{-i \frac{2\pi}{Nh} p k_i} f_i \quad , p \in I \quad (2.15)$$

avec

$$I = \begin{cases} p = -\frac{N}{2} + 1, \dots, \frac{N}{2} & \text{si } N \text{ est pair} \\ p = -\frac{N-1}{2}, \dots, \frac{N-1}{2} & \text{si } N \text{ est impair} \end{cases}$$

On a également la transformée de Fourier discrète inverse

$$\{f_i\} = \mathcal{S}\{\hat{f}_p\} \iff f_i = \frac{1}{L} \sum_{p \in I} e^{i \frac{2\pi}{Nh} p k_i} \hat{f}_p \quad , i = 1, 2, \dots, N \quad (2.16)$$

Ainsi $\mathcal{S}\{\mathcal{F}\{f_i\}\} = \{f_i\}$.

Lorsque N est pair l'intervalle I n'est pas symétrique ce qui peut poser des difficultés numériques. Par exemple on ne peut pas traiter le cas $f(k) = \cos(\pi N k / L)$ exactement car le terme $p = N/2$ de la somme introduit une exponentielle complexe dont la partie imaginaire

n'est pas compensée. C'est une difficulté sérieuse car on a introduit une composante imaginaire à la fonction à interpoler qui est réelle par hypothèse. On peut corriger cela en écrivant f_i de façon différente :

$$f_i = \frac{1}{L} \sum_{p=-N/2+1}^{N/2} e^{i \frac{2\pi}{Nh} p k_i} \hat{f}_p \quad (2.17)$$

$$= \frac{1}{L} \sum_{p=-N/2+1}^{p=N/2-1} e^{i \frac{2\pi}{Nh} p k_i} \hat{f}_p + \frac{1}{L} e^{i \frac{2\pi}{Nh} \frac{N}{2} k_i} \hat{f}_{N/2} \quad (2.18)$$

puis si on pose $\hat{f}_{\frac{N}{2}} = \hat{f}_{-\frac{N}{2}}$,

$$f_i = \frac{1}{L} \sum_{p=-N/2+1}^{p=N/2-1} e^{i \frac{2\pi}{Nh} p k_i} \hat{f}_p + \frac{1}{2L} e^{i \frac{2\pi}{Nh} \frac{N}{2} k_i} \hat{f}_{N/2} + \frac{1}{2L} e^{-i \frac{2\pi}{Nh} \frac{N}{2} k_i} \hat{f}_{-N/2} \quad (2.19)$$

$$\equiv \frac{1}{L} \sum_{p \in I}^{\smile} e^{i \frac{2\pi}{Nh} p k_i} \hat{f}_p \quad (2.20)$$

A la dernière ligne on a introduit la notation $\sum_{p \in I}^{\smile}$, qui lorsque N est impair est identique à $\sum_{p \in I}$, mais lorsque N est pair signifie que l'on diminue de 1 la borne inférieure de I en lui affectant le poids $1/2$, ainsi qu'à sa borne supérieure.

On remarque également que le support de $\{\hat{f}_p\}$ est à la fois discret et borné car le support de $\{f_i\}$ est respectivement borné et discret. Ainsi $\{\hat{f}_p\}$ contient la même information que $\{f_i\}$.

Maintenant si la somme au second membre de l'équation 2.20 est évaluée pour tout $k \in (0, L)$, et plus seulement pour $\{k = k_i, i = 1, \dots, N\}$ on obtient une fonction

$$\omega(k) = \frac{1}{L} \sum_{p \in I}^{\smile} e^{i \frac{2\pi}{Nh} p k} \hat{f}_p \quad \forall k \in (0, L) \quad (2.21)$$

telle que $\omega(k_i) = f_i$.

La fonction $\omega(k)$ est donc une fonction d'interpolation de $\{f_i\}$. La technique de différentiation spectrale identifie alors la dérivée de $\omega(k)$ en k_i aux v_i que l'on cherche à déterminer :

$$v_i = \omega'(k_i) \quad , i = 1, 2, \dots, N \quad (2.22)$$

Ensuite en écrivant explicitement l'expression de la fonction $\omega(k)$ on peut obtenir v_i en fonction des f_i .

On a

$$\omega(k) = \frac{1}{L} \sum_{p \in I} e^{i \frac{2\pi}{Nh} p k} \hat{f}_p \quad (2.23)$$

$$= \frac{1}{L} \sum_{p \in I} e^{i \frac{2\pi}{Nh} p k} h \sum_{i=1}^N e^{-i \frac{2\pi}{Nh} p k_i} f_i \quad (2.24)$$

$$\omega(k) = \frac{h}{L} \sum_{i=1}^N f_i \left\{ \sum_{p \in I} e^{i \frac{2\pi}{Nh} p (k - k_i)} \right\} \quad (2.25)$$

or

$$\left\{ \sum_{p \in I} e^{i \frac{2\pi}{Nh} p (k - k_i)} \right\} = \begin{cases} \sum_{-\frac{N}{2}+1}^{\frac{N}{2}-1} e^{i \frac{2\pi}{Nh} p (k - k_i)} + \frac{1}{2} e^{i \frac{2\pi}{Nh} \frac{N}{2} (k - k_i)} \frac{1}{2} e^{-i \frac{2\pi}{Nh} \frac{N}{2} (k - k_i)} & \text{si } N \text{ est pair} \\ \sum_{-\frac{N-1}{2}}^{\frac{N-1}{2}} e^{i \frac{2\pi}{Nh} p (k - k_i)} & \text{si } N \text{ est impair} \end{cases} \quad (2.26)$$

$$= \begin{cases} \cos \frac{\pi(k - k_i)}{Nh} \frac{\sin \frac{\pi(k - k_i)}{h}}{\sin \frac{\pi(k - k_i)}{Nh}} & \text{si } N \text{ est pair} \\ \frac{\sin \frac{\pi(k - k_i)}{h}}{\sin \frac{\pi(k - k_i)}{Nh}} & \text{si } N \text{ est impair} \end{cases} \quad (2.27)$$

Ainsi, on peut écrire

$$\omega(k) = \sum_{i=1}^N f_i S(k - k_i) \quad (2.28)$$

avec

$$S(x) = \frac{h}{L} \begin{cases} \cos \frac{\pi x}{Nh} \frac{\sin \frac{\pi x}{h}}{\sin \frac{\pi x}{Nh}} & \text{si } N \text{ est pair} \\ \frac{\sin \frac{\pi x}{h}}{\sin \frac{\pi x}{Nh}} & \text{si } N \text{ est impair} \end{cases} \quad (2.29)$$

$$(2.30)$$

On voit *a posteriori* que l'on obtient une fonction d'interpolation réelle ce qui justifie notre réécriture de f_i selon l'équation 2.20.

À l'annexe B on discute les raisons de la convergence extrêmement rapide de cette méthode. En particulier on explique que c'est une méthode d'ordre infini alors que les méthodes de différences finies sont généralement d'ordre 2.

2.3.2 Différentiation spectrale en dimension 1 : la matrice de différentiation

Dans le paragraphe précédent on a obtenu une expression explicite de la fonction d'interpolation $\omega(k)$. Ceci nous permet alors d'obtenir les dérivées v_i aux points k_i en les identifiant aux dérivées de la fonction $\omega(k)$:

$$v_i = \omega'(k_i) \quad (2.31)$$

$$v_i = \sum_{j=1}^N f_j S'(k_i - k_j) \quad (2.32)$$

or on a

$$S'(x) = \frac{h}{L} \begin{cases} -\frac{\pi}{Nh} \sin \frac{\pi x}{h} + \cos \frac{\pi x}{Nh} \frac{\pi}{h} \cos \frac{\pi x}{h} \sin \frac{\pi x}{Nh} - \frac{\pi}{Nh} \sin \frac{\pi x}{h} \cos \frac{\pi x}{Nh} & \text{si } N \text{ est pair} \\ \frac{\pi}{h} \cos \frac{\pi x}{h} \sin \frac{\pi x}{Nh} - \frac{\pi}{Nh} \sin \frac{\pi x}{h} \cos \frac{\pi x}{Nh} & \text{si } N \text{ est impair} \end{cases} \quad (2.33)$$

$$(2.34)$$

comme $k_i - k_j = h(i - j)$, on obtient

$$S'(k_i - k_j) = \frac{h}{L} \begin{cases} \frac{\pi}{h} (-1)^{(i-j)} \cot \frac{\pi(i-j)}{N} & \text{si } i \neq j \quad 0 \text{ sinon } (N \text{ pair}) \\ \frac{\pi}{h} (-1)^{(i-j)} \frac{1}{\sin \frac{\pi(i-j)}{N}} & \text{si } i \neq j \quad 0 \text{ sinon } (N \text{ impair}) \end{cases} \quad (2.35)$$

$$(2.36)$$

Si on définit $D_{ij} = S'(k_i - k_j)$ pour $i, j = 1, \dots, N$, l'équation 2.32 devient

$$v_i = \sum_{j=1}^N D_{ij} f_j \quad i=1, \dots, N \quad (2.37)$$

Ces équations peuvent également s'écrire sous forme matricielle en définissant la matrice $\bar{\bar{D}}$ de composantes D_{ij} , ainsi que les vecteurs $\vec{v} = \{v_i\}_{i=1, \dots, N}$ et $\vec{f} = \{f_i\}_{i=1, \dots, N}$. On écrit alors

$$\vec{v} = \bar{\bar{D}} \vec{f} \quad (2.38)$$

La dérivée d'une fonction f s'obtient donc par simple multiplication matricielle. Plus généralement, la dérivée $n^{\text{ième}}$ s'obtient par n applications de la matrice $\bar{\bar{D}}$ sur le vecteur \vec{f} .

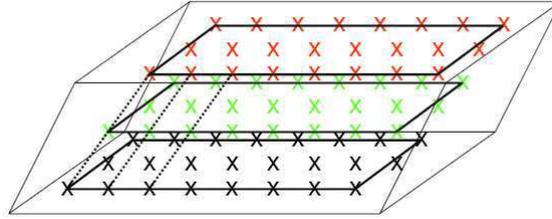


FIG. 2.3 – Cellule de l'espace réciproque. Les points de \mathcal{G} sont représentés de couleurs différentes pour différentes valeurs de k_z . Les traits en pointillés relient, suivant k_z , les points de même coordonnées k_x et k_y

2.3.3 Différentiation spectrale en dimension 3

Dans les paragraphes précédent on a établi la mise en oeuvre et les propriétés de convergence de la technique en dimension 1. La méthode doit maintenant être généralisée au cas tridimensionnel pour être appliquée aux relations de dispersion $\varepsilon_n(\vec{k}) = \varepsilon_n(k_x, k_y, k_z)$. Le problème numérique est donc le suivant : la fonction $f(\vec{k}) = f(k_x, k_y, k_z)$ est connue seulement aux points $\vec{k}_i = (k_i)^j \vec{e}_j = i \frac{\|\vec{G}_j\|}{\mathcal{N}_j} \vec{e}_j$ ou \mathcal{N}_j est le nombre de segments obtenus par discrétisation de \vec{G}_j . On veut calculer le gradient de $f(\vec{k})$ en ces points :

$$\nabla_k f(\vec{k}) = \frac{\partial(\vec{k})}{\partial k^j} \vec{e}^j = v_j \vec{e}^j = v^j \vec{e}_j \quad (2.39)$$

Rappelons qu'il convient de distinguer les composantes covariantes des composantes contravariantes car en général $(\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3)$ n'est pas orthogonal.

De la même façon qu'au paragraphe 2.3.2 on a obtenu une approximation de la dérivée \vec{v} de la fonction $f(k)$ aux points k_i par application de la matrice $\bar{\bar{D}}$ sur le vecteur \vec{f} , $\vec{f} = \bar{\bar{D}}\vec{v}$, ici on va chercher à écrire une approximation des composantes du gradient de f sous la forme $\bar{\bar{D}}_j \vec{f}$.

\vec{f} est un vecteur formé de l'ensemble des $f(\vec{k}_i)$ où les \vec{k}_i sont les points de la grille représentée sur la figure 2.3. Pour cela le plus simple est d'appliquer la méthode de différentiation spectrale indépendamment à chacune des composantes.

Afin d'obtenir une expression explicite pour les matrices $\bar{\bar{D}}_j$ il est nécessaire de préciser

- i) quelles composantes du gradient vont être calculées (covariantes ou contravariantes)

ii) la numérotation des points \vec{k}_i permettant de construire le vecteur \vec{f} .

On verra dans la suite que ce sont les composantes covariantes de $\nabla_k f$ que l'on obtient les plus facilement car les v_j sont aussi les dérivées normales le long des vecteurs $\vec{e}_j : v_j = \vec{e}_j \cdot \nabla_k f$. Il reste à fixer la numérotation des \vec{k}_i . Lorsque l'on représente les valeurs prises par la fonction $f(\vec{k})$ sur la grille \mathcal{G} par un vecteur \vec{f} de longueur $\mathcal{N}_1 \mathcal{N}_2 \mathcal{N}_3$ on réalise une application \mathcal{M} de $\mathcal{G} = \{\alpha = 1, \dots, \mathcal{N}_1, \beta = 1, \dots, \mathcal{N}_2, \gamma = 1, \dots, \mathcal{N}_3\}$ vers $(1, \dots, \mathcal{N}_1 \mathcal{N}_2 \mathcal{N}_3)$:

$$\begin{aligned} \mathcal{M} : \quad \mathcal{G} &\longmapsto (1, \dots, \mathcal{N}_1 \mathcal{N}_2 \mathcal{N}_3) \\ \mathcal{M}(\alpha, \beta, \gamma) &= i \end{aligned} \tag{2.40}$$

L'application \mathcal{M} doit être bijective mais sa forme explicite est quelconque. On peut donc choisir une expression qui facilitera l'implémentation numérique des \bar{D}_j .

Prenons

$$i = \mathcal{M}(\alpha, \beta, \gamma) = \gamma + (\beta - 1)\mathcal{N}_3 + (\alpha - 1)\mathcal{N}_2 \mathcal{N}_3 \tag{2.41}$$

le vecteur \vec{f} peut alors être représenté par

$$\vec{f} = \begin{bmatrix} f(1, 1, 1) \\ f(1, 1, 2) \\ \vdots \\ f(1, 1, \mathcal{N}_3) \\ \hline f(1, 2, 1) \\ \vdots \\ f(1, 2, \mathcal{N}_3) \\ \hline \vdots \\ \hline \vdots \\ \hline f(\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2, 1) \\ \vdots \\ f(\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2, \mathcal{N}_3) \end{bmatrix}$$

On obtient alors facilement la matrice approximant la dérivée covariante dans la direction \vec{e}_3 .

En effet si on applique la matrice de différentiation spectrale unidimensionnelle $\bar{\bar{D}}$ dans la direction \vec{e}_3 (voir figure 2.3). On obtient,

$$\bar{\bar{D}}_3 = \left[\begin{array}{cccccc} \bar{\bar{D}}(\mathcal{N}_3, \mathcal{N}_3) & & & & & \\ & \bar{\bar{D}}(\mathcal{N}_3, \mathcal{N}_3) & & & & \\ & & \dots & & & \\ & & & \dots & & \\ & & & & \dots & \\ & & & & & \bar{\bar{D}}(\mathcal{N}_3, \mathcal{N}_3) \end{array} \right]$$

Cette matrice peut également s'écrire

$$\bar{\bar{D}}_3 = \bar{\bar{I}}(\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_1) \otimes \bar{\bar{I}}(\mathcal{N}_2, \mathcal{N}_2) \otimes \bar{\bar{D}}(\mathcal{N}_3, \mathcal{N}_3) \quad (2.42)$$

De la même façon que pour $\bar{\bar{D}}_3$, en appliquant la matrice $\bar{\bar{D}}_3$ le long des axes \vec{e}_2 et \vec{e}_1 , on obtient $\bar{\bar{D}}_2$ et $\bar{\bar{D}}_1$:

$$\bar{\bar{D}}_2 = \bar{\bar{I}}(\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_1) \otimes \bar{\bar{D}}(\mathcal{N}_2, \mathcal{N}_2) \otimes \bar{\bar{I}}(\mathcal{N}_3, \mathcal{N}_3) \quad (2.43)$$

$$\bar{\bar{D}}_1 = \bar{\bar{D}}(\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_1) \otimes \bar{\bar{I}}(\mathcal{N}_2, \mathcal{N}_2) \otimes \bar{\bar{I}}(\mathcal{N}_3, \mathcal{N}_3) \quad (2.44)$$

Ainsi on obtient une approximation des composantes \vec{v}_i covariantes du gradient,

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{v}_1 \simeq \bar{\bar{D}}_1 \vec{f} \\ \vec{v}_2 \simeq \bar{\bar{D}}_2 \vec{f} \\ \vec{v}_3 \simeq \bar{\bar{D}}_3 \vec{f} \end{array} \right. \quad (2.45)$$

$$(2.46)$$

en utilisant les expressions précédentes pour les matrices $\bar{\bar{D}}_j$.

C'est cette méthode qui sera mise en oeuvre pour le calcul des vitesses apparaissant dans les fonctions de transport. Notons également que les formes 2.42, 2.43, 2.44 obtenues pour les matrices $\bar{\bar{D}}_j$ sont particulièrement intéressantes du point de vue pratique. En effet il n'est pas nécessaire de stocker les grandes matrices $\bar{\bar{D}}_j$, de taille $\mathcal{N}_1 \mathcal{N}_2 \mathcal{N}_3$ mais seulement les matrices $\bar{\bar{D}}(\mathcal{N}_j, \mathcal{N}_j)$, de taille beaucoup plus modeste, ce qui élimine les problèmes de

mémoire. Sans cette simplification il aurait probablement été difficile de réaliser les calculs présentés dans la suite¹.

¹les calculs de transport ont été réalisés sur des PC pentium 3 GHz et 2 Go de RAM

Chapitre 3

CALCUL DU TENSEUR DE HALL

3.1 Le libre parcours moyen et la fonction de transport magnétique

Dans les chapitres précédents on a exprimé les coefficients de Onsager à partir de la fonction de transport $\bar{\sigma}(\varepsilon)$ puis explicité les méthodes numériques permettant de la calculer. Ce bref chapitre étend cette discussion au cas où le système est isotherme et soumis à un champ magnétique \vec{B} , et ainsi nous permet d'obtenir le tenseur de Hall \vec{R}_H .

Nous allons donc repartir de l'équation 1.35 avec $\vec{\nabla}T = 0$ et chercher une solution de la forme

$$f^n - f_0 \equiv f_1^n = e\vec{E} \cdot \vec{\Lambda}^n(\vec{k}) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \quad (3.1)$$

où $\vec{\Lambda}^n(\vec{k}) = \Lambda^{n,s}(\vec{k})\vec{e}_s$, le libre parcours moyen des électrons, est à déterminer. n est l'indice de bande.

Mais avant de résoudre cette équation on peut obtenir *a priori* la forme du tenseur de conductivité, qui cette fois dépend du champ \vec{B} . En effet on a :

$$\vec{j} = \frac{1}{V} \sum_{kn} -e\vec{v}_k^n f^n \quad (3.2)$$

$$= -\frac{e}{V} \sum_{kn} \vec{v}_k^n f_1^n \quad (3.3)$$

$$= -\frac{e^2}{V} \sum_{kn} \vec{v}_k^n \vec{E} \cdot \vec{\Lambda}^n(\vec{k}) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \quad (3.4)$$

$$\vec{j} = -\frac{e^2}{V} \sum_{kn} \{ \vec{\Lambda}^n(\vec{k}) \otimes \vec{v}_k^n \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \} \cdot \vec{E} \quad (3.5)$$

$$(3.6)$$

On obtient donc le tenseur de conductivité $\bar{\sigma}$,

$$\bar{\sigma} = \int d\varepsilon \frac{\partial f_0}{\partial \mu} \bar{\sigma}_B(\varepsilon) \quad (3.7)$$

où la fonction de transport magnétique $\bar{\sigma}_B(\varepsilon)$ est défini par

$$\bar{\sigma}_B(\varepsilon) = \frac{e^2}{V} \sum_{kn} \{ \vec{\Lambda}^n(\vec{k}) \otimes \vec{v}_k^n \} \delta(\varepsilon - \varepsilon^n(\vec{k})) \quad (3.8)$$

$$= \frac{e^2}{(2\pi)^3} \sum_n \int \frac{dS}{|\vec{\nabla}_{\vec{k}} \varepsilon^n(\vec{k})|} \{ \vec{\Lambda}^n(\vec{k}) \otimes \vec{v}_k^n \} \quad (3.9)$$

On remarque donc qu'à nouveau la conductivité est le moment d'ordre zéro d'une fonction de transport.

Résolvons maintenant l'équation 1.35 dans les conditions décrites précédemment. En introduisant 3.1 dans cette équation on obtient

$$-\frac{e}{\tau} \vec{E} \cdot \vec{\Lambda}^n(\vec{k}) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = -\frac{e}{\hbar} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \vec{E} \cdot \vec{\nabla}_k \varepsilon^n(\vec{k}) - \frac{e^2}{\hbar} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} (\vec{v}_k^n \times \vec{B}) \cdot \vec{\nabla}_k (\vec{E} \cdot \vec{\Lambda}^n(\vec{k})) \quad (3.10)$$

et comme $(\vec{v}_k^n \times \vec{B}) \cdot \vec{\nabla}_k (\vec{E} \cdot \vec{\Lambda}^n(\vec{k})) = \vec{E} \cdot [(\vec{v}_k^n \times \vec{B}) \cdot \vec{\nabla}_k \Lambda^{n,s}(\vec{k})] \vec{e}_s$

on a finalement

$$\vec{\Lambda}^n(\vec{k}) = \frac{\tau}{\hbar} \vec{\nabla}_k \varepsilon^n(\vec{k}) + \frac{\tau e}{\hbar} [(\vec{v}_k^n \times \vec{B}) \cdot \vec{\nabla}_k \Lambda^{n,s}(\vec{k})] \vec{e}_s \quad (3.11)$$

En projetant sur \vec{e}_s on obtient

$$\Lambda^{n,s}(\vec{k}) = \frac{\tau}{\hbar} \partial_i \varepsilon^n(\vec{k}) g^{is} + \frac{\tau e}{\hbar} [(\vec{v}_k^n \times \vec{B}) \cdot \vec{\nabla}_k \Lambda^{n,s}(\vec{k})], \quad \text{avec } s = 1, 2, 3 \quad (3.12)$$

Puis comme $\vec{e}_r \times \vec{e}_s = (\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3) \varepsilon_{rst} \vec{e}^t$ on a finalement

$$\Lambda^{n,s}(\vec{k}) = \frac{\tau}{\hbar} \partial_i (\varepsilon^n(\vec{k})) g^{is} + \frac{\tau e}{\hbar^2} (\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3) \partial_t (\varepsilon^n(\vec{k})) B_u \partial_l (\Lambda^{n,s}(\vec{k})) g^{ti} g^{uj} g^{kl} \varepsilon_{ijk} \quad (3.13)$$

On a donc obtenu un système d'équations pour $\Lambda^{n,s}$ (s=1,2,3) qui peut être résolu par itérations.

L'avantage de cette formulation, dont la forme peut paraître un peu compliquée, est qu'elle

fait apparaître les dérivées covariantes $\partial_i = \frac{\partial}{\partial k^i}$ dont on a vu qu'une approximation numérique est obtenue par application des matrices $\bar{\bar{D}}_j$ sur le vecteur \vec{f} . Ainsi, on obtient l'approximation numérique du libre parcours moyen en écrivant cette équation dans le langage du paragraphe 2.3.3.

Notons $\vec{\varepsilon}^n$ et $\vec{\Lambda}^{n,s}$ les vecteurs représentant respectivement les fonctions $\varepsilon^n(\vec{k})$ et $\Lambda^{n,s}(\vec{k})$ sur la grille \mathcal{G} et obtenus avec la numérotation 2.41. On a alors

$$\vec{\Lambda}^{n,s} = \frac{\tau}{\hbar} g^{is} \bar{\bar{D}}_i \vec{\varepsilon}^n + \frac{\tau e}{\hbar^2} (\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3) g^{ti} g^{uj} g^{kl} \varepsilon_{ijk} B_u \bar{\bar{D}}_t \vec{\varepsilon}^n \bar{\bar{D}}_l (\vec{\Lambda}^{n,s}) \quad (3.14)$$

La fonction de transport magnétique (Eq 3.9), et finalement le tenseur de conductivité, est ensuite calculé par la méthode des tétraèdres présentée dans le chapitre précédent.

Le détail de l'implémentation de cette méthode est donné dans l'annexe C, ainsi que l'organigramme de la procédure de calcul.

3.1.1 Le tenseur de Hall

Lorsque l'on applique un champ magnétique \vec{B} sur un échantillon parcouru par un courant \vec{j} , un champ électrique est créé dans la direction perpendiculaire à \vec{B} et \vec{j} pour maintenir le courant nul dans cette direction. Ce champ électrique est le champ de Hall.

Habituellement on définit le coefficient Hall, R , en écrivant que ce champ est proportionnel à j et B . ceci est évidemment valide seulement dans la limite des champs faibles.

Par exemple, si le courant est appliqué dans la direction x , j_x , et le champ magnétique dans la direction z , B_z , on obtient un champ de Hall dans la direction y ,

$$E_y = R_{zz} j_x B_z \quad (3.15)$$

Plus généralement,

$$E_j = R_{kk} j_i B_k \quad (3.16)$$

et les coefficients R_{ij} définissent alors le tenseur de Hall.

En fait cette formulation n'est pas pratique pour calculer R_{ij} à partir de l'équation de Boltz-

mann et du tenseur de conductivité $\bar{\sigma}(\vec{B})$.

Considérons plutôt les relations

$$\vec{j} = \bar{\sigma}(\vec{B})\vec{E} \quad (3.17)$$

$$\vec{E} = \bar{\rho}(\vec{B})\vec{j} \quad (3.18)$$

et décomposons $\bar{\sigma}(\vec{B})$ et $\bar{\rho}(\vec{B})$ en parties symétriques et anti-symétriques :

$$\vec{j} = \bar{\sigma}_s(\vec{B})\vec{E} + \bar{\sigma}_a(\vec{B})\vec{E} \quad (3.19)$$

$$\vec{E} = \bar{\rho}_s(\vec{B})\vec{j} + \bar{\rho}_a(\vec{B})\vec{j} \quad (3.20)$$

En dimension 3 l'action d'un tenseur anti-symétrique peut être représenté par un produit vectoriel. On définit alors les vecteurs $\vec{s}(\vec{B})$ et $\vec{r}(\vec{B})$ tels que

$$\vec{j} = \bar{\sigma}_s(\vec{B})\vec{E} + \vec{s}(\vec{B}) \times \vec{E} \quad (3.21)$$

$$\vec{E} = \bar{\rho}_s(\vec{B})\vec{j} + \vec{r}(\vec{B}) \times \vec{j} \quad (3.22)$$

Les tenseurs $\bar{\sigma}(\vec{B})$ et $\bar{\rho}(\vec{B})$ doivent satisfaire aux relations de réciprocité de Onsager qui sont une conséquence de l'invariance du système par renversement du temps :

$$\bar{\sigma}_{ij}(\vec{B}) = \bar{\sigma}_{ji}(-\vec{B}) \quad (3.23)$$

$$\bar{\rho}_{ij}(\vec{B}) = \bar{\rho}_{ji}(-\vec{B}) \quad (3.24)$$

On obtient alors facilement que la partie symétrique des tenseurs $\bar{\sigma}(\vec{B})$ et $\bar{\rho}(\vec{B})$ est une fonction paire de \vec{B} et la partie anti-symétrique une fonction impaire. Par exemple pour le tenseur de résistivité

$$\bar{\rho}_{s,ij}(-\vec{B}) = \frac{1}{2}[\bar{\rho}_{ij}(-\vec{B}) + \bar{\rho}_{ji}(-\vec{B})] = \frac{1}{2}[\bar{\rho}_{ji}(\vec{B}) + \bar{\rho}_{ij}(\vec{B})] = \bar{\rho}_{s,ij}(\vec{B}) \quad (3.25)$$

$$\bar{\rho}_{a,ij}(-\vec{B}) = \frac{1}{2}[\bar{\rho}_{ij}(-\vec{B}) - \bar{\rho}_{ji}(-\vec{B})] = \frac{1}{2}[\bar{\rho}_{ji}(\vec{B}) - \bar{\rho}_{ij}(\vec{B})] = -\bar{\rho}_{a,ij}(\vec{B}) \quad (3.26)$$

Ainsi, si on développe les tenseurs $\bar{\sigma}(\vec{B})$ et $\bar{\rho}(\vec{B})$ en puissances de B , on obtient pour les parties symétriques et anti-symétriques, à l'ordre le plus bas,

$$\sigma_{ij}(\vec{B}) = \sigma_{ij}(0) + O(B^2) \quad \text{et} \quad s_i(\vec{B}) = \sum_j S_{ij} B_j + O(B^3) \quad (3.27)$$

$$\rho_{ij}(\vec{B}) = \rho_{ij}(0) + O(B^2) \quad \text{et} \quad r_i(\vec{B}) = \sum_j R_{ij} B_j + O(B^3) \quad (3.28)$$

$$(3.29)$$

Par définition, $\bar{R} = [R_{ij}]$ est le tenseur de Hall.

Finalement les équations 3.21 et 3.22 s'écrivent

$$\vec{j} = \bar{\sigma}_s(0)\vec{E} + (\bar{S}\vec{B}) \times \vec{E} + O(B^2) \quad (3.30)$$

$$\vec{E} = \bar{\rho}_s(\vec{B})\vec{j} + (\bar{R}\vec{B}) \times \vec{j} + O(B^2) \quad (3.31)$$

Maintenant si on note $\bar{\mathcal{A}}_S$ et $\bar{\mathcal{A}}_R$ les tenseurs anti-symétriques associés aux vecteurs $\bar{S}\vec{B}$ et $\bar{R}\vec{B}$ ¹, on a

$$\vec{j} = \bar{\sigma}_s(0)\vec{E} + \bar{\mathcal{A}}_S\vec{E} + O(B^2) \quad (3.32)$$

$$\vec{E} = \bar{\rho}_s(\vec{B})\vec{j} + \bar{\mathcal{A}}_R\vec{j} + O(B^2) \quad (3.33)$$

d'où l'on tire

$$\bar{\mathcal{A}}_R = -\bar{\sigma}_s(0)^{-1}\bar{\mathcal{A}}_S\bar{\sigma}_s(0)^{-1} \quad (3.34)$$

Cette démarche un peu laborieuse a un intérêt. Elle nous permet d'exprimer le tenseur anti-symétrique associé à $\bar{R}\vec{B}$ à partir d'une approximation des parties symétriques ($\bar{\sigma}_s(0)$) et anti-symétriques ($\bar{\mathcal{A}}_S$), c'est à dire à partir de quantités qui peuvent numériquement être calculées (à partir des équations 3.9 et 3.14).

L'autre avantage est que l'équation 3.34 est indépendante du système de coordonnées choisi et permet donc un calcul automatique des coefficients de Hall lorsque l'on a choisi la direction de \vec{B} . Ce doit être le cas pour que l'utilisation du programme de calcul des coefficients

¹qui sont les approximations à l'ordre B des tenseurs $\bar{\sigma}_a$ et $\bar{\rho}_a$

de transport reste simple dans les systèmes cristallin non orthogonaux.

Afin de réaliser un calcul pratique de \bar{R} il reste à préciser l'approximation de $\bar{\Lambda}^n(\vec{k})$, obtenue à partir de l'équation 3.13 (ou 3.14), que l'on doit choisir. C'est l'approximation qui donne une partie symétrique de \bar{R} indépendante de \vec{B} et une partie anti-symétrique d'ordre B . On voit facilement que l'on obtient cela en itérant une seule fois l'équation 3.13 :

$$\Lambda^{n,s}(\vec{k}) = \frac{\tau}{\hbar} \partial_i(\varepsilon^n(\vec{k})) g^{is} + \frac{\tau e}{\hbar^2} (\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3) \partial_t(\varepsilon^n(\vec{k})) B_u \partial_l \left(\frac{\tau}{\hbar} \partial_w(\varepsilon^n(\vec{k})) g^{ws} \right) g^{ti} g^{uj} g^{kl} \varepsilon_{ijk} \quad (3.35)$$

Il est bien sûr possible d'obtenir des effets d'ordre supérieur comme la magnétoresistance en réalisant plusieurs itérations, mais numériquement il est probablement beaucoup plus efficace d'inverser directement l'équation 3.14 qui est de la forme $\Lambda = P + Q\Lambda$. De plus, on remarque qu'au premier ordre en B , cette formule se réduit aux formules de Ziman [77] dans le cas des composés cubiques.

Chapitre 4

APPLICATION À DEUX MÉTAUX SIMPLES : SODIUM ET ZINC

Nous appliquons les méthodes décrites au chapitre précédent pour calculer le pouvoir thermoélectrique et le coefficient Hall du sodium et du zinc [19].

Nous considérons le Sodium afin de détailler l'utilisation du programme dans un cas simple, puis pour valider son implémentation en comparant les résultats obtenus à ceux du modèle des électrons libres.

Nous nous intéressons ensuite au zinc et discutons l'approximation du temps de relaxation formulée au chapitre 1.

4.1 Le test du sodium : comparaison avec le modèle des électrons libres

Lorsque le hamiltonien du système est celui des électrons libres on peut calculer exactement les coefficients de transport. En effet si $\varepsilon(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ et $\tau = C^{te}$, on a

$$\sigma(\varepsilon) = \frac{e^2 \tau}{3\pi^2 m} \left(\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2} \right)^{3/2} \quad (4.1)$$

et donc

$$\sigma = \frac{e^2 \tau k_F^3}{3\pi^2 m} \quad (4.2)$$

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 m}{(-e)\hbar^2 k_F^2} T \quad (4.3)$$

$$R_H = \frac{3\pi^2}{(-e)k_F^3} \quad (4.4)$$

Le sodium cubique centré est décrit avec une très bonne approximation par le modèle des électrons libres. Sa surface de Fermi est très voisine d'une sphère et on a $k_F^{calcul} = 0.62\Gamma H = 0.62\frac{2\pi}{a} = 0.9082\text{\AA}^{-1}$ alors que le modèle des électrons libres donne $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3} = 0.9088$

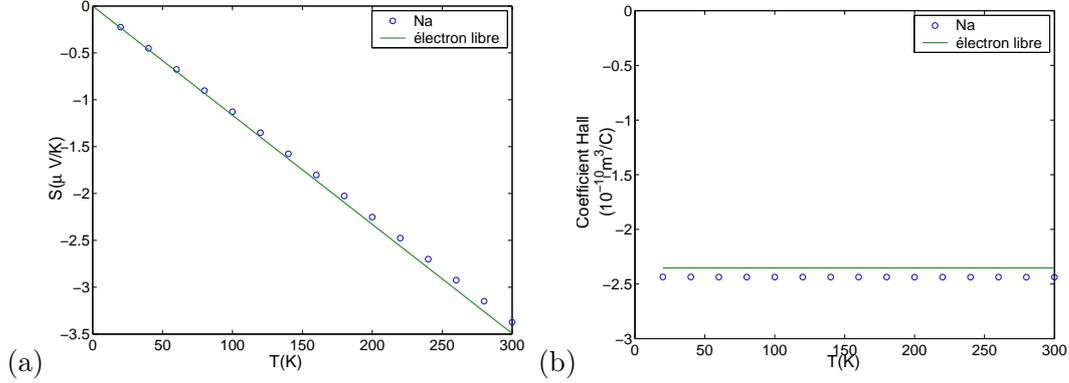


FIG. 4.1 – Pouvoir thermoélectrique (a) et coefficient Hall (a) du Sodium calculés avec 100000 points dans la première zone de Brillouin. Ces calculs sont comparés avec le modèle des électrons libres.

\AA^{-1} . On peut donc comparer directement les résultats obtenus à partir des équations des chapitres précédents et de la structure de bandes du Sodium à ceux des électrons libres. Ces calculs sont montrés figure 4.1 ; il est clair que l'accord est excellent.

Le potentiel chimique $\mu = \mu(T)$ qui apparaît dans l'équation 1.44 est déterminé pour chaque température à partir du nombre d'électrons n ,

$$n = \int^{\mu} d\varepsilon f_0(\varepsilon)g(\varepsilon) \quad (4.5)$$

$g(\varepsilon)$ est la densité d'états et $f_0(\varepsilon)$ la fonction de Fermi-Dirac. De plus, pour calculer les intégrales 1.44, la fonction de transport obtenue par la méthode des tétraèdres est interpolée par morceaux en utilisant des polynômes d'Hermite. Elle est ensuite recalculée sur une grille plus fine avant d'être intégrée par la méthode des trapèzes. Cette partie du calcul est réalisée en post-traitement sous Matlab afin de faciliter la présentation graphique des résultats.

On procède de la façon suivante pour calculer le coefficient Hall. La fonction de transport magnétique 3.9, 3.11 est calculée en plaçant le champ magnétique le long du vecteur \vec{a} de la maille cubique. On obtient alors la conductivité 3.6 en intégrant la fonction de transport comme précédemment. Ensuite on utilise l'équation 3.34 pour obtenir $\bar{\mathcal{A}}_R$ qui est le tenseur antisymétrique associé à $\bar{R}\vec{B}$. Sous forme matricielle, si on se place dans le repère interna-

tional de cristallographie ¹ on a

$$\bar{R}\bar{B} = \begin{pmatrix} R_{11} & 0 & 0 \\ 0 & R_{11} & 0 \\ 0 & 0 & R_{11} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} B \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \Rightarrow \mathcal{A}_R = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -BR_{11} \\ 0 & BR_{11} & 0 \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

Il suffit donc de lire la matrice $\frac{1}{B}\bar{\mathcal{A}}_R$ pour connaître $R_H = R_{11}$.

Bien que le Sodium ait une structure cubique, ce calcul nous permet également de tester la conformité de l'implémentation vis à vis de la symétrie. En effet, le calcul de la structure électronique n'est pas effectué dans la maille cubique mais dans la cellule primitive rombohédrique. La cellule \mathcal{C} de l'espace réciproque introduite au chapitre 2 est donc également rombohédrique.

4.2 Le zinc hcp

4.2.1 Pouvoir thermoélectrique du zinc

Dans la suite nous souhaitons calculer le pouvoir thermoélectrique du zinc hexagonal compact. Sa densité d'états, calculée à partir du programme Wien2k², est représentée figure 4.2a. On distingue facilement le pic d du reste des états qui sont principalement de symétrie s . On peut donc schématiser la densité d'états à partir d'une bande s et d'une bande d . Le niveau de Fermi est situé dans la bande s car les niveaux d sont complètement remplis. Dans cette région les pentes de la densité d'états et de la fonction de transport sont faibles comme on peut le vérifier à partir de la figure 4.2b. La courbe en bleu correspond à la fonction de transport dans le plan de base, et celle en rouge le long de l'axe c . On a utilisé un temps de relaxation constant pour le calcul de $\bar{\sigma}(\varepsilon)$.

D'après les équations 1.44, 1.45 et 1.22, si on utilise le développement de Sommerfeld, on obtient que \bar{S} est proportionnel à la pente de $\bar{\sigma}(\varepsilon)$ au niveau de Fermi. Ainsi, le pouvoir thermoélectrique de Zn est faible pour chacune de ses composantes, et celles-ci ont même signe.

¹dans ce cas c'est simplement le repère de la maille cubique

²dans ce travail toutes les structures électroniques sont calculées à partir du programme Wien2k [8]

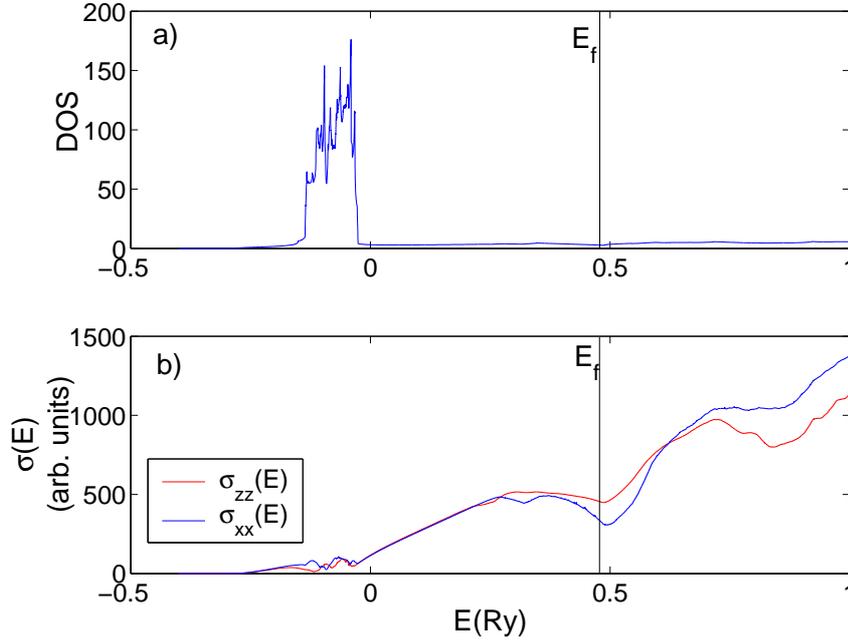


FIG. 4.2 – Densité d'états (a) et fonction de transport (b) de Zn

Du point de vue numérique, la faible pente de $\bar{\sigma}(\varepsilon)$ complique l'évaluation de \bar{S} . En effet d'après 1.22 pour obtenir \bar{S} il est nécessaire de calculer \mathcal{L}_{12} qui est un moment d'ordre 1 de $\bar{\sigma}(\varepsilon)$:

$$\bar{\mathcal{L}}_{12} = \int d\varepsilon \frac{\partial f_0}{\partial \mu} \left(\frac{\varepsilon - \mu}{-e} \right) \bar{\sigma}(\varepsilon) \quad (4.7)$$

Dans cette équation l'intégrande change de signe à $\varepsilon = \mu$ car $\bar{\sigma}(\varepsilon)$ et $\frac{\partial f_0}{\partial \mu}$ sont des fonctions positives. \mathcal{L}_{12} est la différence de deux quantités, correspondant à $\varepsilon > \mu$ et $\varepsilon < \mu$, et sa valeur est largement déterminée par le comportement de $\bar{\sigma}(\varepsilon)$ au voisinage de E_f . Si la pente de $\bar{\sigma}(\varepsilon)$ est faible la différence de ces quantités est petite et le calcul de \mathcal{L}_{12} devient sensible aux incertitudes numériques pesant sur $\bar{\sigma}(\varepsilon)$. Par exemple si on calcule \bar{S} pour différents nombres de points dans la première zone de Brillouin, 400000 ne sont pas suffisants pour converger. Il est numériquement préférable de ramener le calcul à celui de l'intégrale d'une quantité définie positive. Comme on a l'identité

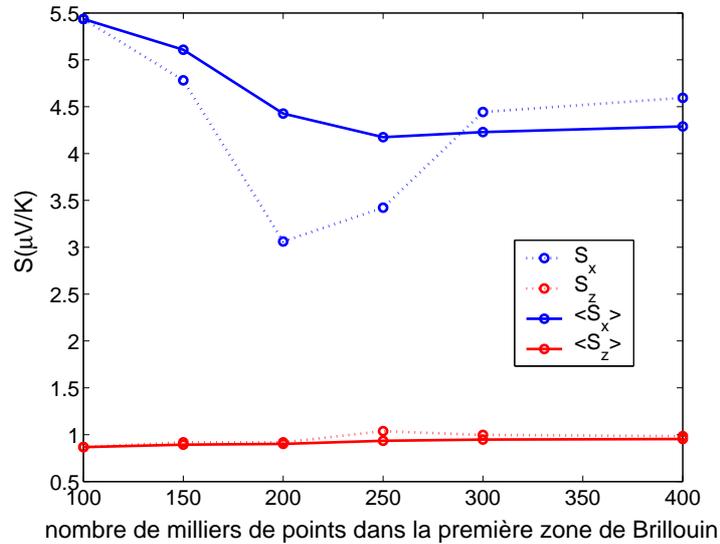


FIG. 4.3 – Convergence du tenseur thermoélectrique à $T=300$ K

$$(\varepsilon - \mu) \frac{\partial f_0}{\partial \mu} = T \frac{\partial f_0}{\partial T} \quad (4.8)$$

on obtient

$$\bar{\mathcal{L}}_{12} = \frac{T}{-e} \frac{d}{dT} \int d\varepsilon f_0(\varepsilon) \bar{\sigma}(\varepsilon) \quad (4.9)$$

L'intégrande est maintenant défini positif. La fonction à intégrer ne tend plus vers 0 en $-\infty$; il semble qu'on ne puisse plus borner le domaine d'intégration pour calculer l'intégrale numériquement. Cependant comme c'est la variation de cette intégrale avec la température qui nous intéresse, et que la fonction de Fermi-Dirac tend rapidement vers 1 en dessous de μ on peut restreindre l'intégration à quelques eV en dessous de μ . Les courbes de convergence obtenues pour $\bar{S}(T = 300K)$ en utilisant cette méthode sont montrées figure 4.3. Les courbes en pointillés indiquent les composantes de \bar{S} en fonction du nombre de points dans la première zone de Brillouin alors que les courbes en trait plein montrent la convergence de la moyenne cumulée de \bar{S} . On voit nettement que la composante du pouvoir thermoélectrique le long de l'axe c converge beaucoup plus facilement que la composante dans le plan de base. On comprend cela en représentant la surface de Fermi de Zn dans la cellule \mathcal{C} (figure 4.4).

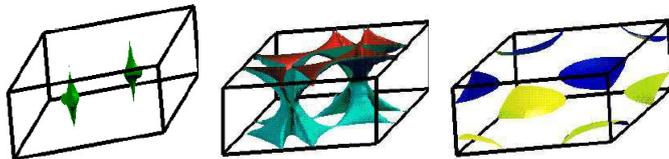
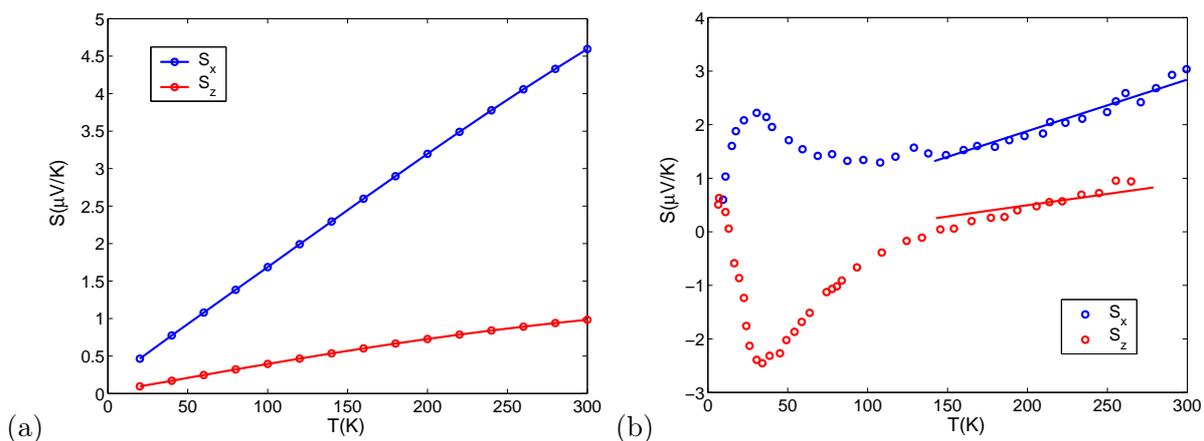
FIG. 4.4 – Les trois nappes de la surface de Fermi du zinc représentée dans la cellule \mathcal{C} 

FIG. 4.5 – Pouvoir théorique (a) et expérimental [52] (b) du zinc

Les vitesses des électrons, normales à la surface de Fermi, varient plus lentement le long de l'axe c que dans le plan de base.

On a représenté la variation de \bar{S} avec la température sur la figure 4.5a et les résultats expérimentaux se trouvent figure 4.5b. Les courbes expérimentales sont très différentes des résultats théoriques aux très basses températures. Dans cette région le pouvoir thermoélectrique comporte une contribution supplémentaire à celle donnée par l'équation 1.22. En effet jusqu'à présent on a considéré le système des phonons en quasi-équilibre ; il n'intervient que *via* la diffusion des électrons par les phonons. Cette description est assez correcte aux hautes températures où les interactions phonon-phonon, phonon-impureté, maintiennent le système des phonons à l'équilibre. En revanche aux basses températures les interactions phonon-phonon sont réduites et les phonons peuvent se retrouver hors d'équilibre. Le flux des phonons va alors entraîner les électrons, *via* l'interaction électron-phonon, vers les zones froides. Un champ électrique est ainsi créé et une contribution supplémentaire au pouvoir

thermoélectrique apparaît ; c'est le pouvoir thermoélectrique de *phonon-drag*. Ce phénomène n'est pas pris en compte dans notre approche, et donc nous ne pouvons pas décrire les bosses observées expérimentalement autour de 30 K. Lorsque la température augmente la contribution de *phonon-drag* disparaît (exponentiellement [9, 5]) car le système des phonons retourne à l'équilibre. C'est donc au comportement asymptotique à haute température que l'on doit comparer nos résultats (traits en pointillés sur la figure 4.5b). Dans ce cas on trouve que l'accord est très bon. On a ainsi montré que lorsque la température est suffisamment grande, un temps de relaxation constant conduit à une description raisonnable du pouvoir thermoélectrique.

Mais ce temps de relaxation, constant, est-il isotrope ? En d'autres termes, la relaxation du système est-elle décrite par le tenseur

$$\bar{\bar{\tau}} = \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \tau_{zz} \end{pmatrix} \quad (4.10)$$

ou par le scalaire τ . En fait, on ne peut pas répondre à cette question en discutant les résultats obtenus pour le pouvoir thermoélectrique.

Le temps de relaxation introduit au chapitre 1 est une approximation qui décrit la relaxation du système d'électrons selon un processus de Poisson. Il peut être préférable d'approximer le terme de collisions de l'équation 1.28 de la façon suivante. Si $W_{nn'}(\vec{k}, \vec{k}')$ est la probabilité d'une transition de $n\vec{k}$ vers $n'\vec{k}'$ ce terme s'écrit :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial f^n}{\partial t} \right|_{coll} &= \sum_{n'\vec{k}'} f_{\vec{k}'}^{n'} (1 - f_{\vec{k}}^n) W_{n'n}(\vec{k}', \vec{k}) - f_{\vec{k}}^n (1 - f_{\vec{k}'}^{n'}) W_{nn'}(\vec{k}, \vec{k}') \\ &= \sum_{n'\vec{k}'} (f_1^{n'}(\vec{k}') - f_1^n(\vec{k})) W_{nn'}(\vec{k}, \vec{k}') \\ &= e \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \vec{E} \cdot \sum_{n'\vec{k}'} (\vec{\Lambda}^{n'}(\vec{k}') - \vec{\Lambda}^n(\vec{k})) W_{nn'}(\vec{k}, \vec{k}') \end{aligned}$$

L'approximation du temps de relaxation consiste alors à écrire

$$\sum_{n'\vec{k}'} (\vec{\Lambda}^{n'}(\vec{k}') - \vec{\Lambda}^n(\vec{k})) W_{nn'}(\vec{k}, \vec{k}') = -\bar{\tau}^{-1}(\vec{k}) \vec{\Lambda}^n(\vec{k}) \quad (4.11)$$

On introduit ainsi un temps de relaxation tensoriel.

Si on se place dans le repère où \bar{S} est diagonal, alors pour un temps de relaxation constant, ses composantes sont données par

$$S_{ii} = \frac{1}{-e} \frac{\tau_{ii} \frac{d}{dT} \int d\varepsilon f_0(\varepsilon) \sum_{nk} \{ \vec{v}_k^n \otimes \vec{v}_k^n \}_{ii} \delta(\varepsilon - \varepsilon_k^n)}{\tau_{ii} \int d\varepsilon \frac{\partial f_0}{\partial \mu} \sum_{nk} \{ \vec{v}_k^n \otimes \vec{v}_k^n \}_{ii} \delta(\varepsilon - \varepsilon_k^n)} \quad (4.12)$$

On voit que le pouvoir thermoélectrique est indépendant du temps de relaxation lorsque celui-ci est constant, indépendamment de son caractère scalaire ou tensoriel.

Ce n'est pas le cas de la conductivité qui peut s'écrire

$$\bar{\sigma} = \bar{\tau} \int d\varepsilon \frac{\partial f_0}{\partial \mu} \sum_{nk} \{ \vec{v}_k^n \otimes \vec{v}_k^n \} \delta(\varepsilon - \varepsilon_k^n) \quad (4.13)$$

De plus son rapport d'anisotropie est défini par

$$\alpha_\sigma = \frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{zz}} = \frac{\tau_{xx} \int d\varepsilon \frac{\partial f_0}{\partial \mu} \sum_{nk} \{ \vec{v}_x^n(\vec{k}) \vec{v}_x^n(\vec{k}) \} \delta(\varepsilon - \varepsilon_k^n)}{\tau_{zz} \int d\varepsilon \frac{\partial f_0}{\partial \mu} \sum_{nk} \{ \vec{v}_z^n(\vec{k}) \vec{v}_z^n(\vec{k}) \} \delta(\varepsilon - \varepsilon_k^n)} \equiv \frac{\tau_{xx} \zeta_{xx}}{\tau_{zz} \zeta_{zz}} \quad (4.14)$$

Ainsi en comparant le second terme du membre de droite, $\frac{\zeta_{xx}}{\zeta_{zz}}$, à la valeur mesurée de $\frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{zz}}$ nous pouvons conclure sur l'anisotropie de $\bar{\tau}$. Ces grandeurs sont représentées en fonction de la température sur la figure 4.6. On en déduit que au dessus de 100 K, l'anisotropie du temps de relaxation est sensiblement constante et vaut $\frac{\tau_{xx}}{\tau_{zz}} \sim 1.42$. Ainsi la très faible anisotropie observée expérimentalement sur la conductivité, $\frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{zz}} = 1.04$, provient de la compensation entre l'anisotropie de la surface de Fermi³ et de celle du temps de relaxation qui est liée à l'anisotropie du spectre des phonons. Ces résultats sont en bon accord avec ceux suggérés dans [15] à partir d'un modèle à deux ondes.

On voit aussi que l'approximation du temps de relaxation constant n'est plus valable au dessous de $T \sim 100K$ pour le calcul de l'anisotropie de σ . On peut noter néanmoins que

³exprimée à travers $\frac{\zeta_{xx}}{\zeta_{zz}} = \frac{\int d\varepsilon \frac{\partial f_0}{\partial \mu} \sum_{nk} \{ \vec{v}_x^n(\vec{k}) \vec{v}_x^n(\vec{k}) \} \delta(\varepsilon - \varepsilon_k^n)}{\int d\varepsilon \frac{\partial f_0}{\partial \mu} \sum_{nk} \{ \vec{v}_z^n(\vec{k}) \vec{v}_z^n(\vec{k}) \} \delta(\varepsilon - \varepsilon_k^n)}$

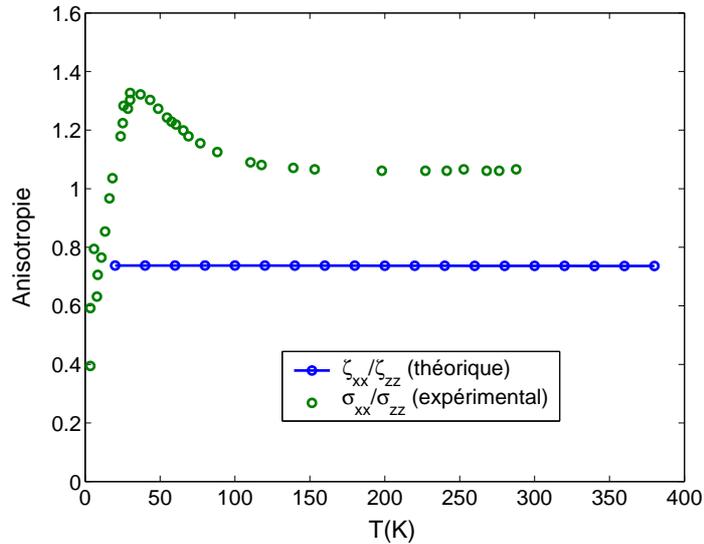


FIG. 4.6 – Facteur $\frac{\zeta_{xx}}{\zeta_{zz}}$ et anisotropie expérimentale de la conductivité du zinc (d’après [52])

cette température est très inférieure à $\theta_D \sim 300K$. Ceci correspond également aux résultats obtenus par Tomlinson en résolvant l’équation de Boltzmann à partir de la méthode variationnelle [66]

4.2.2 Calcul du tenseur de Hall

Les résultats précédents semblent indiquer que la relaxation du système est correctement décrite par un temps de relaxation constant mais anisotrope. Cependant la réversibilité des équations microscopiques induit certaines contraintes sur la relaxation du système vers l’équilibre. Elles s’expriment à travers les relations de réciprocity de Onsager. En particulier, au chapitre précédent ces relations nous ont permis de montrer que le terme d’ordre $O(B)$ du tenseur $\bar{\sigma}(\vec{B})$ est un tenseur anti-symétrique $\bar{\mathcal{A}}_S$. L’existence d’un temps de relaxation tensoriel est-elle compatible avec cette contrainte? En fait à partir des équations 3.9 et 3.11 on peut facilement montrer que non (voir paragraphe 4.2.3). Le temps de relaxation tensoriel introduit pour décrire la conductivité est un moyen pratique de rendre compte de l’anisotropie du spectre de phonon, mais il est incompatible avec la réversibilité des équations

tions microscopiques si un champ magnétique est appliqué sur le système.

Dans la suite nous allons donc utiliser un temps de relaxation constant, scalaire, pour calculer le tenseur de Hall $\bar{\bar{R}}$ du zinc. Dans ce cas on remarque à partir de l'équation 3.34 que $\bar{\bar{R}}$ est indépendant de τ car $\bar{\bar{\mathcal{A}}}_S$ est proportionnel à τ^2 et $\bar{\sigma}_s(0)$ à τ .

Puisque $\bar{\bar{R}}$ est un tenseur, il a la symétrie du cristal. Ainsi dans le repère propre du cristal il prend la forme

$$\bar{\bar{R}} = \begin{pmatrix} R_1 & 0 & 0 \\ 0 & R_1 & 0 \\ 0 & 0 & R_2 \end{pmatrix} \quad (4.15)$$

et compte seulement deux coefficients indépendants. A partir de l'équation 3.34 on peut facilement obtenir R_1 en plaçant \vec{B} le long de l'axe x et R_2 en plaçant \vec{B} le long de l'axe z :

$$\begin{aligned} \text{- si } \vec{B} &= \begin{pmatrix} B \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \text{ alors} \\ \frac{1}{B} \bar{\bar{\mathcal{A}}}_R &= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -R_1 \\ 0 & R_1 & 0 \end{pmatrix} = -\frac{1}{B} \bar{\sigma}_s(0)^{-1} \bar{\bar{\mathcal{A}}}_S \bar{\sigma}_s(0)^{-1} \end{aligned} \quad (4.16)$$

$$\begin{aligned} \text{- si } \vec{B} &= \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B \end{pmatrix} \text{ alors} \\ \frac{1}{B} \bar{\bar{\mathcal{A}}}_R &= \begin{pmatrix} 0 & -R_2 & 0 \\ R_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = -\frac{1}{B} \bar{\sigma}_s(0)^{-1} \bar{\bar{\mathcal{A}}}_S \bar{\sigma}_s(0)^{-1} \end{aligned} \quad (4.17)$$

Les résultats de ces calculs, à T=300 K, sont montrés sur la figure 4.7 en fonction du nombre de points \mathcal{N} utilisés pour échantillonner la première zone de Brillouin. Sur la partie (a) de la figure on voit que la convergence est beaucoup plus difficile pour R_2 que pour R_1 . Pour déterminer la limite de ces quantités quand \mathcal{N} devient grand, on a tracé la moyenne cumulée des R_i en fonction de $1/\mathcal{N}$ sur la partie (b) de la figure. Les points calculés sont dispersés autour d'une droite moyenne dont l'ordonnée à l'origine représente la limite asymptotique

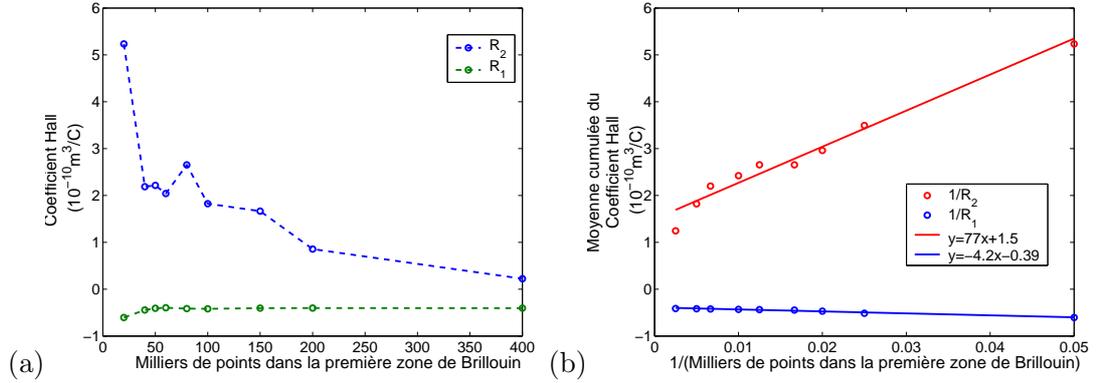


FIG. 4.7 – Coefficient Hall en fonction du nombre \mathcal{N} de points dans la première zone de Brillouin (a) et en fonction de $1/\mathcal{N}$ (b)

des R_i . On obtient

$$R_1 = -0.39 \cdot 10^{-10} m^3/C \quad R_2 = 1.5 \cdot 10^{-10} m^3/C \quad (4.18)$$

Les valeurs expérimentales de ces coefficients sont [42, 39, 72]

$$-0.33 \cdot 10^{-10} m^3/C \leq R_1 \leq -0.14 \cdot 10^{-10} m^3/C \quad 1.3 \cdot 10^{-10} m^3/C \leq R_2 \leq 2.5 \cdot 10^{-10} m^3/C \quad (4.19)$$

Ainsi l'utilisation d'un temps de relaxation isotrope constant permet de déterminer le tenseur de Hall avec une bonne précision. Les différences avec les valeurs expérimentales peuvent provenir de cette simplification, mais également de notre procédure d'extrapolation pour $\mathcal{N} \rightarrow \infty$.

4.2.3 Discussion sur le temps de relaxation

Nous terminons ce chapitre par une discussion des contraintes imposées par les relations de réciprocité d'Onsager sur le temps de relaxation lorsqu'un champ magnétique est appliqué sur le système. En particulier nous allons montrer que

i) si le temps de relaxation est scalaire, $\tau = \tau(\vec{k})$, toutes les fonctions de \vec{k} satisfont les relations de réciprocité. Il n'existe donc pas de contraintes supplémentaires.

ii) si le temps de relaxation est constant il est également scalaire.

Pour cela considérons l'équation 3.11 du libre parcours moyen⁴ pour un temps de relaxation quelconque $\bar{\tau}(\vec{k})$:

$$\vec{\Lambda}_k = \bar{\tau}\vec{v}_k + \frac{e}{\hbar}\bar{\tau}[(\vec{v}_k \times \vec{B}) \cdot \vec{\nabla}_k(\bar{\tau}\vec{v}_k)^s]\vec{e}_s \quad (4.20)$$

Si on se place dans le repère qui diagonalise $\bar{\sigma}_s$, les composantes du libre parcours moyen sont données par

$$\Lambda_i = \tau_{ij}v_j + \frac{e}{\hbar}\tau_{is}[\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}v_\beta B_\gamma \partial_\alpha(\tau_{sp}v_p)] \quad (4.21)$$

Ainsi, en utilisant l'équation 3.6 on obtient l'expression des composantes du tenseur $\bar{\mathcal{A}}_S$ introduit au paragraphe 3.1.1.

$$(\mathcal{A}_S)_{ij} = -\frac{e^3}{(2\pi)^3\hbar} \int d^3k \tau_{is}[\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}v_\beta B_\gamma \partial_\alpha(\tau_{sp}v_p)]v_j \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \quad (4.22)$$

Puisque $\bar{\mathcal{A}}_S$ est un tenseur anti-symétrique, le temps de relaxation doit satisfaire à l'équation suivante

$$(\mathcal{A}_S)_{ij} + (\mathcal{A}_S)_{ji} = 0 \iff \int d^3k \varepsilon_{\alpha\beta\gamma}v_\beta B_\gamma \partial_\alpha(\tau_{sp}v_p)(\tau_{is}v_j + \tau_{js}v_i) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = 0 \quad (4.23)$$

Dans cette expression les τ_{ij} sont des fonctions de \vec{k} . En pratique le temps de relaxation est rarement décrit par un tenseur dépendant de \vec{k} ; soit on utilise un scalaire dépendant de \vec{k} , $\tau_{ij} = \tau(\vec{k})\delta_{ij}$, soit un tenseur constant. Considérons chacun de ces cas.

- Cas 1 : $\tau_{ij} = \tau\delta_{ij}$ avec $\tau = \tau(\vec{k})$

L'équation 4.23 devient

$$\int d^3k \varepsilon_{\alpha\beta\gamma}v_\beta B_\gamma \delta_{sp} \partial_\alpha(\tau v_p)(\delta_{is}\tau v_j + \delta_{js}\tau v_i) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = 0 \quad (4.24)$$

En intégrant par parties le terme proportionnel à v_i , on obtient

$$\int d^3k \partial_\alpha(\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}v_\beta B_\gamma \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon})\tau^2 v_j v_i = 0 \quad (4.25)$$

⁴on néglige l'indice de bande pour le reste de la discussion

L'intégrale du membre de gauche est nulle quelque soit la fonction $\tau(\vec{k})$ car $\varepsilon_{\alpha\beta\gamma}\partial_\alpha v_\beta = 0$. Ainsi tous les temps de relaxation scalaire sont compatibles avec les relations de réciprocity d'Onsager.

•Cas 2 : $\tau_{ij}(\vec{k}) = \tau_{ij} = \tau_{ii}\delta_{ij}$

La seconde égalité résulte de l'équation 4.13. $\bar{\tau}$ est alors un tenseur ; il est donc diagonal dans le système d'axes qui diagonalise $\bar{\sigma}_s$.

Dans ce cas l'équation 4.23 s'écrit

$$\int d^3k \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} v_\beta B_\gamma \delta_{sp} \tau_{pp} (\partial_\alpha v_p) (\delta_{is} \tau_{ii} v_j + \delta_{js} \tau_{jj} v_i) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = 0 \quad (4.26)$$

En intégrant par parties le terme proportionnel à v_i , on obtient

$$(\tau_{ii}^2 - \tau_{jj}^2) \int d^3k \varepsilon_{\alpha\beta\gamma} v_\beta B_\gamma v_j (\partial_\alpha v_i) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = 0 \quad (4.27)$$

L'intégrale est non nulle en générale, donc

$$\tau_{ii}^2 = \tau_{jj}^2 \quad \forall i, j = 1, 2, 3 \quad (4.28)$$

Un temps de relaxation constant est donc nécessairement scalaire.

Ainsi, lorsqu'un champ magnétique est appliqué sur le système, l'approximation du temps de relaxation ne comporte plus qu'un paramètre ⁵, ce qui réduit sa flexibilité. Cependant les calculs du paragraphe précédent ont montré que cette approximation demeure suffisante pour obtenir des résultats en bon accord avec l'expérience.

⁵au lieu de deux pour les hexagonaux en champ nul

Chapitre 5

LE POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE DES PHASES MAX

Dans ce chapitre nous étudions l'anisotropie du pouvoir thermoélectrique des phases MAX [18, 17], qui comme le zinc, sont des métaux hexagonaux. En particulier on montrera que la valeur du pouvoir thermoélectrique mesuré sur des échantillons polycristallins peut, en valeur absolue, être très inférieure à celles des composantes .

5.1 Le cas de Ti_3SiC_2

Ti_3SiC_2 est un carbure ternaire qui a récemment retenu l'attention par des propriétés à mi chemin entre les métaux et les céramiques. Il a un point de fusion élevé, un module de Young élevé, et une dureté Vickers faible. Ces propriétés ainsi qu'une bonne conductivité électrique et thermique, et également de bonnes propriétés d'usinage, font de lui un candidat pour de nombreuses applications.

Ti_3SiC_2 a également des propriétés électroniques assez singulières. En particulier son pouvoir thermoélectrique est quasiment nul sur une large plage de températures. Les raisons de ce comportement ne sont pas claires et font l'objet de ce paragraphe. Ce comportement particulier pourrait avoir un intérêt pratique. En effet, on peut envisager d'utiliser Ti_3SiC_2 comme zéro dans les mesures de pouvoir thermoélectrique.

5.1.1 Cristallographie et structure électronique

Ti_3SiC_2 cristallise dans la structure hexagonale avec le groupe d'espace $P6_3/mmc$. Les paramètres de maille expérimentaux sont $a=b=5.793$ a.u. et $c=33.315$ a.u.. Il y a deux atomes de titane inéquivalents, que nous appelons Ti(1) et Ti(2), aux positions $2a$ et $4f(z = 0.365)$ respectivement. Les atomes de carbone se trouvent aux positions $4f$ avec $z = 0.572$, et les

atomes de silicium aux positions $2b$. Cette structure est représentée sur la figure 5.15 avec d'autres phases MAX. Elle y est notée 312.

La structure électronique de ce composé a été calculée et sa géométrie optimisée avec 1000 points dans la première zone de Brillouin. On trouve les valeurs d'équilibre suivantes :

$$a = 5.785 \text{ a.u.} \quad (5.1)$$

$$c = 33.936 \text{ a.u.} \quad (5.2)$$

$$z_C = 0.57203 \quad (5.3)$$

$$z_{Ti(2)} = 0.37083 \quad (5.4)$$

La taille des sphères de muffin-tin utilisées pour ce calcul ainsi que les énergies de linéarisation des APW+lo ajoutées à la base sont montrées dans le tableau 5.1.

Les densités d'états totale et partielles sont représentées sur les figures 5.2 et 5.3. On observe

	R_α (a.u.)	$E_{l=0}^\alpha$ (Ry)	$E_{l=1}^\alpha$ (Ry)	$E_{l=2}^\alpha$ (Ry)
Ti(1)	1.85	-4.35 ; 0.30	-2.58 ; 0.30	0.30
Si	2.4	0.30	-6.69 ; 0.30	-
C	1.85	-0.78 ; 0.30	0.30	-
Ti(2)	1.85	-4.35 ; 0.30	-2.58 ; 0.30	0.30

FIG. 5.1 – Paramètres du calcul. Les énergies de linéarisation concernent des APW+lo.

que les états les plus bas en énergie proviennent des états s des atomes de carbone. Plus haut en énergie on trouve un réseau métallique qui résulte d'une hybridation de type (C p)-(Si p)-(Ti d). Au niveau de Fermi on a presque exclusivement les états d de Ti(2) ; avec bien sûr une forte contribution de la partie interstitielle (figure 5.3). La structure de bande est représentée sur la figure 5.19 et sera discutée avec celles d'autres phases MAX dans la suite.

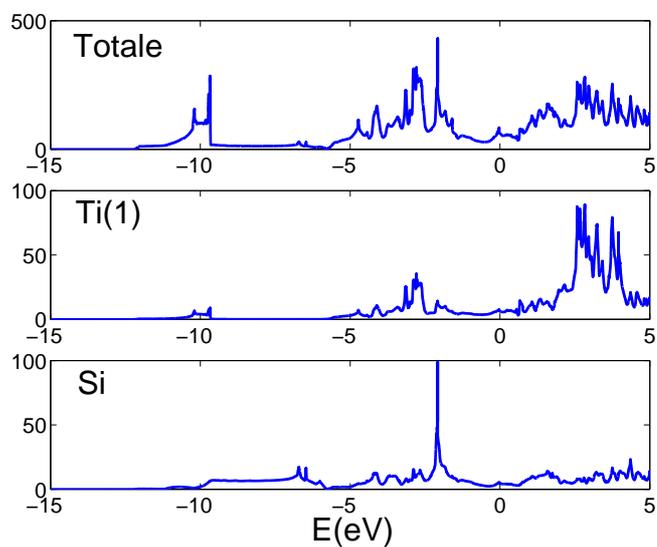


FIG. 5.2 – Densités d'états totale et projetées sur Ti(1) et Si

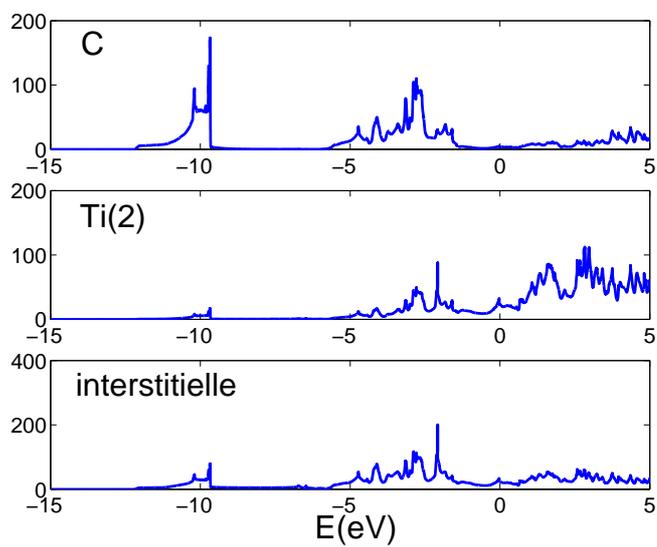


FIG. 5.3 – Densités d'états interstitielle et projetées sur C et Ti(2)

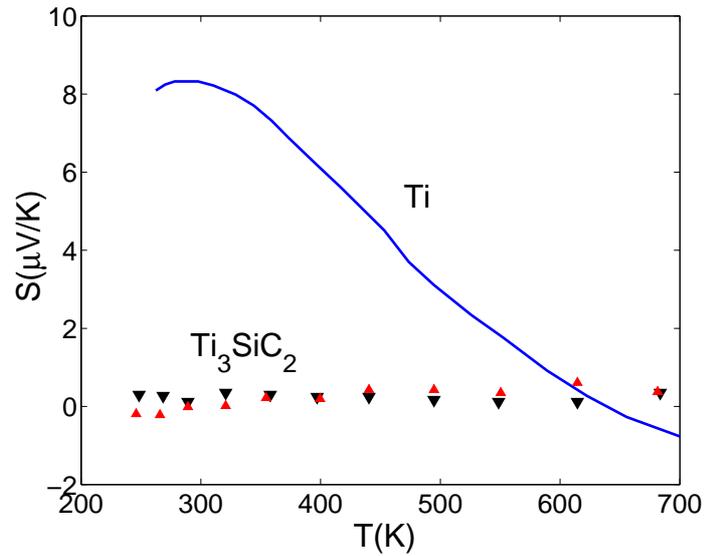


FIG. 5.4 – Mesures expérimentales du pouvoir thermoélectrique [73]

5.1.2 Calcul du pouvoir thermoélectrique et discussion

Le pouvoir thermoélectrique de Ti_3SiC_2 a récemment été mesuré par Yoo et al.[73], et les valeurs obtenues indiquent qu'il est presque nul entre 250K et 700K. Ces résultats sont surprenants car au voisinage du niveau de Fermi on trouve principalement des états d du titane et pour le titane pur le comportement du pouvoir thermoélectrique est très différent (voir figure 5.4). Nous allons donc calculer le tenseur thermoélectrique de Ti_3SiC_2 pour comprendre ce comportement particulier.

Puisque ce sont les états d du titane qui se trouvent autour de E_f on peut faire l'approximation de Mott pour le temps de relaxation (voir chapitre 1). Dans cette approche on suppose que le temps de relaxation est inversement proportionnel à la densité d'états $g(\varepsilon)$,

$$\tau(\varepsilon) = \frac{C^{te}}{g(\varepsilon)} \quad (5.5)$$

Cette approximation fut à l'origine proposé par Mott [44] pour expliquer la "faible" conductivité des métaux de transitions et est reprise dans [10] pour expliquer l'allure du pouvoir thermoélectrique du titane pur. Elle repose principalement sur l'hypothèse de collisions élastiques avec une matrice de transition constante et traduit la situation physique suivante :

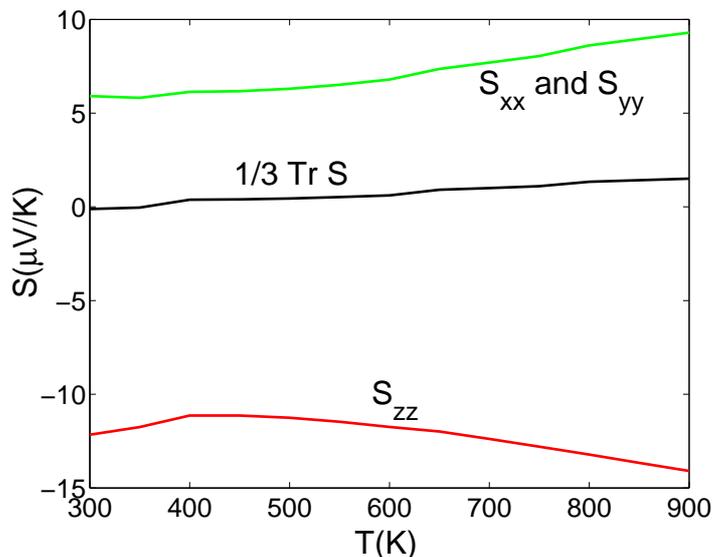


FIG. 5.5 – Pouvoir thermoélectrique théorique

les électrons "s" conduisent le courant mais diffusent majoritairement vers les états "d" sous l'action des centres diffuseurs. Ainsi cette approximation ne dépend pas d'une spécificité du titane autre que de trouver des niveaux d autour de E_f et peut donc légitimement être étendue à notre cas ¹.

Le résultat du calcul de \bar{S} avec 100000 points dans la première zone de Brillouin est montré figure 5.5. L'équation 4.5 est utilisée avec $n=48n$ pour déterminer le potentiel chimique. Cependant on a légèrement ajusté le niveau de Fermi ($< 2\text{mRy}$) pour reproduire au mieux les résultats expérimentaux. Cet écart peut être dû à d'éventuels défauts [6] dans Ti_3SiC_2 ou plus simplement résulter des imprécisions du calcul.

Sur la figure 5.5, $S_{xx} = S_{yy}$ sont les composantes du tenseur thermoélectrique dans le plan de base, alors que S_{zz} est la composante de long de l'axe c . Il est clair que ces composantes sont de signes opposés, et que, en valeur absolue, S_z est environ deux fois plus grand que S_{xx} . Seulement les mesures sont effectuées sur des polycristaux, et c'est donc à un tenseur

¹on devrait logiquement considérer que τ est inversement proportionnel à la densité des états d , $g_d(\varepsilon)$, et pas à la densité totale $g(\varepsilon)$. Mais comme autour de E_f , $g_d(\varepsilon) \sim g(\varepsilon)$ on ne commet qu'une petite erreur. Rappelons qu'il n'est pas facile de calculer $g_d(\varepsilon)$ avec une méthode de muffin-tin, car beaucoup d'états se trouvent dans la zone interstielle, et que cela repose sur le *choix* d'une base atomique

thermoélectrique moyen, $\langle S \rangle$, qu'il faut les comparer. Si les crystallites n'ont pas d'orientation préférentielle, on a $\langle S \rangle = \frac{1}{3}Tr\bar{\bar{S}}$. C'est la courbe représentée en noir sur la figure 5.5. On constate que l'on obtient un pouvoir thermoélectrique moyen quasiment nul sur tout l'intervalle de température considéré, ce qui est en parfait accord avec les résultats expérimentaux. L'origine de la très faible valeur du pouvoir thermoélectrique est maintenant claire. Elle provient d'une compensation presque parfaite entre les composantes du plan de base et de l'axe c du tenseur thermoélectrique.

Le calcul permet également d'élucider l'origine microscopique de ce comportement. Notons $i = x, y, z$ les coordonnées dans le repère où le pouvoir thermoélectrique est diagonal. Alors, en utilisant l'équation 1.22 dans l'approximation métallique ², on obtient l'expression suivante pour les composantes du tenseur thermoélectrique :

$$S_{ii} \propto -\frac{\dot{\sigma}(\mu)}{\sigma(\mu)} = \frac{\dot{g}(\mu)}{g(\mu)} - \frac{\dot{\zeta}(\mu)}{\zeta(\mu)} \quad (5.6)$$

Les points "''" indiquent une dérivée par rapport à l'énergie, et le tenseur $\bar{\bar{\zeta}}$ est défini par

$$\bar{\bar{\zeta}}(\varepsilon) = \sum_{nk} \vec{v}_k^n \otimes \vec{v}_k^n \delta(\varepsilon - \varepsilon_k^n) \quad (5.7)$$

Le premier terme apporte une contribution isotrope au tenseur thermoélectrique (la même pour toutes les composantes), alors que le second contient toute l'anisotropie. Ce genre de décomposition peut être effectuée à chaque fois que l'on considère des diffusions élastiques. Dans notre cas le potentiel chimique tombe dans un extremum de la densité d'états. Ainsi c'est le second terme qui domine et on peut observer un comportement anisotrope. Dans le titane pur la situation est différente car le potentiel chimique se trouve dans une région où la densité d'états est rapidement croissante (Fig 5.6). Ainsi le premier terme domine le second et réduit l'anisotropie possible. Les compensations entre composantes ne peuvent donc pas être aussi importantes que pour Ti_3SiC_2 .

Pour une discussion qualitative du pouvoir thermoélectrique de Ti_3SiC_2 la remarque précédente nous permet de considérer seulement le second terme $-\frac{\dot{\zeta}}{\zeta}$ de l'équation 5.6. Les figures 5.8 et 5.9 montrent la décomposition bande par bande de $\bar{\bar{\zeta}}$ dans le plan de base et le long

² $f(\varepsilon) = \theta(\mu - \varepsilon) - \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \delta'(\varepsilon - \mu)$

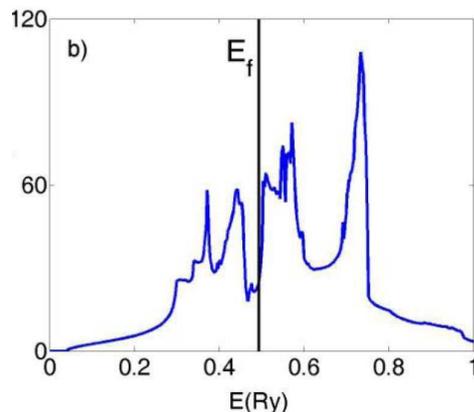


FIG. 5.6 – Densité d'états du Titane pur

de l'axe c . Les bandes sont numérotées à partir de la figure 5.7 où leur caractère atomique est mis en évidence.

Le long de l'axe c la bande 56 donne le signe négatif, alors que la bande 55 domine les contributions dans le plan de base. On voit sur les figures 5.8 et 5.9 qu'au niveau de Fermi d'autres bandes contribuent mais leur rôle n'est pas capital. Leurs surfaces de Fermi sont représentées sur la figure 5.10.

Les surfaces de Fermi des bandes 55 et 56 sont représentées figure 5.11. Pour la bande 56 la surface de Fermi est très plate et située autour du plan $z = c^*/2$. Comme les vitesses des électrons sont normales à la surface de Fermi, elles sont principalement dirigées suivant la direction c . On comprend donc mieux le rôle important que cette bande a pour le tenseur $\bar{\zeta}$ dans la direction c et sa faible contribution dans le plan de base. Au contraire, pour la bande 55, les normales à la surface de Fermi ont des composantes importantes dans le plan de base et ainsi apportent une contribution importante à ζ_{xx} .

Pour finir ce paragraphe, regardons les surfaces d'isodensité de fonctions d'ondes situées au niveau de Fermi pour chacune des bandes 55 et 56. Nous avons choisis les fonctions correspondants aux points A et B sur la figure 5.12. Bien entendu nous avons vérifié que ces fonctions sont représentatives des autres états situés sur la surface de Fermi. Les surfaces d'isodensité $|\varphi_{nk}(\vec{r})|^2 = 0.12$ électrons/ sont montrées figures 5.13 et 5.14. Il est clair que pour la fonction d'onde $\varphi_{nk=A}$ l'hybridation (Ti(2))-(Si) est beaucoup plus prononcée que

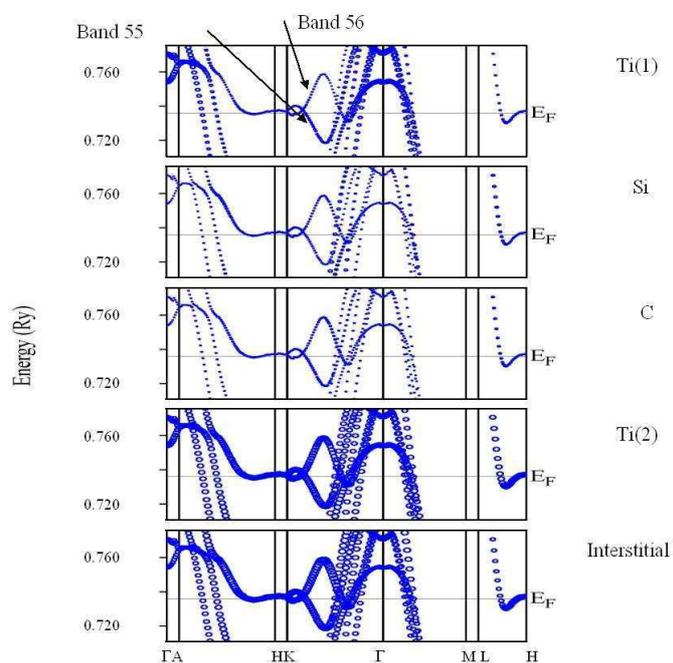


FIG. 5.7 – Structure de bandes de Ti_3SiC_2 autour de E_f .

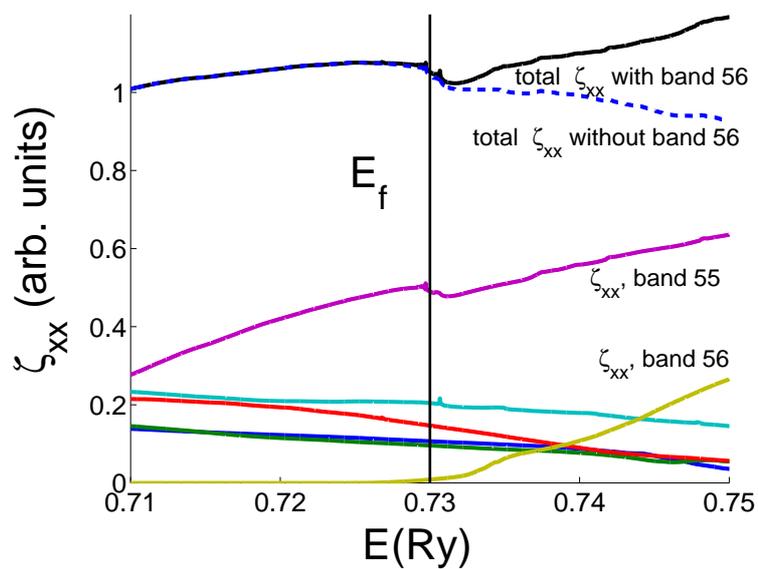


FIG. 5.8 – Décomposition bande par bande de ζ_{xx}

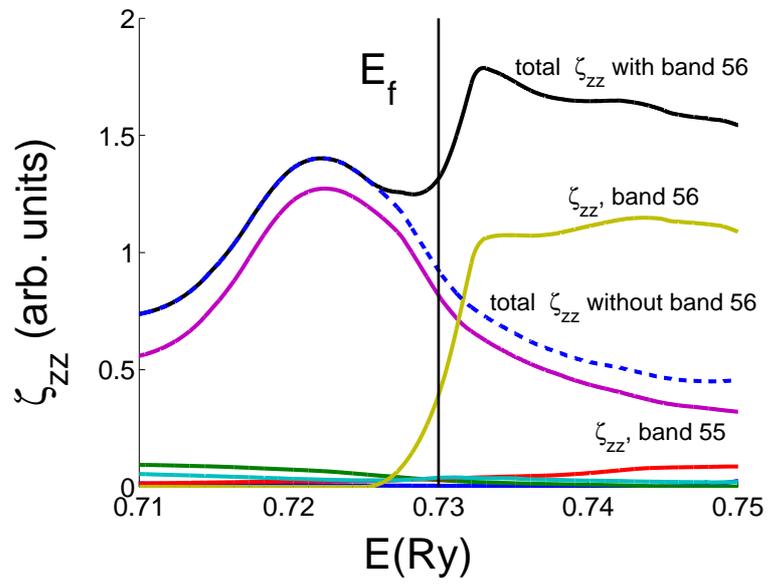


FIG. 5.9 – Décomposition bande par bande de ζ_{zz}

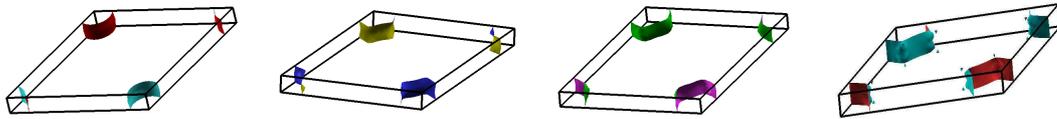


FIG. 5.10 – Surfaces de Fermi des bandes 51 à 54

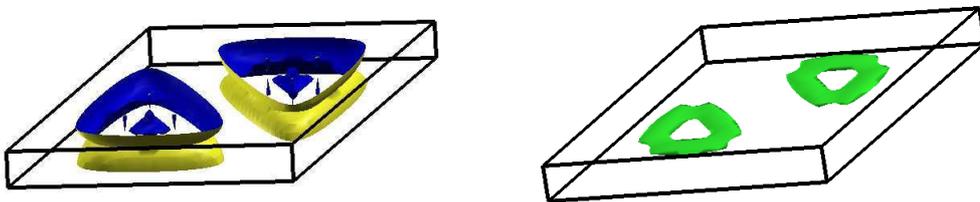


FIG. 5.11 – Surfaces de Fermi des bandes 55 et 56

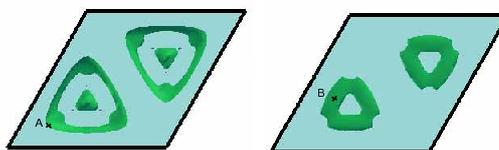


FIG. 5.12 – Définition des points A et B

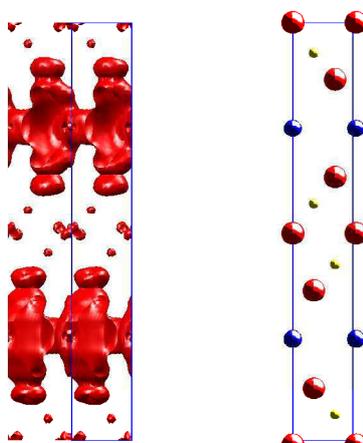


FIG. 5.13 – Surfaces d'isodensité $|\varphi_{nk=A}(\vec{r})|^2 = 0.12$ électrons/Å

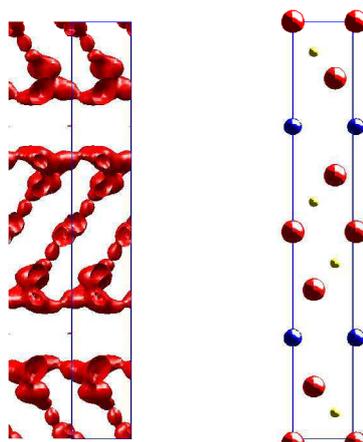


FIG. 5.14 – Surfaces d'isodensité $|\varphi_{nk=B}(\vec{r})|^2 = 0.12$ électrons/Å

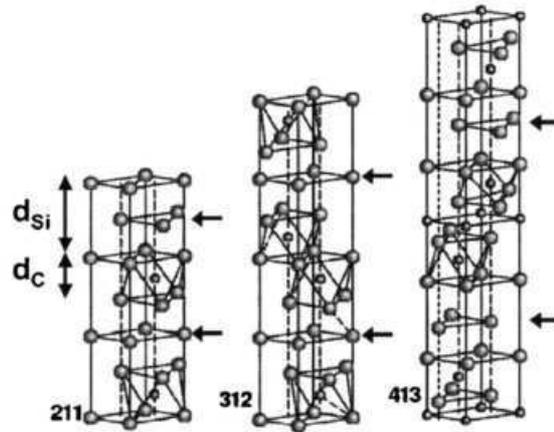


FIG. 5.15 – Les phases MAX 211, 312, 413 (voir ref. [48])

pour la fonction $\varphi_{nk=A}$. Donc pour la bande 55 les les électrons auront tendance à favoriser un mouvement dans les couches Ti(2)-(Si)- Ti(2)) ainsi obtenues. D'autre part la fonction $\varphi_{nk=B}$ révèle une hybridation entre les atomes de Carbone et de Titane. Le mouvement dans le plan de base ne sera donc pas favorisé.

5.2 Les autres phases MAX-312 : Ti_3GeC_2 et Ti_3AlC_2

Ti_3SiC_2 appartient à une famille de matériaux plus vaste, les phases MAX. Ces matériaux partagent avec Ti_3SiC_2 les propriétés physiques décrites précédemment comme par exemple une faible dureté Vickers et une bonne usinabilité, et ont donc un intérêt technologique.

La dénomination "MAX" provient de la composition chimique de ces matériaux qui peut être écrite $M_{n+1}AX_n$ avec $n=1,2,3$ et ou M est un métal de transition du début de série, A un élément p et $X=C$ ou N. D'un point de vue cristallographique on peut décrire ces composés comme des couches d'atomes A intercalées avec les couches d'octaèdres de carbure ou nitrure binaire (Fig.5.15). Ces phases sont toutes hexagonales avec des valeurs plutôt grandes pour le rapport c/a . Typiquement $c/a \sim 3, 6, 8$ pour $n=1,2,3$. Il est donc probable que cette anisotropie ait des conséquences sur les propriétés macroscopiques. Ainsi Barsoum et El-Raghy ont montré que la réponse mécanique est extrêmement particulière et consiste de mouvements collectifs de dislocations dans le plan de base et aboutit à un mécanisme par

crans [74]. Depuis ce mécanisme a été identifié dans de nombreux autres composés et semble être général pour les composés avec un rapport c/a suffisamment grand.

Comme on l'a vu dans le paragraphe précédent le comportement du pouvoir thermoélectrique est également inhabituel. Le but de ce paragraphe est d'étendre l'étude menée sur Ti_3SiC_2 aux autres phases MAX-312, Ti_3GeC_2 et Ti_3AlC_2 , afin de comprendre les différences observées expérimentalement.

5.2.1 Structure électronique

La formule chimique des phases MAX-312 peut s'écrire Ti_3AC_2 avec $A=\text{Al, Si, Ge}$, et leur structure cristallographique est la même que celle de Ti_3SiC_2 décrite précédemment. Les atomes A occupent donc les positions $2b$. De plus les coordonnées z_C et $z_{\text{Ti}(2)}$ des atomes de carbone et de Ti(2) sont les seuls paramètres libres de la structure avec les paramètres de maille a et c .

Les structures électroniques de Ti_3AlC_2 et Ti_3GeC_2 ont été calculées et leurs géométries optimisées. Les paramètres utilisés dans ces calculs sont regroupés dans les tableaux 5.16 et 5.17

Pour optimiser la géométrie de ces structures³ on utilise la procédure suivante⁴. Tout d'abord

	R_α (a.u.)	$E_{l=0}^\alpha$ (Ry)	$E_{l=1}^\alpha$ (Ry)	$E_{l=2}^\alpha$ (Ry)
Ti(1)	1.85	-4.35 ; 0.30	-2.58 ; 0.30	0.30
Ge	2.4	0.30	0.30	-1.82 ; 0.30
C	1.85	-0.78 ; 0.30	0.30	-
Ti(2)	1.85	-4.35 ; 0.30	-2.58 ; 0.30	0.30

FIG. 5.16 – Paramètres du calcul de Ti_3GeC_2 . Les énergies de linéarisation concernent des APW+lo.

on choisi une série de volumes, puis pour chacun de ces volumes ont fait plusieurs calculs

³ces calculs ont été effectués par G. Hug

⁴la même a été utilisée pour Ti_3SiC_2

	R_α (a.u.)	$E_{l=0}^\alpha$ (Ry)	$E_{l=1}^\alpha$ (Ry)	$E_{l=2}^\alpha$ (Ry)
Ti(1)	1.9	-4.35 ; 0.30	-2.58 ; 0.30	0.30
Al	2.4	0.30	-4.80 ; 0.30	-
C	1.85	-0.78 ; 0.30	0.30	-
Ti(2)	1.9	-4.35 ; 0.30	-2.58 ; 0.30	0.30

FIG. 5.17 – Paramètres du calcul de Ti_3AlC_2 . Les énergies de linéarisation concernent des APW+lo.

correspondant à différentes valeurs du paramètre c/a . A chaque calcul le paramètre z est optimisé. Ainsi, pour chaque volume on obtient une courbe représentant l'énergie en fonction de c/a . Cette courbe est ensuite approximée par une fonction polynomial pour trouver le minimum de l'énergie. En collectant les valeurs de l'énergie ainsi obtenues pour chaque volume, on obtient une courbe représentant l'énergie en fonction du volume pour laquelle tous les autres paramètres sont optimisés. L'équation d'état de Birch-Murnaghan [7] est finalement utilisée pour obtenir la structure d'équilibre. Le résultat de ces calculs est montré dans le tableau 5.1. Clairement, nos résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales et ceux obtenus par Zhou et al. [75] qui utilise une méthode de pseudopotentiel.

Par exemple nous confirmons l'augmentation du rapport c/a selon la séquence Ti_3GeC_2 , Ti_3SiC_2 , Ti_3AlC_2 . Ce la peut être corrélé a l'augmentation de la taille des atomes A [75]. La distance $d(\text{Ti}(2)\text{-C})$ augmente dans l'ordre inverse.

Les structures électroniques obtenues avec les géométries optimisées sont montrées figure 5.19 et 5.18. Les densités d'états de Ti_3GeC_2 et Ti_3AlC_2 sont assez proches de celles de Ti_3SiC_2 décrites dans le paragraphe précédent. Aux basses énergies on a les états s du carbone, puis à partir de -6 eV on trouve des bandes provenant des hybridations (Ti3d)-(C2p) et (Ti(2)3d)-(Ap). Pour Ti_3AlC_2 la liaison Ti(1)-M et plus proche de E_f et beaucoup moins forte que dans le cas de Ti_3GeC_2 et Ti_3SiC_2 . Cette fois encore les états au voisinage de E_f proviennent des atomes Ti(2).

Intéressons nous à la structure de bande 5.19 et plus particulièrement à la direction AH . Si

TAB. 5.1 – Paramètres de maille et positions atomiques pour Ti_3SiC_2 , Ti_3GeC_2 et Ti_3AlC_2 . $d(\text{Ti}(2)\text{-C})$ est la distance entre les atomes C et Ti(2).

	$a(\text{\AA})$	c/a	z_C	$z_{\text{Ti}(2)}$	$d(\text{Ti}(2)\text{-C})$
Ti_3AlC_2					
present work	3.082	6.052	0.5693	0.1274	2.081
Ref [75]	3.0720	6.098	0.5701	0.1290	2.088
experimental	3.0753	6.041	0.5640	0.1280	2.136
Ti_3SiC_2					
present work	3.0603	5.8660	0.5720	0.1342	2.0901
Ref [75]	3.0705	5.755	0.5741	0.1370	2.0924
experimental	3.068	5.759	0.5675	0.135	2.1354
Ti_3GeC_2					
present work	3.0992	5.774	0.5718	0.1325	2.0932
Ref [75]	3.0823	5.746	0.5737	0.1361	2.0948
experimental	3.077	5.770	-	-	-

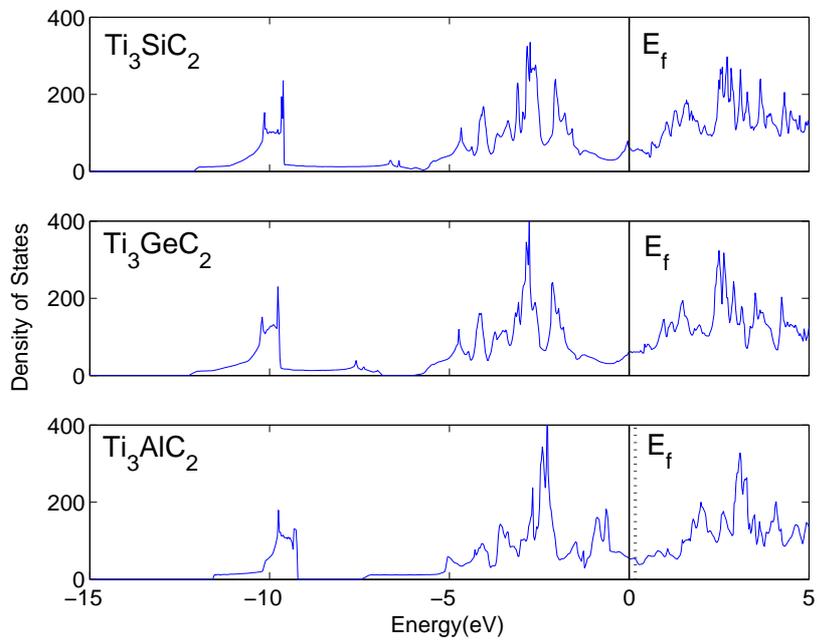


FIG. 5.18 – Densité d'états de Ti_3SiC_2 , Ti_3GeC_2 et Ti_3AlC_2

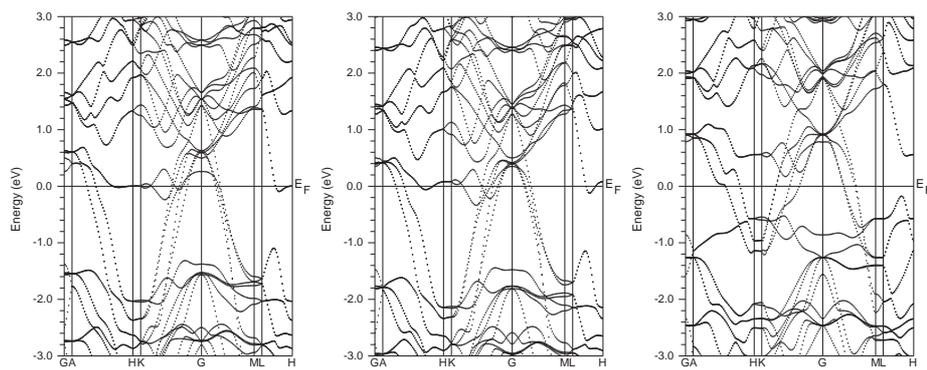


FIG. 5.19 – Relation de dispersion de Ti_3SiC_2 , Ti_3GeC_2 et Ti_3AlC_2

on néglige la dégénérescence des bandes pour la discussion, on voit que trois bandes coupent E_f pour Ti_3GeC_2 et Ti_3SiC_2 et seulement deux pour Ti_3AlC_2 . En fait, Ti_3GeC_2 et Ti_3SiC_2 sont isoélectroniques alors que Ti_3AlC_2 compte 1 électron de moins, ce qui abaisse E_f et ainsi supprime l'intersection d'une bande avec E_f . Nous allons voir dans le prochain paragraphe que cela est à l'origine des différences observées pour le pouvoir thermoélectrique de ces composés.

5.2.2 Pouvoir thermoélectrique

Le tenseur thermoélectrique est calculé selon la procédure habituelle (Eqs. 1.22, 1.45, 1.44). Une nouvelle fois nous utilisons l'approximation de Mott pour le temps de relaxation car la situation est la même que pour Ti_3SiC_2 où elle s'est révélée suffisante : les états au voisinage de E_f proviennent majoritairement des orbitales d des atomes de titane. Rappelons que la constante C^{te} qui apparaît dans l'équation 5.5 n'intervient pas car le pouvoir thermoélectrique est exprimé comme le rapport de coefficients de Onsager (équation 1.22), et donc que le calcul est libre de paramètres.

Le résultat de ces calculs est montré sur les figures 5.20 et 5.21. Sur la figure 5.20 le tenseur thermoélectrique est décomposé le long de l'axe c et dans le plan de base. Sa valeur moyenne $\langle S \rangle = \frac{1}{3}Tr\bar{\bar{S}}$ est également représentée. Si on compare le pouvoir thermoélectrique de Ti_3AlC_2 à ceux de Ti_3SiC_2 et Ti_3GeC_2 on voit que celui-ci est très différent. On a vu dans le paragraphe précédent que pour Ti_3SiC_2 la composante du tenseur thermoélectrique suivant c est négative alors qu'elle est positive dans le plan de base. C'est également le cas pour Ti_3GeC_2 , mais cette fois on obtient pas une valeur presque nulle pour le pouvoir thermoélectrique moyen. Pour Ti_3SiC_2 la compensation quasi-parfaite entre les composantes de $\bar{\bar{S}}$ provient d'un rapport accidentel de $\simeq 1/2$ entre $S_{xx} = S_{yy}$ et S_{zz} ; elle n'est plus parfaite pour Ti_3GeC_2 car on a plus ce rapport $1/2$.

La situation est différente pour Ti_3AlC_2 car toutes les composantes de $\bar{\bar{S}}$ ont même signe (>0) sur une large gamme de températures et donc les effets de compensation dans la moyenne $\langle S \rangle$ disparaissent. On explique ainsi le comportement différent du pouvoir thermoélectrique de Ti_3AlC_2 figure 5.21. On voit également sur cette figure que les calculs reproduisent

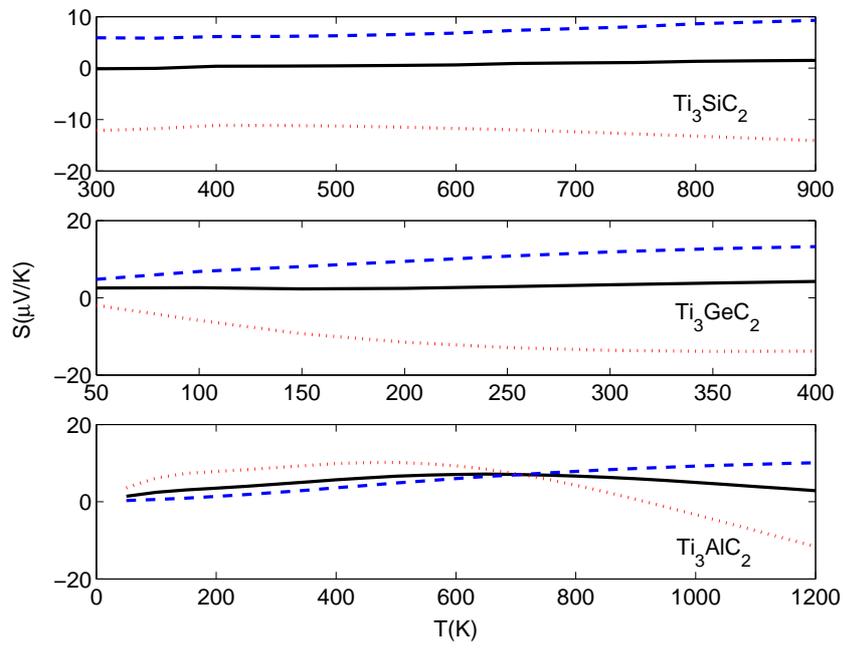


FIG. 5.20 – Tenseur thermoélectrique théorique de Ti_3SiC_2 , Ti_3GeC_2 et Ti_3AlC_2 . La courbe pleine en noir représente le pouvoir thermoélectrique moyen, $\langle S \rangle = \frac{1}{3} \text{Tr} \bar{S}$, la courbe en pointillés rouge la composante le long de l'axe c , et la courbe bleue en traits interrompus court la composante dans le plan de base.

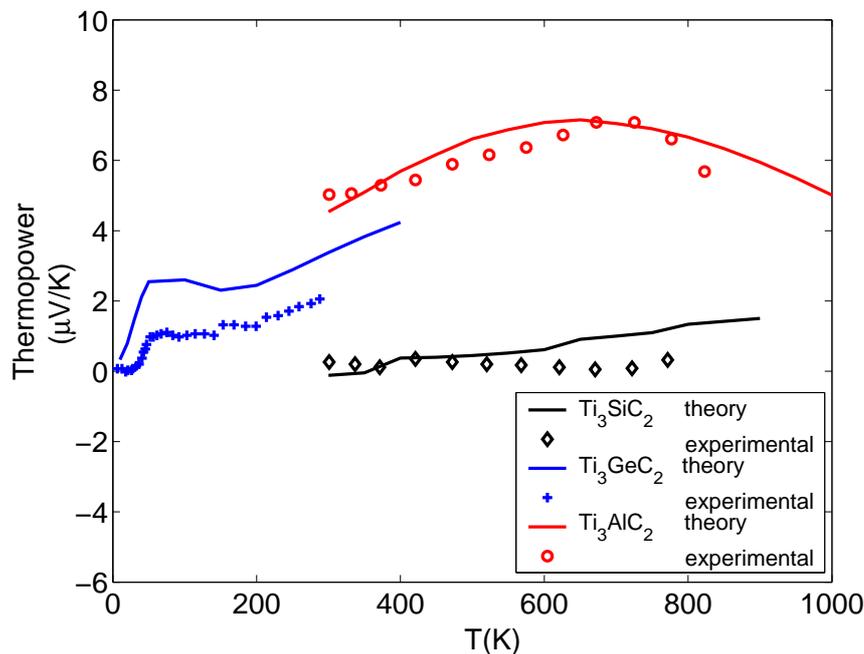


FIG. 5.21 – Comparaison des pouvoirs thermoélectriques expérimentaux des phases MAX-312 et de la valeur moyenne du tenseur thermoélectrique calculé

les valeurs expérimentales avec un bon accord pour chacun des composés. On obtient ainsi une description cohérente et unifiée du pouvoir thermoélectrique des phases MAX-312. Ce bon accord avec l'expérience est également une justification *a posteriori* de l'approximation de Mott pour le temps de relaxation. De plus on remarque que les calculs reproduisent bien les résultats expérimentaux même aux basses températures, ce qui semble montrer l'absence de phonon drag.

Avant de discuter l'origine microscopique de cette différence de comportement du pouvoir thermoélectrique de Ti_3AlC_2 notons un point important. Pour Ti_3AlC_2 le potentiel chimique est déterminé à partir de l'équation 4.5 en fonction du nombre d'électron. En fait il y a 46 électrons de valence dans Ti_3AlC_2 , mais suivant Barsoum et al. [6] la composition chimique réelle est $\text{Ti}_3\text{Al}_{1.1}\text{C}_{1.8}$ qui ne comporte que 45 électrons. Nous avons alors considéré ce nombre comme un paramètre et ajusté sa valeur pour reproduire au mieux les mesures. Nous obtenons $n = 45.300$ un résultat qui montre bien un déficit électronique par rapport

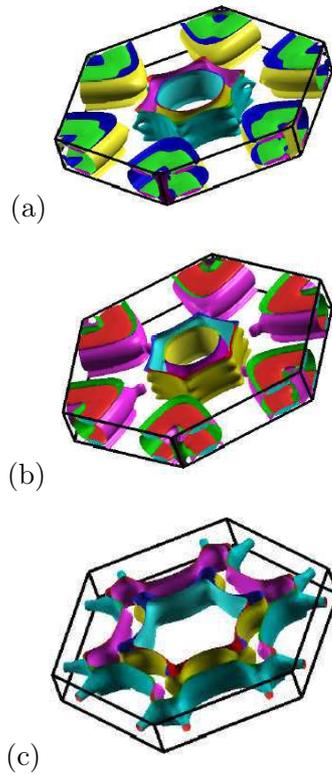


FIG. 5.22 – Surfaces de Fermi de a) Ti_3SiC_2 , b) Ti_3GeC_2 and c) Ti_3AlC_2

à la stoechiométrie, mais qui est supérieur à celui donné par Barsoum. Sur la figure 5.18 le niveau de Fermi obtenu avec 46 est représenté en pointillés.

Comme pour Ti_3SiC_2 une meilleure compréhension de l'origine microscopique de ces comportements peut être obtenue en considérant les surfaces de Fermi de ces composées. Elles sont représentées dans la première zone de Brillouin ⁵ sur la figure 5.22 .

Chacune des surfaces de Fermi contient, autour de la direction ΓA des tubes concentriques de section hexagonale. Pour Ti_3SiC_2 et Ti_3GeC_2 des portions de surfaces supplémentaires apparaissent autour de la direction HK . Elles correspondent aux bandes doublement dégénérées dans la direction AH qui sont manquantes pour Ti_3AlC_2 . Ces bandes étaient notées 55 et 56 pour Ti_3SiC_2 dans le paragraphe précédent. Par exemple la bande 56 correspond aux

⁵Notons que dans le paragraphe précédent on avait représenté les surfaces de Fermi de chaque bande une à une, et dans la cellule \mathcal{C} , pour mettre leur rôle en évidence.

parties vertes très plate sur la figure 5.22a. On voit que des contributions similaires existent pour Ti_3GeC_2 et pas pour Ti_3AlC_2 . Les parties transversales autour de HK proviennent de la bande 55 pour Ti_3SiC_2 . Elles sont également présentes pour Ti_3GeC_2 , au contraire de Ti_3AlC_2 . On a vu que ces portions de la surface de Fermi sont responsables du signe négatif de S_{zz} et positif de S_{xx} . Comme elles n'existent pas pour Ti_3AlC_2 les composantes de \bar{S} n'ont plus des signes opposés. Le phénomène de compensation lors du calcul de $\langle S \rangle$ disparaît ce qui explique l'allure différente du pouvoir thermoélectrique de Ti_3AlC_2 par rapport à ceux de Ti_3SiC_2 et Ti_3GeC_2 .

Chapitre 6

MATÉRIAUX THERMOÉLECTRIQUES

Dans ce chapitre nous nous intéressons à des matériaux étudiés pour leurs applications en thermoélectricité, les demi-Heusler et les Skutterudites.

En particulier dans le cas des demi-Heusler nous étudions [21] les composés de formule générale $\text{Ni}(\text{Ti},\text{Zr},\text{Hf})\text{Sn}$ qui font l'objet d'une attention particulière depuis l'article de Sakurada et Shutoh [53] qui obtiennent de très fortes valeurs pour le facteur de mérite (1.5 à 700 K). Nous discutons en détails leurs structures électroniques. Ensuite nous calculons leurs tenseurs thermoélectriques ce qui nous permet de conclure sur l'origine des grandes valeurs de \bar{S} observées pour certains de ces matériaux.

Dans un second temps nous considérons les Skutterudites à base de cobalt et d'antimoine [20]. Ce sont les matériaux les plus étudiés en thermoélectricité, et ils sont déjà utilisés dans les applications [27]. Une étude complète de leurs propriétés de transport est présentée.

6.1 Les demi-Heusler de formule générale $\text{Ni}(\text{Ti},\text{Zr},\text{Hf})\text{Sn}$

Les demi-Heusler sont des matériaux étudiés pour de nombreuses propriétés physiques, comme le magnétisme [50], le ferromagnétisme de composés demi-métalliques [25] et également les effets de mémoire de forme [76]. Puisque la plupart des demi-Heusler avec 18 électrons de valence sont des semiconducteurs à faible gap [63], ils sont aussi étudiés pour la génération de thermo-électricité. Comme on l'a vu dans l'introduction le rendement d'un matériau thermoélectrique est caractérisé par la figure de mérite $ZT = TS^2\sigma/\kappa$. Ainsi pour être efficace d'un point de vue technologique, le facteur de puissance $S^2\sigma$ doit être maximal, et la conductivité thermique κ aussi faible que possible. Malheureusement ce n'est pas le cas des demi-Heusler où la conductivité thermique est en générale importante (jusqu'à 10 W/mK), et le facteur de puissance pas suffisamment grand ($\sim 1\text{W/mK}$).

Récemment des demi-Heusler avec une forte valeur du pouvoir thermoélectrique ont cependant été rapportés. Ce sont des composés de formule générale $\text{Ni}(\text{Ti},\text{Zr},\text{Hf})\text{Sn}$ obtenus à partir du composé voisin NiTiSn ou l'on a substitué des atomes de titane par des atomes de Zr et/ou Hf. Curieusement le pouvoir thermoélectrique de ces composés ($-300\mu\text{V}/\text{K}$) est très supérieur (en valeur absolue) à celui des composés parents NiTiSn et NiHfSn (de l'ordre de $-150\mu\text{V}/\text{K}$). Dans ce paragraphe nous proposons d'expliquer ce phénomène à partir de la variation du nombre de porteurs de charges.

Notons que ces substitutions réduisent également la conductivité thermique grâce à la fluctuation des masses atomiques, qui augmente la diffusion des phonons.

6.1.1 Cristallographie et structure électronique

Les demi-Heusler non dopés comme NiTiSn et NiHfSn ont une structure cubique et cristallisent dans le groupe d'espace $F\bar{4}3m$. Leurs paramètres de maille expérimentaux sont respectivement $a=11.187$ a.u et $a=11.463$ a.u.. Les atomes de nickel occupent les positions $4a$, les atomes d'étain les positions $4c$ et les atomes de titane ou hafnium les positions $4d$. Parmi tous les composés de formule $\text{Ni}(\text{Ti},\text{Zr},\text{Hf})\text{Sn}$, $\text{NiTi}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Sn}$ est celui qui présente un désordre maximum. Nous allons donc étudier ce cas plus particulièrement car c'est lui qui est susceptible de montrer les plus fortes variations du pouvoir thermoélectrique par rapport à NiTiSn et NiHfSn . *A priori* cela pourrait être le cas car les orbitales d des atomes de Ti ou/et Hf ont un rôle prépondérant dans le schéma de liaison de ces composés et sont de nature assez différente bien que les composés soient isoélectroniques. Comme on va le voir par la suite, elles sont responsables de l'ouverture du gap qui fait de ces composés des semiconducteurs. Il est donc important de décrire précisément la structure électronique de $\text{NiTi}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Sn}$ pour détecter d'éventuelles particularités qui conduiraient à l'augmentation de \bar{S} rapportée dans [53].

Lorsque l'on substitue des atomes de titane par des atomes de Zr ou Hf on perd la symétrie cubique et les atomes de Zr et/ou Hf vont se répartir dans le cristal plus ou moins aléatoirement sur les sites du titane. On peut donc envisager deux situations extrêmes i) les atomes

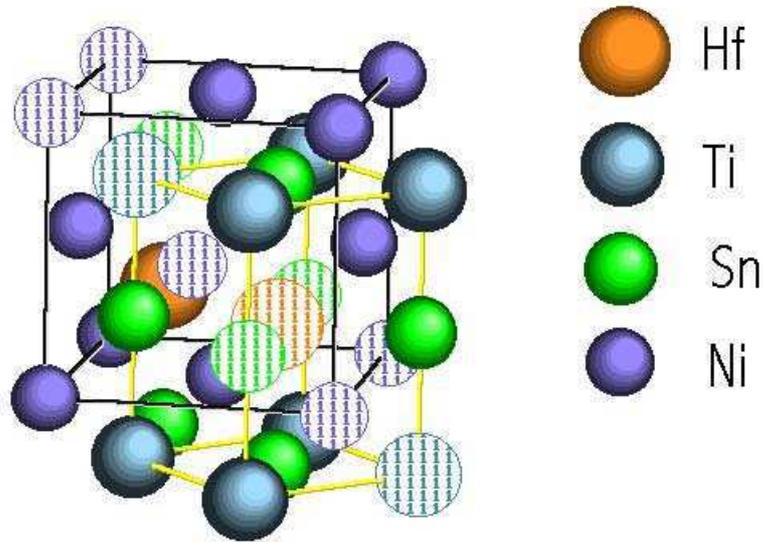


FIG. 6.1 – Maille cubique (noir) et tétraédrique (jaune). Les atomes hachurés appartiennent aux plans (101) et (112) (voir texte)

de Hf se répartissent sur les sites de Ti de façon complètement aléatoire et on a deux atomes de Hf par maille seulement en moyenne ii) on a exactement deux atomes de Hf par maille et $\text{NiTi}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Sn}$ devient alors un composé parfaitement ordonné.

L'analyse effectuée dans [32] ne permet pas de conclure sur l'une ou l'autre de ces situations.

Composés parfaitement ordonnés

On ne considère dans ce paragraphe que les composés $\text{NiTi}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Sn}$ parfaitement ordonnés et dont une maille est représentée en jaune sur la figure 6.1. Bien que les demi-Heusler NiTiSn et NiHfSn soit de symétrie cubique et de groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (maille noire sur la figure 6.1), notre composé modèle a une structure tétraédrique et son groupe d'espace est $P\bar{4}m2$.

La structure électronique de ce composé a été calculée et sa géométrie optimisée. Les calculs ont été effectués avec 1000 points dans la première zone de Brillouin. De plus on a utilisé la relation $c = \sqrt{2}a$ pour optimiser sa structure. c est le paramètre de la maille cubique

TAB. 6.1 – Paramètres du calcul du composé $\text{NiTi}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Sn}$ ordonné . Les énergies de linéarisation concernent des APW+lo.

	R_α (a.u.)	$E_{l=0}^\alpha$ (Ry)	$E_{l=1}^\alpha$ (Ry)	$E_{l=2}^\alpha$ (Ry)	$E_{l=3}^\alpha$ (Ry)
Ni	2.2	0.30	-4.96 ; 0.30	0.30	-
Ti	2.2	-4.35 ; 0.30	-2.58 ; 0.30	0.30	-
Hf	2.2	-4.60 ; 0.30	-2.16 ; 0.30	0.30	-0.85 ; 0.30
Sn(1) et Sn(2)	2.2	0.30	0.30	-1.56 ; 0.30	-

TAB. 6.2 – Paramètre de maille et valeur du gap E_g pour NiTiSn , NiHfSn et $\text{NiTi}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Sn}$.

	c (a.u.) ce travail	c (a.u.) Ref. [40]	c (a.u.) experimental [24, 40]	E_g (eV)
NiTiSn	11.271	11.261	11.187	0.45
NiHfSn	11.589	11.572	11.463	0.39
$\text{NiTi}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Sn}$	11.452	-	-	0.46

ou de façon équivalente le paramètre c de la maille tétraédrique. a est le paramètre de la maille tétraédrique dans le plan de base. Les autres paramètres du calcul sont résumés dans le tableau 6.1.

A l'équilibre on trouve $c = 11.452$ a.u.. Cette valeur peut être comparée aux paramètres de maille de NiTiSn et NiHfSn à partir du tableau 6.2. On voit que les résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales (de l'ordre de 1 % d'erreur) et les petites différences avec la référence [40] sont dues à des choix différents pour les rayons des sphères de *muffin-tin*. On remarque également que $\text{NiTi}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Sn}$ obéit approximativement à la loi de Vegard ce qui indique des changements continus lors de la substitution de Ti par Hf.

Les densités d'états¹ et les relations de dispersions sont représentées sur les figures 6.2 et

¹une explication détaillée de la structure électronique de NiTiSn peut également être trouvée dans les

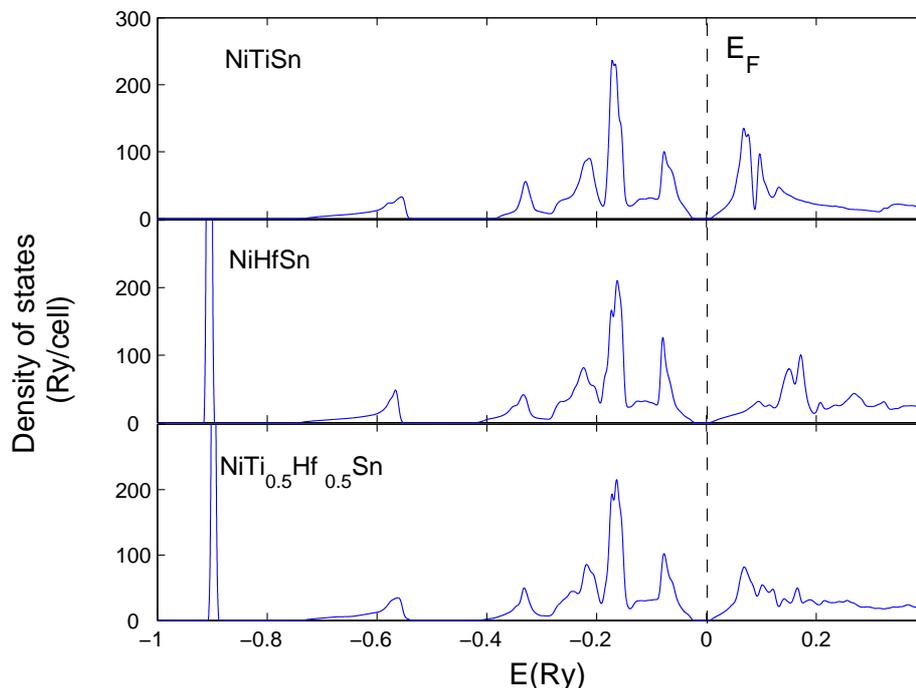


FIG. 6.2 – Densités d'états de NiTiSn, NiHfSn et NiTi_{0.5}Hf_{0.5}Sn.

6.3 pour NiTiSn, NiHfSn et NiTi_{0.5}Hf_{0.5}Sn. A première vue les densités d'états des trois composés sont assez similaires. Les états s des atomes de Sn sont situés environ 0.6 Ry en dessous de E_f . Puis au niveau de Fermi on trouve un gap ouvert par l'hybridation des états d de Ni avec les états d de Ti ou Hf. Au dessous de E_f les états d proviennent essentiellement des états Ni- d alors que les états au dessus de E_f sont principalement dus aux états Ti- d ou Hf- d .

La seule différence importante entre ces composés est la position du pic d'états d au dessus de E_f . Dans NiTiSn et NiTi_{0.5}Hf_{0.5}Sn les états d de Ti ou Hf se trouvent environ 0.09 Ry au dessus du gap alors que les états d de Hf sont à 0.15 Ry au dessus de E_f dans NiHfSn. Ceci est probablement à l'origine du plus faible gap de NiHfSn. Ce résultat peut facilement s'expliquer en remarquant que les orbitales d sont beaucoup plus localisées pour Hf que pour Ti. Pour s'en assurer on a représenté figure 6.4 les courbes d'isodensité dans un plan

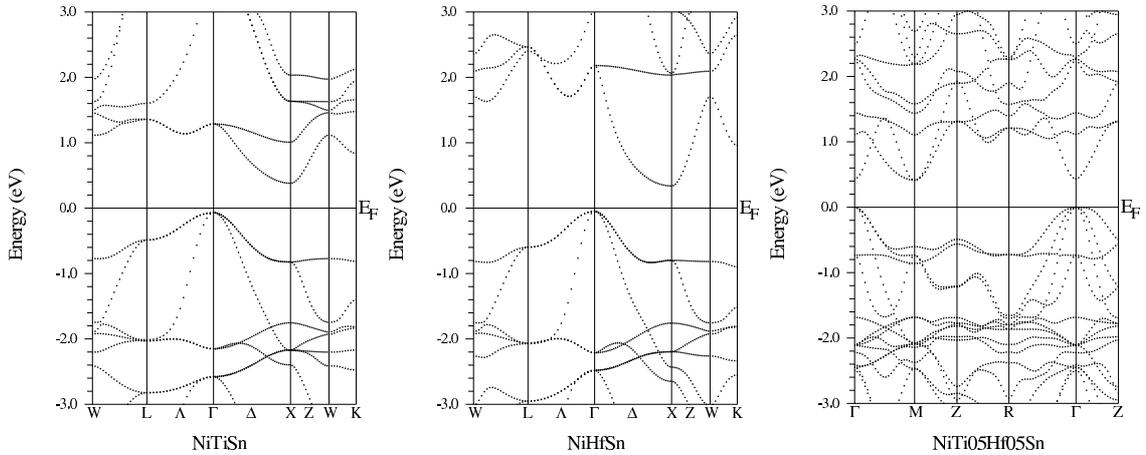


FIG. 6.3 – Relations de dispersion pour NiTiSn, NiHfSn and NiTi_{0.5}Hf_{0.5}Sn.

contenant les mêmes positions cristallographique dans les structures cubiques (plan 101) et tétraédriques (plan 112) (voir figure 6.1). Dans chaque cas on vérifie bien que l'hybridation est plus forte entre Ni et Ti qu'entre Ni et Hf. On explique ainsi la réduction du gap de NiHfSn car les états du bord de la bande de conduction sont toujours de type Ni-*d*.

Lorsque l'on observe la structure de bandes de NiTi_{0.5}Hf_{0.5}Sn sur la figure 6.3, on peut être surpris d'obtenir un gap direct alors que le gap est indirect dans les demi-Heusler cubiques NiTiSn et NiHfSn. Cela est simplement dû au repliement des bandes lorsque l'on passe de la maille cubique à la maille tétraédrique : le vecteur ΓX du réseau cubique appartient au réseau réciproque de la structure tétragonale. Bien sur cette différence n'apparaît pas sur les densités d'états.

Composés complètement désordonnés

Considérons maintenant les composés de formule chimique NiTi_{0.5}Hf_{0.5}Sn où la substitution des atomes de titane par des atomes de hafnium est totalement aléatoire ; ces composés sont donc complètement désordonnés.

Pour calculer la structure électronique de ces composés on doit se placer dans l'approxima-

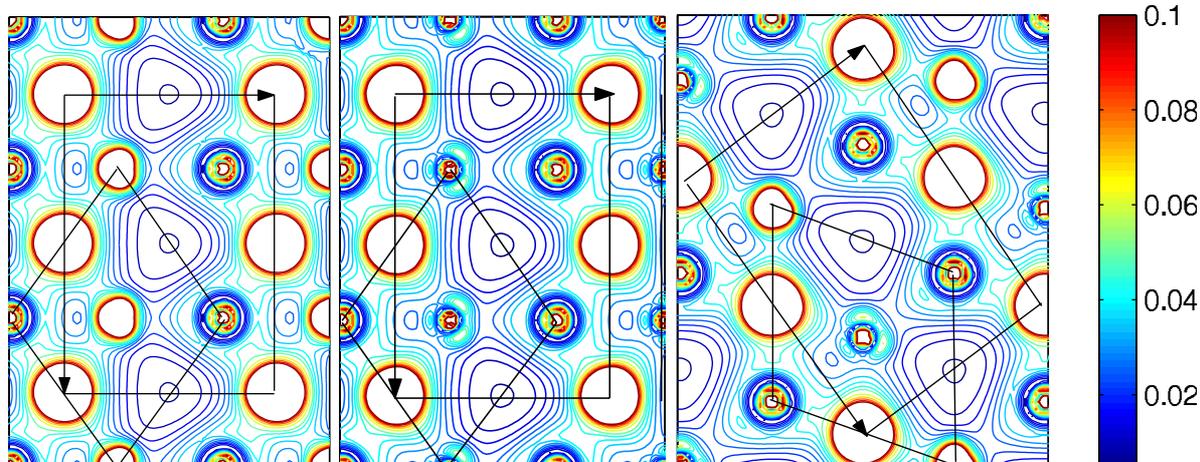


FIG. 6.4 – Courbes d’isodensité de NiTiSn, NiHfSn et NiTi_{0.5}Hf_{0.5}Sn. (en e/a.u.³)

tion du CPA (Coherent Potential Approximation) et ainsi utiliser la méthode des fonctions de Green. Ces calculs ne sont pas possibles à partir du code Wien2k. A la place, nous avons utilisé un code basé sur la méthode de Korringa-Kohn-Rostocker (KKR) permettant de traiter les alliages via l’approximation du CPA [65, 35, 3].

Les densités d’états des composés de formule chimique NiTi_{1-x}Hf_xSn, avec $x=0.0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$, ont été calculées. Elles sont extrêmement proches de celles présentées figure 6.3 et ne sont donc pas reproduites. En revanche, sur la figure 6.5 ont montre un zoom de ces densités d’états sur l’intervalle d’énergie intervenant dans le calcul du tenseur thermoélectrique présenté au paragraphe suivant. Ce zoom est également effectué pour les densités d’états (L)APW du paragraphe précédent (figure 6.6).

On voit sur la figure 6.5 que la densité d’états diminue continûment lorsque l’on augmente la concentration de Hf de 0 à 1. Ce comportement est typique d’un cristal virtuel. Une tendance similaire est observée sur les densités d’états obtenues en (L)APW à partir des composés ordonnés (figure 6.6). Ces résultats indiquent donc que les propriétés électroniques de NiTi_{0.5}Hf_{0.5}Sn sont largement indépendantes de la manière dont il est décrit (composé ordonné ou désordonné). Ceci permet de choisir la structure des bandes (L)APW pour calculer les propriétés de transport.

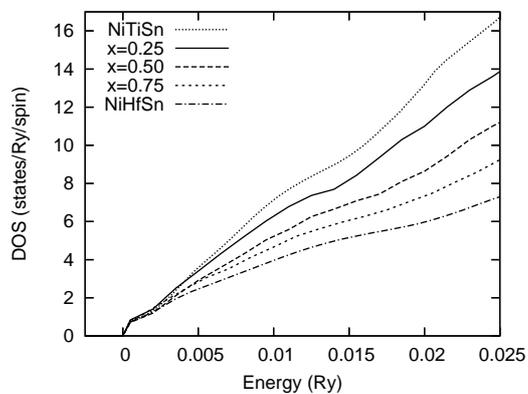


FIG. 6.5 – Densités d'états calculées en KKR-CPA pour $\text{NiTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sn}$.

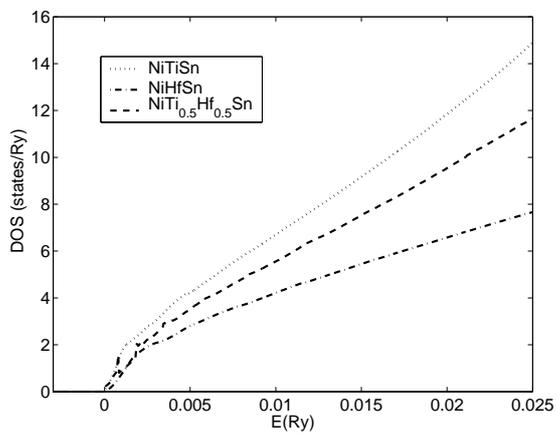


FIG. 6.6 – Densités d'états (L)APW pour NiTiSn , NiHfSn et $\text{NiTi}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Sn}$

TAB. 6.3 – Valeurs expérimentales du pouvoir thermoélectrique (à 300 K) et concentration de porteurs. n_H est donné par maille de $\text{Ni}_2\text{A}_2\text{Sn}_2$, $A = \text{Ti, Zr or Hf}$.

	S ($\mu\text{V}/\text{K}$)	n_H	Ref.
NiTiSn	-142		[32]
NiTiSn	-270	0.00083	[23]
NiTiSn	-318		[36]
NiZrSn	-167	0.021	[69]
NiZrSn	-171	0.0103	[69]
NiZrSn	-210	0.0024	[69]
NiZrSn	-176		[32]
NiZrSn	-520	$4.7 \cdot 10^{-5}$	[2]
NiHfSn	-124		[32]
NiTi _{0.5} Hf _{0.5} Sn	-281		[32]
NiTi _{0.5} Hf _{0.5} Sn	-250		[36]
NiTi _{0.5} (Zr _{0.5} Hf _{0.5}) _{0.5} Sn	-325		[53]

6.1.2 Calcul du pouvoir thermoélectrique

Aucun des calculs du paragraphe précédent n'a révélé de particularités dans la structure électronique susceptible de provoquer une augmentation brutale du pouvoir thermoélectrique. Il semble donc que l'explication des résultats de la référence [53] soit ailleurs. Ceci sera confirmé par le calcul direct de \bar{S} présenté dans la suite.

Lorsque l'on regarde les mesures de pouvoir thermoélectrique (tableau 6.3) on observe une grande disparité dans les valeurs, même pour des composés ayant nominale-ment une composition chimique identique. Dans [69], Uher et *al.* suggèrent que la valeur mesurée du pouvoir thermoélectrique dépend de façon significative de la manière dont le composé a été produit. Par exemple, quand le temps de recuit augmente, la fraction de phase secondaire, très probablement métallique, diminue ce qui conduit à une augmentation du pouvoir thermoélectrique. On peut donc suspecter que les différences de valeurs du pouvoir ther-

moélectrique entre NiTiSn et NiTi_{0.5}Hf_{0.5}Sn sont dues à des préparations différentes. Mais l'origine microscopique de la variation de S n'est pas claire. Doit-on l'attribuer à un pouvoir thermoélectrique moyen obtenu à partir d'un mélange de phases ordonnées, ou bien à un changement brutal des mécanismes de diffusion, ou plus simplement à une variation du nombre d'électrons de conduction ? Dans les composés réels ces mécanismes sont bien sûr reliés, mais pour l'optimisation du pouvoir thermoélectrique des composés de cette famille il est intéressant de connaître l'aspect le plus significatif.

Dans ce but, nous avons calculé le tenseur thermoélectrique de NiTiSn, NiTi_{0.5}Hf_{0.5}Sn et NiHfSn en fonction du nombre n d'électrons de conduction. Nous avons également considéré NiZrSn car les résultats expérimentaux concernant ce composé sont nombreux. La procédure suivante a été utilisée : on calcule le pouvoir thermoélectrique à partir des équations 1.22, 1.45 et 1.44 avec 10000 points dans la première zone de Brillouin, puis le potentiel chimique est obtenu à partir de l'équation 4.5 pour chaque valeur de n .

Pour réaliser ces calculs on utilise la structure électronique des composés parfaits NiTiSn, PO NiTi_{0.5}Hf_{0.5}Sn, NiHfSn et NiZrSn qui sont des semiconducteurs², puis on fait une approximation de bande rigide : la variation de n est obtenue simplement en déplaçant le potentiel chimique dans la bande de conduction.

Les résultats de ces calculs sont représentés dans la figure 6.7, à T=300 K, avec les mesures expérimentales disponibles. Notons que comme le composé ordonné NiTi_{0.5}Hf_{0.5}Sn a une symétrie tétragonale, son pouvoir thermoélectrique est un tenseur³. Cependant le calcul montre que les composantes du plan de base et le long de l'axe c ont des valeurs extrêmement proches, et donc c'est leur valeur moyenne qui est représentée sur la figure 6.7. On peut également considérer que ce résultat nous autorise *a posteriori* à calculer \bar{S} à partir du modèle tétragonal de NiTi_{0.5}Hf_{0.5}Sn.

Deux approximations différentes ont été utilisées pour le temps de relaxation :

- un temps de relaxation constant, $\tau_{nk} = C^{te}$. Dans ce cas \bar{S} est indépendant de τ_{nk} .
- un libre parcours moyen constant, $\Lambda_{nk} = |\vec{v}_{nk}| \tau_{nk} = C^{te}$. Cela correspond à une approche

²et ont donc zéro électron dans la bande de conduction

³alors que c'est un scalaire pour les autres composés qui ont une symétrie cubique

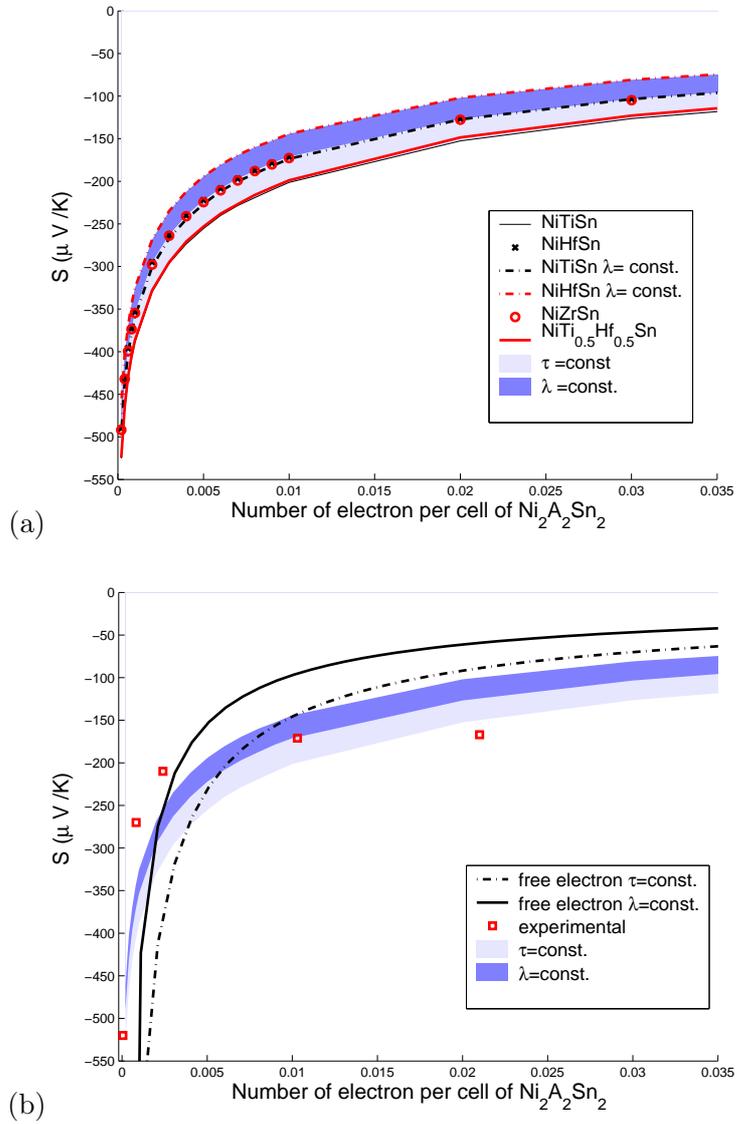


FIG. 6.7 – Pouvoir thermoélectrique théorique et expérimental à température ambiante.

cinétique de la diffusion (voir chapitre 1).

Les résultats obtenus avec ces deux approximations sont représentés sur la figure 6.7. L'aire en bleu foncé représente les résultats obtenus avec $\Lambda_{nk} = C^{te}$. La limite supérieure correspond à NiHfSn et la limite inférieure à NiTiSn. L'aire en bleu clair montre les résultats obtenus avec $\tau_{nk} = C^{te}$, et de nouveau la limite supérieure correspond à NiHfSn et la limite inférieure à NiTiSn. Remarquons que les résultats obtenus pour NiZrSn sont presque identiques à ceux de NiTiSn ($\Lambda_{nk} = C^{te}$) et que la courbe de NiTi_{0.5}Hf_{0.5}Sn est peu supérieure à celle de NiTiSn. Ainsi dans chacune des deux approximations du temps de relaxation, les courbes de NiTi_{0.5}Hf_{0.5}Sn et NiZrSn appartiennent à un fuseau bordé par les courbes de NiHfSn et NiTiSn. On obtient finalement des résultats conformes à ceux obtenus à partir de considérations élémentaires : les états d du titane sont plus proches de E_f que les états d du hafnium. La pente de la densité d'états au voisinage de E_f est donc plus faible dans le cas du hafnium que dans le cas du titane, et le pouvoir thermoélectrique également (en valeur absolue).

L'observation importante que l'on peut faire à partir de la figure 6.7b est que le pouvoir thermoélectrique expérimental dépend fortement de la concentration n des porteurs de charges. Ces variations sont bien reproduites par nos calculs, beaucoup mieux que par la formule des électrons libres. Cela montre que n doit être considéré comme le facteur important lors de l'optimisation du pouvoir thermoélectrique des demi-Heusler. En effet la variation de S en fonction de n seul reproduit assez correctement la variation expérimentale de S .

On peut également conclure que le détail des mécanismes de diffusion des électrons a une importance secondaire. Cela s'explique en remarquant que le pouvoir thermoélectrique est le rapport de deux coefficients de Onsager et qu'il y a des compensations entre les temps de relaxation apparaissant au numérateur et au dénominateur.

Ces résultats nous permettent de comprendre les valeurs inhabituelles du pouvoir thermoélectrique de Ni(Ti,Hf)Sn et Ni(Ti,Zr,Hf)Sn rapportées dans les références [32, 53]. En fait nos calculs suggèrent que c'est la concentration de porteurs qui est à l'origine de ces valeurs élevées, comme cela est le cas pour les composés de NiTiSn produits dans [23]. Finalement des fortes valeurs du pouvoir thermoélectrique sont obtenues dans les composés où il y a peu de phases secondaires, car celles-ci sont métalliques, et augmentent la concentration des

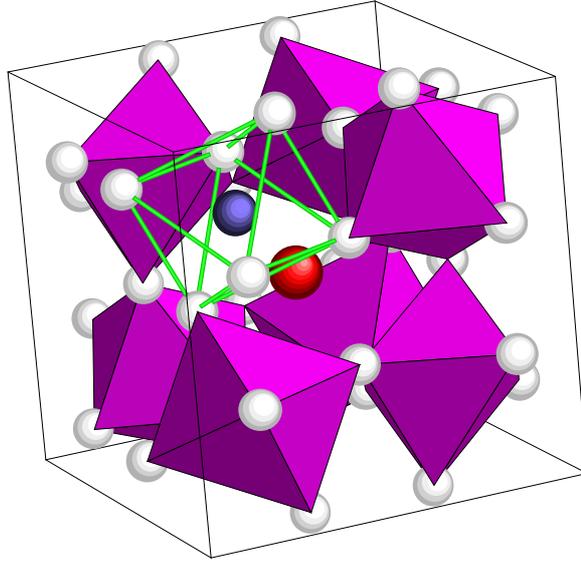


FIG. 6.8 – Maille d’une Skutterudite remplie. Les atomes d’antimoine sont en blanc. Les atomes de cobalt, en bleu, sont à l’intérieur des octaèdres. Les atomes insérés, en rouge, sont au centre de la maille.

porteurs.

6.2 Les skutterudites CoSb_3

Les Skutterudites au cobalt et à l’antimoine appartiennent à une famille de composés couramment étudiés pour leurs propriétés thermoélectriques et sont déjà utilisés dans la pratique[27]. Ces composés cristallisent dans le groupe d’espace $Im\bar{3}$ avec les atomes de cobalt et d’antimoine respectivement aux positions $8c$ et $24g$. On voit sur la figure 6.8 que l’on peut décrire cette structure à partir d’octaèdres de CoSb_6 connectés par leurs sommets. Une seconde description est possible à partir d’un réseau cubique d’atomes de cobalt contenant des carrés d’antimoine [68].

La conductivité et le pouvoir thermoélectrique des Skutterudites sont suffisamment grands pour obtenir un facteur de puissance σS^2 favorable aux applications. En revanche leur conductivité thermique κ est trop forte. De nombreuses tentatives ont été entreprises pour diminuer κ . La plupart s’appuient sur le concept de Phonon Glass-Electron Crystal proposé

par Slack [59]. L'idée est d'insérer des atomes dans les grandes cavités de la structure (position *2a*). Cela a été réalisé avec des terres rares [46, 43], avec Ba ou Ca [22, 26, 51]. Les atomes ainsi insérés peuvent alors être vus comme des oscillateurs de Einstein qui diffusent les phonons du réseau. On obtient ainsi une importante diminution de la conductivité thermique [46].

Des dopages par substitution sur le site du cobalt ou de l'antimoine ont également été envisagés. La conductivité thermique est réduite, mais dans ce cas le mécanisme de diffusion est différent [71]. Il est causé par la fluctuation des masses atomiques.

Ces dopages sont souvent effectués avec des atomes qui ont des numéros atomiques proches de ceux du matériau pur pour assurer la stabilité chimique. Dans ce cas il est raisonnable de décrire la structure électronique de ces composés dans une approximation de bandes rigides. Cela peut également être une bonne approximation au voisinage du niveau de Fermi lorsque l'on insère des terres rares dans les cavités car les états f sont loin de E_f et leur hybridation avec les autres bandes est faible.

La validité de ces approximations est vérifiée au paragraphe suivant. Puis, dans un second temps elles sont utilisées pour calculer le pouvoir thermoélectrique, la conductivité, le coefficient de Hall et le facteur de Lorenz de ces matériaux. Les méthodes couramment utilisées pour interpréter les résultats expérimentaux⁴ sont discutées parallèlement. Nous concluons sur leur validité.

6.2.1 Structure électronique et approximation des bandes rigides

La structure électronique de CoSb_3 a été calculée en utilisant 2000 points dans la première zone de Brillouin et on a utilisé les mêmes rayons pour les sphères de *muffin-tin* des atomes de cobalt et d'antimoine, $R=2.35$ a.u.. Les valeurs des énergies de linéarisation sont montrées dans le tableau 6.4.

La densité d'états et la structure de bandes que nous obtenons sont représentées figures 6.9 et 6.10. CoSb_3 est donc un semiconducteur avec un gap d'environ 0.14 eV. Le gap est ouvert par l'hybridation des orbitales p des atomes d'Antimoine qui forment les carrés décrits

⁴essentiellement basées sur l'électron libre

TAB. 6.4 – Paramètres du calcul de CoSb_3 . Les énergies de linéarisation concernent des APW+lo.

	$E_{l=0}^\alpha$ (Ry)	$E_{l=1}^\alpha$ (Ry)	$E_{l=2}^\alpha$ (Ry)
Co	0.30	-4.57 ; 0.30	0.30
Sb	0.30	0.30	-2.11 ; 0.30

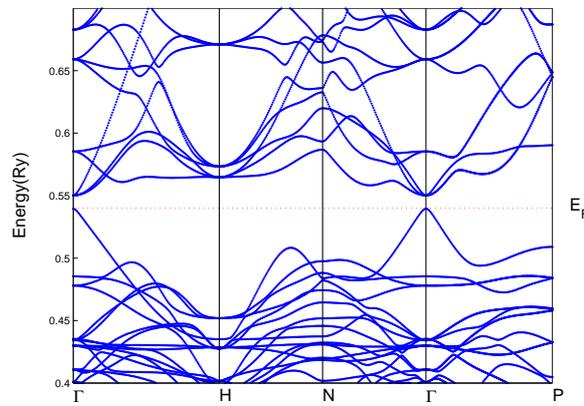


FIG. 6.9 – Structure de bandes de CoSb_3 autour de E_f .

dans [68]. Le pic situé à environ 0.4 Ry provient des orbitales d du Cobalt, et plus bas en énergie on trouve les états s de Sb. Puisqu'il provient de l'hybridation des orbitales Sb- p , la valeur E_g du gap dépend fortement de la position relative des atomes d'Antimoine. Ceci et l'utilisation de fonctionnelles d'échange-corrélation différentes explique les valeurs différentes de E_g rapportées dans la littérature [57, 60, 37] : $E_g=0.05, 0.118, 0.22$ eV. Pour notre calcul nous avons utilisé le paramètre de maille et les positions atomiques expérimentales de la référence [70] : $a = 9.0385$ et $(0, u, v)$ pour Sb(24g) avec $u = 0.3351$ et $v = 0.1602$. Lorsque l'on compare les différents calculs, on s'aperçoit que la forme des bandes change très peu ; elles sont simplement déplacées verticalement. Au paragraphe suivant cela nous permettra de tester l'influence des valeurs différentes de E_g sur les propriétés de transport.

Notons que l'on a négligé le couplage spin-orbit dans nos calculs. Il a été pris en compte

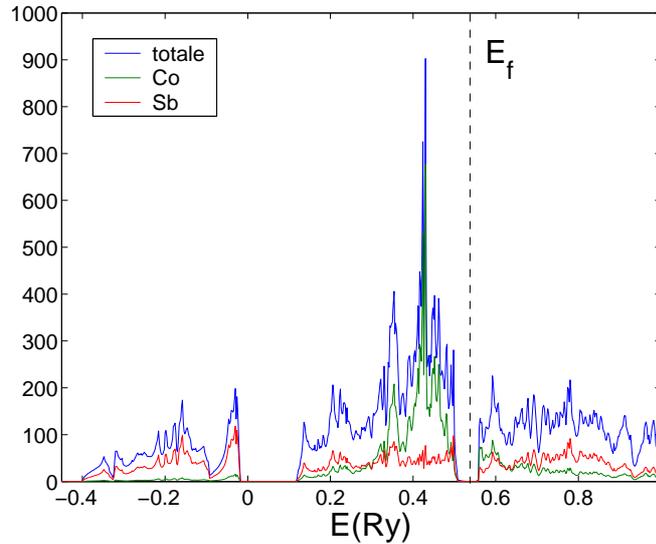


FIG. 6.10 – Densités d'états de CoSb_3 .

par Singh et Pickett dans des calculs sur IrSb_3 qui est un composé cristallographiquement équivalent. Ils ont montré que son effet est faible. Cela a été confirmé par Koga et *al.* [37] pour le CoSb_3 . Au point Γ les bandes sont déplacées de 23meV. Ces faibles valeurs pourraient néanmoins avoir des conséquences sur les propriétés de transport aux très faibles concentrations de porteurs et aux très basses températures, mais ces cas ne sont pas ceux envisagés dans la suite.

Nous allons maintenant discuter de l'approximation des bandes rigides utilisée dans le paragraphe suivant pour calculer les coefficients de transport. Comme cela a été mentionné dans le paragraphe concernant les demi-Heusler, dans l'approximation des bandes rigides, nous tenons compte de la variation du nombre de porteurs de charges simplement en déplaçant le potentiel chimique autour de E_f , sans tenir compte de son origine physique ni des modifications de la structure électronique du matériau parfait. Pour les demi-Heusler la variation du nombre de porteurs de charges provient de la présence de phases secondaires. Ici une variation du nombre de porteurs de charges est volontairement introduite par dopage du matériau parfait CoSb_3 (bien que la présence de phases secondaires ne soit pas exclue). Comme les propriétés de transport ne dépendent que des états électroniques situés au voisi-

nage de E_f , l'approximation des bandes rigides sera raisonnable si la structure électronique de CoSb_3 n'est pas changé par le dopage au voisinage de E_f . Nous allons vérifier cela pour les deux cas considérés.

Tout d'abord considérons la substitution des atomes de cobalt par du fer ou du nickel. La structure électronique de ces composés est calculée dans l'approximation du CPA à partir d'un code KKR [65, 35, 3]. On obtient les densités d'états présentées sur la figures 6.11. On voit effectivement qu'elles varient très peu autour de E_f .

Considérons maintenant des Skutterudites CoSb_3 dopées avec des atomes de néodyme. Ils s'insèrent dans les grandes cavités de la structure (figure 6.8). Pour des composés contenant des éléments f on ne peut pas espérer que l'approximation du GGA donne des résultats raisonnables. Ainsi la structure électronique de $\text{NdCo}_4\text{Sb}_{12}$ a été calculée dans le cadre du LDA+U, en utilisant la méthode proposée par Anisimov et *al.* (voir chapitre 7). Sur la figure 6.12 on présente la densité d'états obtenue avec $U=0.4$ Ry et $J=0.07$ Ry. Les mêmes valeurs ont été utilisées pour le praséodyme dans la référence [29]. On obtient Nd dans un état $3+$, avec les états $f \uparrow$ situés loin au dessus du gap. Pour les états \downarrow il y a deux groupes de bandes séparés de 0.45 Ry. Les bandes les plus hautes en énergie se trouvent 0.07 Ry au dessus de E_f alors que les autres sont beaucoup plus loin en dessous de E_f . Des calculs similaires ont été effectués avec $U=0.3$; 0.5 ; 0.6 Ry. Les conclusions sont identiques : dans chaque cas les bandes se trouvent loin de E_f . Donc, si on suppose que cela reste le cas pour des Skutterudites partiellement remplies, $\text{Nd}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($x < 1$), l'approximation des bandes rigides sera une approximation raisonnable car la densité d'états est très peu modifiée au voisinage de E_f .

Dans les paragraphes suivant nous allons présenter les résultats des calculs des coefficients de transport effectués dans cette approximation. La première zone de Brillouin est échantillonnée avec 30000 points. On obtient des résultats très voisins déjà avec 10000 points. Sauf indication contraire, on a utilisé un temps de relaxation constant. S , R_H et L sont indépendants de ce paramètre car ils s'expriment par des rapports de coefficients de Onsager.

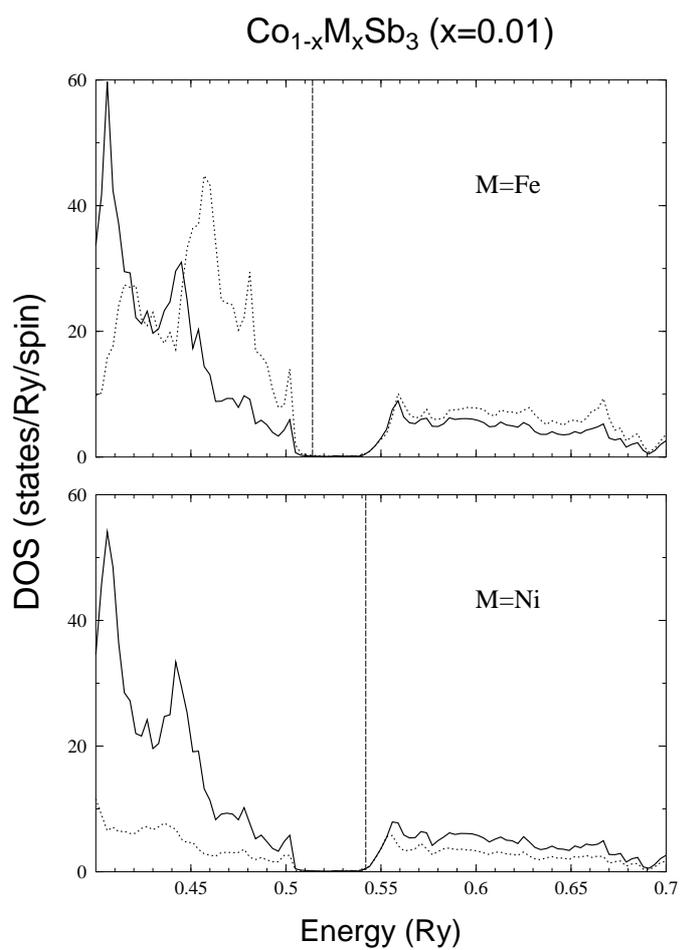


FIG. 6.11 – Skutterudites CoSb_3 dopées sur le site du Co . La ligne pleine correspond à la densité d'états totale et la ligne en pointillés et pour l'atome dopant. Les calculs sont effectués avec les mêmes paramètres que dans [65]

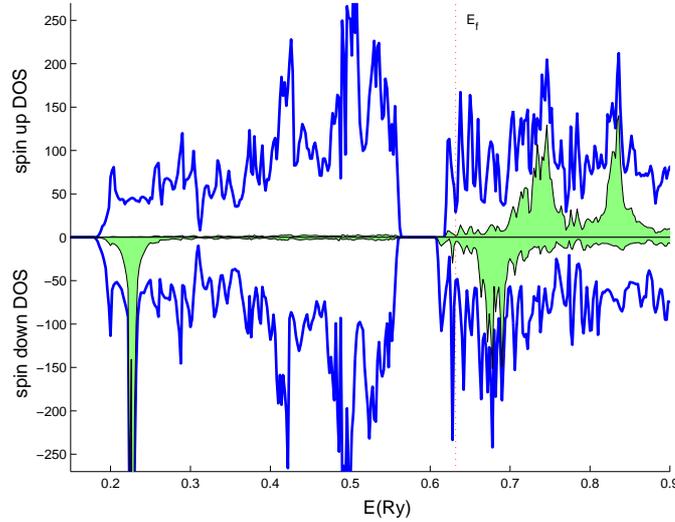


FIG. 6.12 – Densité d'états de $NdCo_4Sb_{12}$. La densité d'états totale, par spin, est représentée en bleu. Les états f sont en vert

6.2.2 Calcul du coefficient Hall

Intéressons nous d'abord au tenseur de Hall. Comme les Skutterudites ont une symétrie cubique, ce tenseur est réduit à un scalaire, R_H , qui dans l'approximation des électrons libres est donné par

$$R_H^{libre} = \frac{1}{nq} \quad (6.1)$$

ou $q = \pm e$ est la charge des porteur et n leur nombre par unité de volume.

Cette formule peut-elle être utilisée, au moins en première approximation, pour les Skutterudites $CoSb_3$? On peut répondre à cette question en calculant le nombre de Hall,

$$n_H \equiv \frac{1}{-eR_H} \equiv \alpha(n)n \quad (6.2)$$

comme fonction de n . L'écart à la courbe $n_H = \pm n$ représentera alors l'écart à la formule des électrons libres⁵. Celui-ci est mesuré à partir de la fonction $\alpha(n)$ dont il faut regarder la déviation par rapport à ± 1 .

⁵le signe + est pour un dopage de type trou(p) et le signe - de type électron (n)

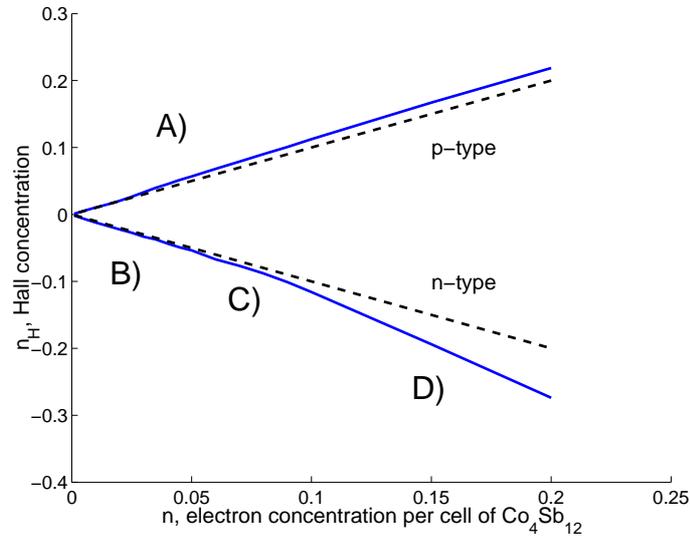


FIG. 6.13 – Nombre de Hall calculé en fonction de la concentration de porteurs n (ligne solide en bleue). Les régions A, B, C et D correspondent aux surfaces de Fermi de la figure ???. Les lignes pointillées en noir correspondent à la formule des électrons libres.

La procédure du calcul est la suivante : pour chaque valeur de n on calcule le potentiel chimique à partir de l'équation 4.5 ; on obtient ensuite R_H à partir de l'équation 3.34. Finalement n_H est calculé en utilisant 6.2.

On obtient les courbes représentées figure 6.13. Que le dopage soit de type p ou n , aux très faibles concentrations de porteurs, les surfaces d'énergie constante, $\varepsilon_n(\vec{k}) = \varepsilon$, sont approximativement ellipsoïdales et centrées en Γ . Le nombre de Hall n_H est proche de la concentration de porteurs n car la fonction $\alpha(n)$ mesure la courbure moyenne de la surface de Fermi (voir [9]).

Pour des forts dopages de type p les surfaces d'énergie constante demeurent approximativement ellipsoïdales. Cela est illustré sur la figure 6.14a pour $n = 0.01$ trous et $E_f \sim 0.519$ Ry. La pente de la courbe de n_H est donc également proche de 1 ($\alpha = +1.1$ dans nos calculs). D'autre part, pour la bande de conduction, on peut distinguer deux pentes différentes sur la figure 6.13 (région B et D). Pour $n < 0.06$ la pente vaut $\alpha = -1.1$ alors que $\alpha \sim -1.6$ pour $n > 0.08$. Pour les concentrations intermédiaires, région C, α dépend de n .

La figure 6.9 montre que le niveau de Fermi coupe trois bandes dans l'intervalle de concentration considéré figure 6.13 ($E_f \simeq 0.56$ Ry). Deux de ces bandes ont des surfaces d'énergie constante qui restent approximativement ellipsoïdales sur toute la gamme de concentration envisagée. La surface d'énergie constante correspondant à la troisième bande est représentée figure 6.14(b-d) pour $n \sim 0.01$, $n \sim 0.06$ et $n \sim 0.09$ électrons par maille. On voit clairement le changement de topologie responsable du changement de pente observé figure 6.13. Sur la partie *c* de la figure, la courbure moyenne des poches qui composent la surface de Fermi n'est pas très importante ce qui explique que α reste proche de 1. Quand on augmente la concentration des porteurs (électrons), ces poches se connectent entre elles. Ce changement de topologie paraît être responsable de la variation de α dans la région C (entre $n = 0.06$ et $n = 0.08$).

Notons que dans nos calculs on a négligé la dépendance de τ avec l'énergie, mais on peut montrer [9] que cette contribution est faible. Nos conclusions sont donc inchangées : α est proche de 1.

6.2.3 Le facteur de Lorenz

Les relations de dispersion vont maintenant être utilisées pour calculer le facteur de Lorenz L . Mais auparavant nous allons nous intéresser à la fonction de transport $\sigma(\varepsilon)$.

Pour un semiconducteur fortement dopé le potentiel chimique se trouve situé loin à l'intérieur de la bande de valence (ou de conduction). Puisque $(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon})$ est une fonction non négligeable seulement autour de μ , les intégrales 1.44 peuvent être calculées en utilisant

$$\sigma(\varepsilon) = a_\mu(\varepsilon - \mu) + b_\mu$$

Dans l'approximation métallique, on obtient donc les expressions suivantes pour les coefficients de Onsager :

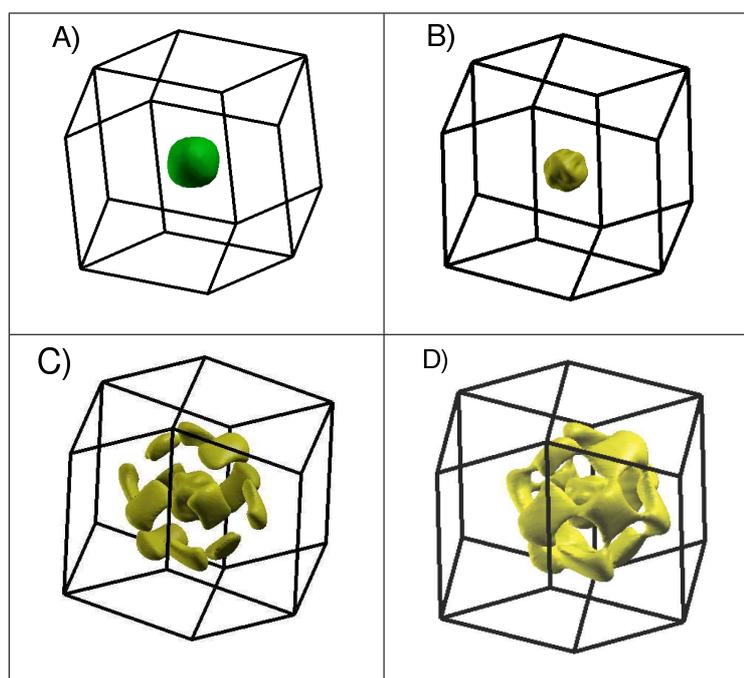


FIG. 6.14 – Surfaces de Fermi pour différentes concentrations de porteur (voir figure 6.14). La figure A correspond à $n \sim 0.01$ trous et $E_F \sim 0.519Ry$. Pour les figures B, C et D on a $n \sim 0.01, 0.06$ et 0.09 électrons et $E_F \sim 0.5570, 0.5591$ et $0.5595Ry$.

$$\mathcal{L}_{11} = b_\mu \quad (6.3)$$

$$\mathcal{L}_{12} = \frac{\pi^2}{3}(k_B T)^2 a_\mu \quad (6.4)$$

$$\mathcal{L}_{22} = \frac{\pi^2}{3}(k_B T)^2 b_\mu \quad (6.5)$$

Lorsque le potentiel chimique se trouve dans le gap, l'approximation métallique n'est plus valide, mais dans ce cas la fonction de Fermi Dirac peut être remplacée par une distribution de Maxwell-Boltzmann. Puisque les intégrales 1.44 sont dominées par les contributions de bord de bandes, elles peuvent être calculées en utilisant

$$\sigma(\varepsilon) = \begin{cases} a_1(\varepsilon + \frac{\varepsilon_g}{2}) & \text{si } \varepsilon < -\frac{\varepsilon_g}{2} \\ a_2(\varepsilon - \frac{\varepsilon_g}{2}) & \text{si } \varepsilon > \frac{\varepsilon_g}{2} \end{cases}$$

et on trouve alors

$$\begin{aligned} L_{ij} &= \frac{a_2}{\beta^{i+j-1}} e^{-\beta(\frac{\varepsilon_g}{2} - \mu)} \left\{ (\beta(\frac{\varepsilon_g}{2} - \mu))^{i+j-1} \right. \\ &\quad - (i+j-2)! (\beta(\frac{\varepsilon_g}{2} - \mu) - (i+j-1)) \\ &\quad \times e_{i+j-1}(\beta(\frac{\varepsilon_g}{2} - \mu)) \left. \right\} \\ &\quad + \frac{a_1(-1)^{i+j-1}}{\beta^{i+j-1}} e^{-\beta(\frac{\varepsilon_g}{2} + \mu)} \left\{ (\beta(\frac{\varepsilon_g}{2} + \mu))^{i+j-1} \right. \\ &\quad - (i+j-2)! (\beta(\frac{\varepsilon_g}{2} + \mu) - (i+j-1)) \\ &\quad \times e_{i+j-1}(\beta(\frac{\varepsilon_g}{2} + \mu)) \left. \right\} \end{aligned} \quad (6.6)$$

ou $e_\nu(x) = \sum_{k=0}^{\nu-1} \frac{x^k}{k!}$.

Ces expressions peuvent être utilisées pour calculer le facteur de Lorenz L ,

$$L \equiv \frac{\kappa_e}{T\sigma} = \frac{1}{T} \frac{L_{22} - L_{21}(L_{11})^{-1}L_{12}}{L_{11}} \quad (6.7)$$

Si on utilise la fonction de transport définie par la figure 6.15a, on obtient la courbe 6.15b pour le facteur de Lorenz représenté comme fonction du potentiel chimique μ . Pour les fort

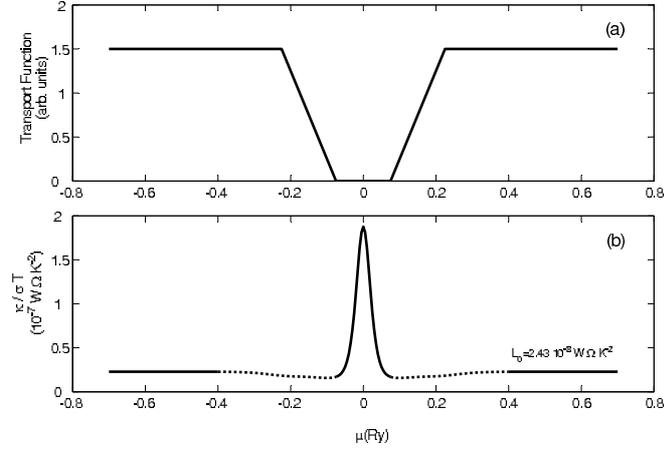


FIG. 6.15 – La fonction de transport (a) Le facteur de Lorenz (b) à 300 K

dopages où le potentiel chimique se trouve très à l'intérieur des bandes de valence ou de conduction, L tend vers sa valeur métallique $L_0 = \pi^2 k_B^2 / 3e^2$. Cependant aux dopages intermédiaires L est inférieur à L_0 . Il passe par un minimum avant de devenir supérieur à L aux faibles concentrations.

Ce comportement ($L \neq L_0$) peut avoir des conséquences sur l'évaluation de la conductivité thermique de réseau. En effet, le facteur de Lorenz est généralement utilisé pour séparer les contributions électroniques κ_e et de réseau κ_L de la conductivité thermique $\kappa = \kappa_e + \kappa_L$. En appliquant la loi de Wiedemann-Franz, $L = L_0$, on a $\kappa_e = L_0 \sigma T$ et donc on peut extraire la contribution électronique κ_e à partir des mesures de conductivité. Comme on a vu sur la figure 6.15 que L peut être très différent de L_0 cette procédure peut mener à de mauvaises estimations de la conductivité thermique électronique, et donc aussi de la conductivité thermique de réseau $\kappa_L = \kappa - L_0 \sigma T$. σ et κ sont déterminées expérimentalement.

Pour avoir une idée quantitative des différences possibles entre L et L_0 dans les Skutterudites CoSb_3 , nous avons calculé le facteur de Lorenz (6.7) à partir de l'équation 1.44, et de la fonction de transport du CoSb_3 (figure 6.16). Le résultat de ce calcul est montré figure 6.18. On voit que le facteur de Lorenz peut être très inférieur à L_0 pour les dopages rencontrés expérimentalement (tableau 6.5). Ainsi en utilisant la valeur métallique L_0 dans l'estimation de κ_L , la contribution de la conductivité thermique électronique κ_e est sures-

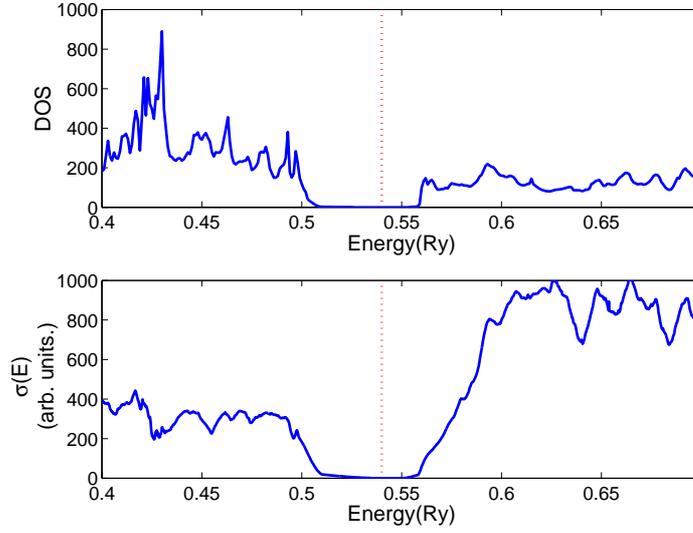


FIG. 6.16 – Densité d'états et fonction de transport du CoSb_3

timée. Nos calculs permettent d'améliorer la qualité des estimations de κ_L . Notons que les erreurs commises en utilisant L_0 à la place de L amènent quelque fois à des conclusions surprenantes, comme par exemple des conductivités thermiques de réseau négatives! Nos calculs expliquent simplement ces aberrations : $L < L_0$ pour les concentrations de porteurs envisagées.

6.2.4 Pouvoir thermoélectrique et résistivité

Pour terminer notre discussion sur les skutterudites nous allons présenter des calculs de pouvoir thermoélectrique et de conductivité puis les comparer directement aux mesures expérimentales. Le pouvoir thermoélectrique est indépendant du temps de relaxation lorsque l'on suppose τ constant. Une comparaison directe, sans paramètres ajustables, est donc possible. En revanche la conductivité dépend (linéairement) du temps de relaxation. Ainsi τ doit être ajusté aux résultats expérimentaux.

Nous souhaitons calculer le pouvoir thermoélectrique et la conductivité des composés énumérés dans le tableau 6.5. Les quatre premiers correspondent à des dopages obtenus par

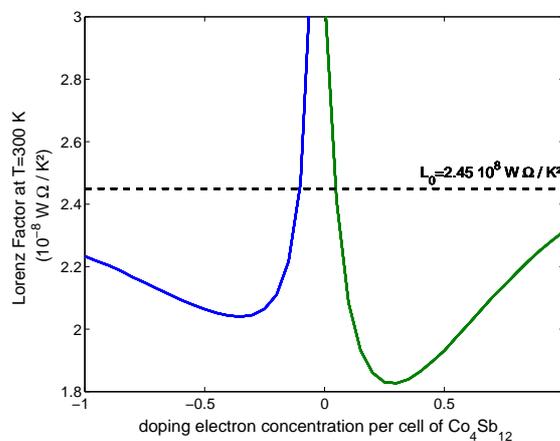


FIG. 6.17 – Facteur de Lorenz à 300 K (les valeurs négatives sont pour les trous et les valeurs positives pour les électrons)

TAB. 6.5 – Compositions nominales et nombre de Hall n_H expérimental. n est la concentration de porteur obtenue à partir de $n = \frac{1}{\alpha(n)} n_H$.

Nominal composition	n_H	n
$Tl_{0.1}Co_4Sb_{12}$	0.023	0.0209
$La_{0.05}Co_4Sb_{12}$	0.0631	0.0574
$Ce_{0.1}Co_4Sb_{12}$	0.1036	0.0909
$Nd_{0.05}Co_4Sb_{12}$	0.0096	0.0087
$Ni_{0.01}Co_{0.99}Sb_3$	0.04	0.0384
$Fe_{0.01}Co_{0.99}Sb_3$	0.04	0.0364(*)
$CoSb_3$	-	0.001

(*) dopage p

insertion dans les cavités $2a$ de la structure. Les deux suivants sont des dopages par substitution d'atomes de nickel ou fer à des atomes de cobalt. Le dernier cas, noté CoSb_3 , correspond au composé non dopé. Celui-ci contient cependant des porteurs de charges provenant d'une synthèse imparfaite du matériau. Elles sont représentées par une concentration de porteurs $n = 0.001$, choisie pour reproduire la courbe expérimentale.

On obtient le pouvoir thermoélectrique et la conductivité à partir des équations 1.22, 1.44, et 1.21. Le potentiel chimique est déterminé en résolvant l'équation 4.5 pour n donné. Cependant la quantité expérimentalement connue pour ces matériaux est le nombre de Hall n_H , mais on peut retrouver la valeur de n correspondante à partir de l'équation 6.2,

$$n = \frac{1}{\alpha(n)} n_H \quad (6.8)$$

La fonction $\alpha(n)$ est connue (figure 6.13). Les valeurs de n sont données avec n_H dans le tableau 6.5 pour chacun des matériaux considérés.

Le résultat de ces calculs est montré figure 6.18 ou on a représenté S en fonction de la température. Les courbes expérimentales sont montrées figure 6.19. On remarque que l'accord entre les courbes théoriques et expérimentales est bon dans tous les cas. La seule différence notable concerne les Skutterudites CoSb_3 dopées au Fer. Sur la courbe expérimentale on voit un cran vers 600 K qui n'apparaît pas sur la courbe théorique. D'autres mesures sur des Skutterudites dopées au Fer n'ont pas révélées cette discontinuité ; celle-ci résulte vraisemblablement d'un changement de la technique de mesure à cette température.

On remarque dans le tableau 6.5 que les valeurs de n sont très différentes de celles obtenues en utilisant la formule chimique nominale des composés. Par exemple les composés au lanthane et au néodyme ont la même concentration de porteurs si on utilise la formule chimique nominale. Expérimentalement ce n'est pas le cas, ils ont des n très différents. Cela indique la présence de phases secondaires. Dans le calcul il est indispensable d'utiliser les valeurs de n obtenues à partir de la grandeur mesurée n_H . On introduit ainsi, certes de façon moyenne, des informations sur le matériau réel. Notons que cette procédure est également un test de la cohérence globale des calculs effectués sur les Skutterudites car on utilise des résultats du calcul de l'effet Hall pour calculer le pouvoir thermoélectrique.

Pour finir notre discussion sur le pouvoir thermoélectrique, nous présentons les résultats

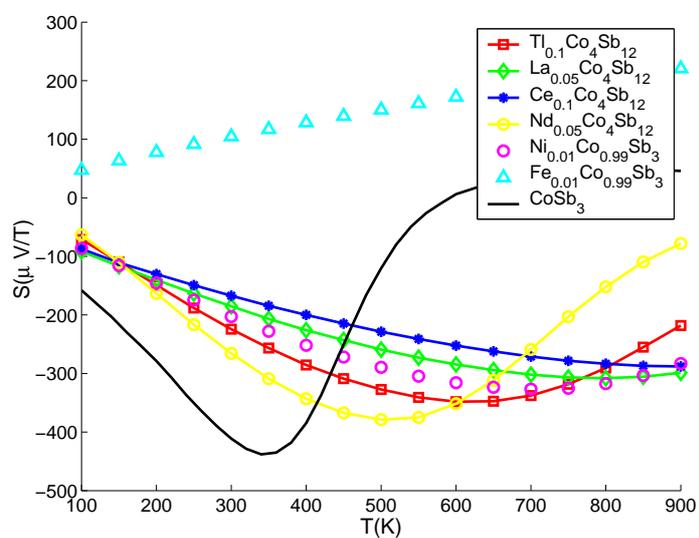


FIG. 6.18 – Pouvoir thermoélectrique calculé. L'insertion montre les concentration nominales [54, 43, 45, 38, 68].

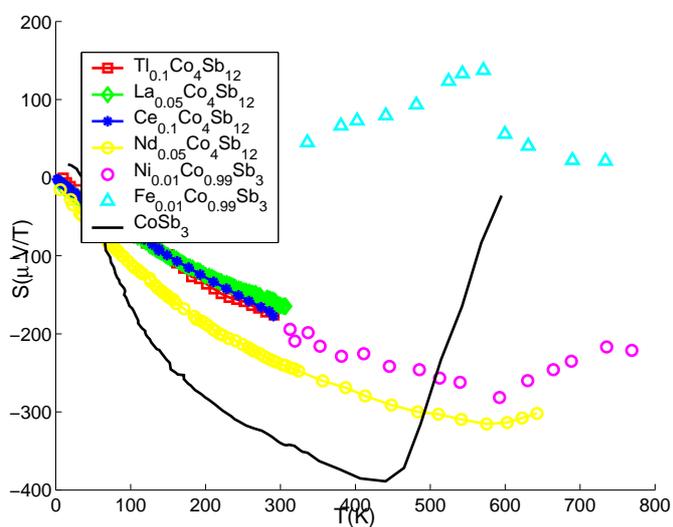


FIG. 6.19 – Pouvoir thermoélectrique expérimental [54, 43, 45, 38, 68]

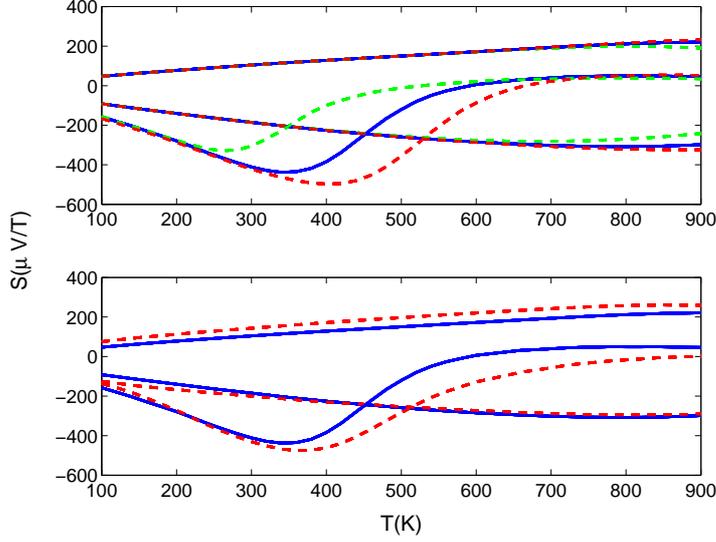


FIG. 6.20 – Pouvoir thermoélectrique calculé. Les courbes en bleu reproduisent trois de celles calculées figure 6.18 avec un temps de relaxation constant (respectivement Fe, La et $CoSb_3$). Dans la figure en bas, la courbe rouge en traits interrompus court montre ces pouvoirs thermoélectriques calculés avec $\tau_k = \lambda_0/|\nabla E(k)|$. La figure en haut compare les pouvoirs thermoélectriques calculés avec un petit gap de 0.05 eV (en vert) et un grand gap de 0.22 eV (en rouge)

obtenus avec une approximation différente du temps de relaxation ou une valeur différente du gap E_g . Cela permet de tester la sensibilité de S sur ces quantités. Les résultats de ces calculs sont montrés sur la figure 6.20.

Sur la partie haute de la figure on a représenté S avec la valeur des gap obtenus par Singh et Pickett [57], $E_g = 0.05$ eV et par Sofo et Mahan [60] $E_g = 0.22$ eV. Pour obtenir ces valeurs de gap on a simplement décalé les bandes de conduction ("scissors operator" [4]). Les différences avec le calcul effectué en utilisant notre valeur de E_g apparaissent aux très faibles dopages (noté $CoSb_3$ sur les figures 6.18 et 6.21), et se réduisent à un décalage en température. En effet, aux plus fortes concentrations (en fait les seules intéressantes du point de vue pratique) les différences sont faibles car le composé est presque métallique et la valeur précise de E_g n'est plus importante.

Sur la partie basse de la figure 6.20, on montre les résultats obtenus avec un temps de

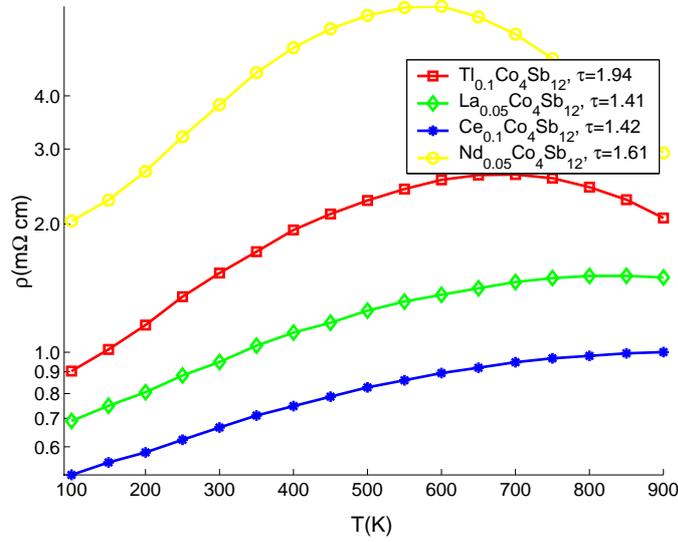


FIG. 6.21 – Résistivités calculés. Les temps de relaxation sont exprimés en $10^{-14}s$

relaxation dépendant de k ,

$$\tau_n(\vec{k}) = \frac{C^{te}}{|\nabla_k \varepsilon_n(\vec{k})|} \quad (6.9)$$

C'est l'expression du temps de relaxation dans l'approximation cinétique de la diffusion si on suppose que le libre parcours moyen est constant (voir chapitre 1). Ici encore les différences avec le calcul effectué avec $\tau = C^{te}$ ne sont significatives qu'aux très faibles dopages.

Des calculs similaires ont été effectués pour la résistivité ρ . Les courbes expérimentales sont représentées figure 6.22, et le résultat des calculs (avec $\tau = C^{te}$ et $E_g = 0.14eV$) est montré figure 6.21. Les valeurs des temps de relaxation utilisés sont indiquées dans la légende de cette figure ; ils sont tous de l'ordre de 10^{-14} secondes. L'accord entre les valeurs calculées et expérimentales est assez bon bien que la dépendance de τ avec la température⁶ ne soit pas prise en compte dans nos calculs.

⁶provenant de la diffusion avec les phonons

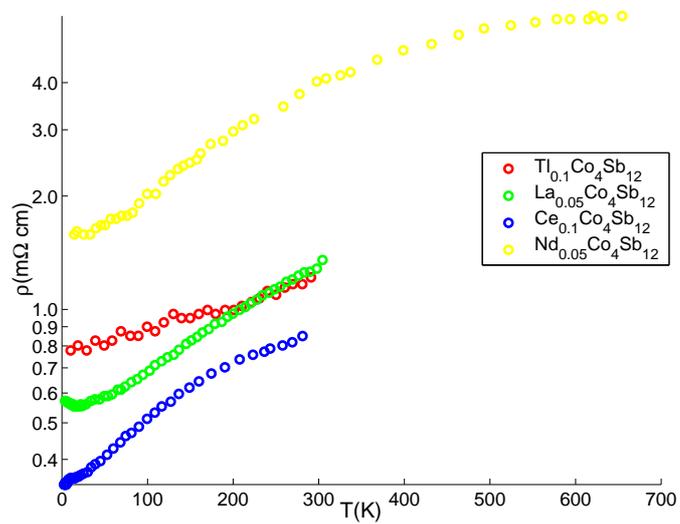


FIG. 6.22 – Résistivités expérimentales([54, 43, 45, 38])

Chapitre 7

APPROXIMATION DE L'ÉCHANGE EXACT

Nous terminons ce travail par un chapitre d'ouverture sur les systèmes fortement corrélés [47].

La précision des calculs de transport présentés dans les chapitres précédents dépend de la qualité des structures électroniques utilisées pour décrire les matériaux. Cependant les méthodes standard employées jusqu'ici, comme la GGA, ne s'appliquent pas, ou mal, aux matériaux contenant des métaux de transition de fin de série ou des éléments f , alors que ceux-ci semblent intéressants du point de vue thermoélectrique. En effet, lorsque le matériau contient des atomes avec des états très localisés on peut obtenir des pics très étroits, d'origine atomique, dans la densité d'états, ou encore des résonances dans la fonction spectrale, liés à des effets à N corps tel que l'effet Kondo. Puisque le pouvoir thermoélectrique est proportionnel à la pente de la fonction de transport à E_f , ces deux mécanismes peuvent lui permettre d'atteindre de très fortes valeurs.

Il serait donc utile de disposer d'une méthode appropriée pour le calcul de la structure électronique de ces matériaux. Cette méthode doit être libre de paramètres, et le coût du calcul du même ordre de grandeur que celui d'un calcul GGA pour rester dans un esprit de design théorique.

Le but de ce chapitre est de présenter un schéma de calcul répondant à ces objectifs lorsque l'on se borne à décrire les corrélations statiques. Par exemple les phénomènes dynamiques comme l'effet Kondo sont exclus pour le moment. Les premiers résultats obtenus sont encourageants. Il est cependant nécessaire d'acquérir une meilleure expérience sur le domaine d'applicabilité de la méthode avant de l'appliquer au calcul des coefficients de transport.

L'initiative et la plus grande partie de ce développement appartiennent à P. Novák. Ce chapitre est organisé de la façon suivante. Dans une première partie on résume les motivations pour aller au delà de la GGA ainsi ainsi que l'origine physique des approximations utili-

sées dans notre approche. Puis pour expliciter les détails de l'implémentation on inclut en seconde partie la publication à laquelle ce travail a donné lieu.

7.1 Approche de l'échange exact à partir du LDA+U

Si on utilise une méthode à un électron avec un potentiel indépendant des orbitales pour décrire des matériaux contenant des atomes ayant des orbitales d (ou f) partiellement remplies on obtient une bande d partiellement remplie autour de E_f . En réalité lorsque les électrons sont très localisés il existe deux sous bandes¹ séparées par une énergie de l'ordre de U , l'interaction Coulombienne moyenne écrantée.

La méthode de Hartree-Fock multi-orbitales rend compte de ce phénomène. En particulier l'erreur de self-interaction, inhérente aux méthodes à un électron ne distinguant pas les orbitales, est corrigée. Cette erreur est d'autant plus grande que les électrons sont localisés. Le gros désavantage de la méthode Hartree-Fock est que l'interaction de Coulomb entre les électrons n'est pas suffisamment écrantée. Par exemple, une conséquence extrême est que en Hartree-Fock les électrons libres ont des vitesses infinies sur la surface de Fermi. Divers méthodes ont été proposées pour décrire cet écrantage comme par exemple le GW ; cependant ces méthodes sont en générales applicables seulement aux systèmes où les corrélations restent modérées.

Pour décrire les systèmes fortement corrélés, au niveau d'un champ moyen statique, la méthode la plus répandue est le LDA+U[1] ; dans ce cas l'écrantage n'est pas explicitement décrit et on utilise des paramètres empiriques pour en tenir compte. On distingue les orbitales non-corrélées des orbitales corrélées (d ou f) pour lesquelles l'énergie d'échange-corrélations de la LDA est remplacée par l'énergie d'interaction E_U du modèle de Hubbard traité en champ moyen. Explicitement, si on note E_{DC} l'énergie d'échange-corrélations des électrons du sous espace d traité dans l'approximation de la LDA, on a

$$E = E_{LDA}[\rho] - E_{DC}[\hat{n}^\sigma] + E_U[\hat{n}^\sigma] \quad (7.1)$$

¹les bandes de Hubbard

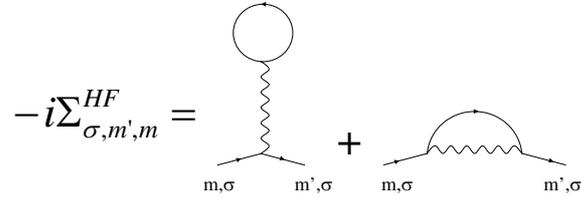


FIG. 7.1 – Self-energie de Hartree-Fock

E est l'énergie totale de notre modèle, et \hat{n}^σ est la matrice densité dans le sous-espace d .

Une approche équivalente est de partir de l'équation des quasi-particules,

$$H_{LDA}^\sigma \psi^\sigma(\vec{r}) + \int d^3 r' \Sigma^\sigma(\vec{r}, \vec{r}', E^\sigma) \psi^\sigma(\vec{r}') = E^\sigma \psi^\sigma(\vec{r}) \quad (7.2)$$

et de ne retenir pour la self-énergie que les diagrammes de Hartree et de Fock dans le sous-espace d (voir figure 7.1) :

$$-i\Sigma_{\sigma,m',m}^{HF} = -i \sum_{m_1, m_2, \sigma_1} (\langle m' m_1 | V_{ee} | m m_2 \rangle - \delta_{\sigma\sigma_1} \langle m' m_1 | V_{ee} | m_2 m \rangle) n_{m_1 m_2}^\sigma \quad (7.3)$$

Comme l'équation des quasi-particules est écrite par rapport au hamiltonien de la LDA, on doit soustraire à la self-énergie de Hartree-Fock la partie déjà traitée dans H_{LDA}^σ .

Pour un atome traité en LDA, on a

$$\begin{aligned} n_{mm'}^\sigma &= \delta_{mm'} n_m^\sigma \\ \frac{\sum_\sigma n_m^\sigma}{\sum_{m\sigma} n_m^\sigma} &\sim \frac{1}{2l+1} \\ \frac{\sum_\sigma n_m^\sigma}{\sum_{m\sigma} n_m^\sigma - 1} &\sim \frac{1}{2l} \end{aligned}$$

et donc la self-énergie précédente se réduit à

$$V_{\sigma, m', m}^{DC} = \delta_{mm'}(U - J)(n^\sigma - \frac{1}{2}) + \delta_{mm'}Un^{\bar{\sigma}} \quad (7.4)$$

avec

$$U = \frac{1}{(2l+1)^2} \sum_{m_1 m_2} \langle m_1 m_2 | V_{ee} | m_1 m_2 \rangle$$

$$U - J = \frac{1}{2l(2l+1)} \sum_{m_1 m_2} \{ \langle m_1 m_2 | V_{ee} | m_1 m_2 \rangle - \langle m_1 m_2 | V_{ee} | m_2 m_1 \rangle \}$$

Finalement on obtient

$$\Sigma^\sigma(\vec{r}, \vec{r}', E^\sigma) = \sum_{mm'} \phi_{m'}(\vec{r}') \Sigma_{m'm}^\sigma \phi_m(\vec{r}) \quad (7.5)$$

avec

$$\Sigma_{m'm}^\sigma = \sum_{m_1, m_2, \sigma_1} (\langle m' m_1 | V_{ee} | m m_2 \rangle - \delta_{\sigma\sigma_1} \langle m' m_1 | V_{ee} | m_2 m \rangle) n_{m_1 m_2}^\sigma \quad (7.6)$$

$$- \delta_{mm'}(U - J)(n^\sigma - \frac{1}{2}) - \delta_{mm'}Un^{\bar{\sigma}} \quad (7.7)$$

On a noté ϕ_m les orbitales d .

Dans la limite atomique, si V_{ee} est le potentiel de Coulomb, les éléments de matrice $\langle m_1 m_3 | V_{ee} | m_2 m_4 \rangle$ peuvent s'exprimer à partir des intégrales de Slater F_k ,

$$\langle m_1 m_3 | V_{ee} | m_2 m_4 \rangle = \sum_k a_k(m_1, m_2, m_3, m_4) F_k \quad (7.8)$$

avec

$$a_k = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k \langle l m_1 | Y_{kq} | l m_2 \rangle \langle l m_3 | Y_{kq}^* | l m_4 \rangle$$

$$F_k = \int dr_1 r_1^2 \int dr_2 r_2^2 \frac{r_1^k}{r_2^k} |\chi(r_1)|^2 |\chi(r_2)|^2$$

$\chi(r)$ est la partie radiale des orbitales ϕ_m qui engendrent le sous-espace des états corrélés. Comme en réalité le potentiel V_{ee} correspond à l'interaction de Coulomb écrantée, il n'est pas connu. La philosophie du LDA+U consiste alors à choisir des valeurs pour U et J et de les utilisées pour paramétrer les intégrales de Slater. C'est cette méthode, implémentée dans le programme Wien2k par P. Novák, qui a été utilisée au chapitre 6 pour calculer la structure électronique de $\text{NdCo}_4\text{Sb}_{12}$.

7.2 Approximation de l'échange exact

Nous proposons une approche différente ou les interactions électron-électron dans le sous espace d sont décrites à partir de la méthode de Hartree-Fock ; on utilise pour V_{ee} le potentiel de Coulomb nu.

Cela revient à appliquer la méthode LDA+U en abandonnant le premier terme de l'équation 7.3, car il est contenu exactement dans H_{LDA} lorsque V_{ee} est le potentiel de Coulomb, et à évaluer le terme d'échange en calculant directement les intégrales de Slater (équation 7.9). Dans ce cas pour V^{DC} on prend simplement

$$V_{m'm}^{DC} = \int d^3r \phi_{m'}^*(\vec{r}) V_{xc}^{LDA}(\rho_d) \phi_m(\vec{r}) \quad (7.9)$$

La précision de la méthode dépend du choix des orbitales ϕ_m , et ainsi de la fonction radiale $\chi(r)$ utilisée pour calculer les intégrales de Slater. Nous avons utilisé les fonction u_l, \dot{u}_l, \dots , qui apparaissent naturellement dans la méthode (L)APW (voir chapitre 1). La méthode de Hartree-Fock est donc utilisée à l'intérieur des *muffin-tin* du (L)APW, la DFT habituelle étant conservée dans l'espace intersticiel. On peut voir cela comme l'utilisation d'une fonctionnelle composite, dépendant des orbitales à l'intérieur des *muffin-tin*. Les ϕ_m sont bâties sur les solutions de l'équation radiale de Schrödinger (et leurs dérivées) ; et donc elles évoluent pendant le calcul. Cela signifie que l'interaction de Coulomb entre les électrons d est écrantée par les autres électrons pendant la self-consistance. L'approximation de Hartree-Fock, quand elle est restreinte à un sous-espace, est donc plus raisonnable que lorsqu'elle est appliquée globalement au solide. Les exemples discutés au paragraphe suivant confirment

cette tendance bien que l'écrantage soit encore insuffisant. Les meilleurs résultats sont obtenus pour les terres rares. On comprend facilement cela en remarquant que notre approche corrige l'erreur de self-interaction qui est l'inconvénient majeur des méthodes semilocales lorsque l'on traite ces composés.

Ainsi la méthode que nous proposons est libre de paramètres, mais semble applicable à une catégorie de matériaux plus restreinte que le LDA+U. Elle introduit en particulier une dépendance supplémentaire au rayon du *muffin-tin*. Elle est plus satisfaisante pour les états f , pratiquement localisés à l'intérieur de ce *muffin-tin*, que pour les états d .

7.3 Implémentation et exemples de calculs

Editor's Choice

Exact exchange for correlated electrons

P. Novák^{*,1}, J. Kuneš^{1,2}, L. Chaput³, and W. E. Pickett²

¹ Institute of Physics of ASCR, Cukrovarnická 10, 162 53 Prague 6, Czech Republic

² Department of Physics, University of California, Davis CA 95616, USA

³ Laboratoire de Physique des Matériaux, UMR 75560, ENSMN, Parc de Saurupt, 54042 Nancy, France

Received 19 October 2005, revised 16 November 2005, accepted 22 November 2005

Published online 10 January 2006

PACS 71.15.Mb, 71.27.+a

A density functional based “exact exchange for correlated electrons” (EECE) method of electronic structure determination, intended as an improved initial point for the description of systems containing correlated electrons, is proposed and its implementation is described. This approach bears strong resemblance to certain methods already in use: in implementation it is much like the LDA+U method with the important distinction that it is parameter-free; in concept has much in common with previous ‘exact exchange’ and self-interaction corrected approaches. The EECE method is applied to several systems with varying correlation strengths and characters (FeF₂, NiO, hcp Gd, FeAl) and the results are compared with those obtained by LDA+U and Hartree–Fock methods as well as results within the local spin density and generalized gradient approximations to density functional theory.

© 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

1 Introduction

Density functional theory (DFT) provides the basis for most calculations of the electronic structure of solids [1], but the approximations used at present – local spin density approximation (LSDA) and generalized gradient approximation (GGA) – have well known shortcomings when applied to systems with a strong electron correlation. In many cases an incorrect character of the ground state is obtained, and in partially-filled narrow band systems bands are improperly clustered around the Fermi level. The most common viewpoint of these difficulties is that the main problem is not the DFT correlation functional *per se* but rather the local and very approximate treatment of the exchange energy. Several partial remedies, which might be classified as “correlated band theories,” are in use. Most of these are formulated in terms of a correction to the LSDA density functional in favor of an orbital-dependent functional, and result in a generalization of the Kohn–Sham procedure for obtaining the minimum of the functional and leads to some type of correlated band structure.

The most thoroughly tested of these correlated band theories is the LDA+U approach [2], which has been built into several widely used codes. Its behavior is relatively well understood, although the interplay of the correlation effects (which tends to localize orbitals in some sense) and mixing with ligands (which tends to promote itineracy) still produces some surprises [3]. The LDA+U method is no longer *ab-initio*: a choice has to be made of which orbitals to treat as correlated, the Coulomb repulsion strength (Hubbard parameter) U and the exchange constant J must be inserted, and a few differing LDA+U versions are in use so the method is not even unique (see the paper of Petukhov et al. [4] for discussion).

* Corresponding author: e-mail: novakp@fzu.cz



Applying the Hartree–Fock (HF) method would seem to be a natural improvement, since by fiat it includes exchange exactly and it is self-interaction free. Unfortunately, the HF method is difficult to apply to periodic solids due to the strong nonlocal nature of the exchange potential, and it is known to present difficult problems when approaching the *weakly* correlated regime [5]. Unless the exchange interaction is screened in some manner, HF also overestimates corrections even in the strongly correlated regime. The HF method has been implemented by a few groups, for example in the CRYSTAL code, newer versions of which also have the DFT based approximations as an option [8]. In many ways HF is inferior for solids in several respects compared to LSDA and GGA but it has some advantages. The approach is transparent (minimizing the energy of a determinant wavefunction) and to extend it to include correlation seems straightforward, but becomes tedious.

Recently ‘hybrid density functionals’ have gained visibility [9], with the most used version being the B3LYP functional [10]. These hybrid functionals begin with the DFT approach, but to address the problems noted above, they mix the exchange part of the approximate DFT functional with the HF exact exchange, and use also a nonlocal correlation functional. The results obtained recently for crystals have been encouraging [11, 12].

Another approach is the self-interaction-corrected (SIC) local density approximation as applied to solids [13]. The SIC method appends a correction to the LSDA functional which removes the self-Hartree and local self-exchange and self-correlation energies from orbitals which become localized (self-consistently) due to the correction. This approach has been applied to a considerable number of systems, and seems to be realistic in producing localization of correlated orbitals and giving much improved energetics compared to LSDA. The eigenvalues of the correlated orbitals do not however bear any close relation to observed single particle binding energies.

In the present paper we propose an alternative approach to those mentioned above. The overarching concept is to retain the LSDA (or GGA) description of uncorrelated states, where it works very well, but to perform exact exchange on the correlated electrons (EECE), removing the local treatment they are given in LSDA (including the self-interaction). Processes involving the interaction between correlated and uncorrelated orbitals are also included within LSDA, since such processes are normally not involved in the problematic behavior.

In the following sections we describe its implementation in the widely used WIEN2k package [14] and apply the approach to several correlated materials to assess its performance and utility. WIEN2k is based on the full potential linearized augmented plane wave method (FPLAPW), an approach which belongs to the most precise and reliable ways to calculate the electronic structure of solids. In the FPLAPW method the crystal is divided into non-overlapping atomic spheres and the interstitial region.

The EECE treatment parallels that of LDA+U in the following ways:

- the subspace S_{corr} spanned by states of correlated electrons (usually d states of transition metal atoms or f states of rare earths or actinides) is identified as well as its projection operators,
- parts of the exchange-correlation energy and potential from the density functional theory (DFT) expressions that corresponds to S_{corr} subspace are removed. In the LDA+U method this is the ‘double counting’ term,
- a new functional that presumably better reflects the strong correlation is inserted. In the LDA+U method this term has the HF form, with correlation taken into account by screening the U and J parameters. The corresponding potential term is nonlocal (orbitally dependent).

The second bullet is the most problematic part of approaches attempting to treat on-site correlations explicitly. By the nature of Kohn–Sham DFT theory the exchange-correlation functional is a non-linear functional of the total density. While one can certainly partition the density in a well defined way, e.g. ‘correlated’ and ‘uncorrelated’ orbitals, corresponding partitioning of the exchange-correlation energy, i.e. correlated, uncorrelated and cross term, is not unique and thus remains to be specified. One is typically guided by certain limits and by the desired performance of the method. As examples we mention the fully localized limit LDA+U method (atomic limit) [6], the around-mean-field LDA+U (uniform occupation limit) [7], or self-interaction correction (SIC) (single electron limit) [15]. In the following sections we propose a specific double counting scheme which is analogous to that in the SIC method in

the sense that we identify a specific part of the density and subtract the corresponding exchange-correlation energy. In the limit of non-overlapping correlated orbitals only, the present method reduces to the Hartree–Fock method.

2 Density functional and total energy formula

Building on the ideas discussed in the Introduction, we consider the functional obtained from the LDA (or GGA) functional by removing the local exchange-correlation energy of the correlated orbitals, and replacing it with the HF exchange energy E_X^{HF} of these orbitals. Specifically, we define the EECE functional as

$$E[\rho, \{\phi_m\}] = E^{\text{LDA}}[\rho] + E_X^{\text{HF}}[n^{\sigma\sigma'}(\rho); \{\phi_m\}] - E_{\text{dc}}[n^{\sigma\sigma'}(\rho); \{\phi_m\}]. \quad (1)$$

Note that exchange (and correlation) between correlated and uncorrelated orbitals are treated within LDA (GGA), since LDA is expected to be appropriate for these interactions. Only exchange *within* the correlated subspace on each atom is treated by the exact (HF) expression. The second and third terms are explicit functionals of the occupation matrix $n^{\sigma\sigma'}$, which in turn depends on the total density $\rho(\mathbf{r})$. We have indicated explicitly the parametric dependence of these terms on the correlated orbitals ϕ_m , which have to be specified beforehand. It should be pointed out that for the purpose of definition of the functional the correlated orbitals are fixed, *i.e.* the correlated density is uniquely determined by the corresponding occupation matrix, and variation of the functional is carried out only with respect to the Kohn–Sham orbitals that serve to represent the density. In practical calculations the correlated orbitals may be allowed to relax (as they are in our implementation), however this relaxation does not have variational character.

In this EECE functional E^{LDA} stands for any semilocal DFT functional (GGA for example), and the intra-atomic HF-like exchange E_X^{HF} and the double-counting correction E_{dc} are given explicitly by

$$E_X^{\text{HF}}[n^{\sigma\sigma'}(\rho); \{\phi_m\}] = -\frac{1}{2} \sum_{m_1, m_2, m_3, m_4}^{m_1 \dots m_4} n_{m_1 m_2}^{\sigma\sigma'} \langle m_1, m_3 | V^{ee} | m_4, m_2 \rangle n_{m_3 m_4}^{\sigma'\sigma}, \quad (2)$$

$$E_{\text{dc}}[n^{\sigma\sigma'}(\rho); \{\phi_m\}] = E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[\rho_{\text{corr}}], \quad (3)$$

$n_{m_1 m_2}^{\sigma\sigma'}$ are elements (4) of the occupation matrix and $E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[\rho_{\text{corr}}]$ is the exchange-correlation energy evaluated with the correlated density. Note that this HF functional includes the diagonal term, so it subtracts off the self-interaction of the correlated orbitals that has been included in the Hartree energy. Note also that the correlation energy corresponding to ρ_{corr} has been subtracted out, not because it is treated better in another term (there is no such term in this EECE functional) but simply because local correlation is inappropriate for correlated orbitals.

The occupation matrix is obtained by projection of the occupied Kohn–Sham states $|\varphi_k\rangle$ onto the predefined orbitals:

$$n_{mm'}^{\sigma\sigma'} = \sum_{\varepsilon_k \leq E_F} \langle \varphi_k | \phi_m^\sigma \rangle \langle \phi_{m'}^{\sigma'} | \varphi_k \rangle. \quad (4)$$

The corresponding correlated density is obtained from

$$\rho_{\text{corr}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}) = \sum_{m, m'} \phi_m^{\sigma*}(\mathbf{r}) n_{mm'}^{\sigma\sigma'} \phi_{m'}^{\sigma'}(\mathbf{r}). \quad (5)$$

Using the Kohn–Sham ansatz the following equations are obtained by variation of the functional (1) with respect to $\varphi_k^*(\mathbf{r})$:

$$H^{\text{LDA}} \varphi_k^\sigma(\mathbf{r}) + \sum_{m\sigma, m'\sigma'} \left[\frac{\partial E_X^{\text{HF}}}{\partial n_{mm'}^{\sigma\sigma'}} \frac{\partial n_{mm'}^{\sigma\sigma'}}{\partial \varphi_k^{\sigma*}(\mathbf{r})} - \int d\mathbf{r}' \frac{\partial E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}}{\partial \rho_{\text{corr}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}')} \frac{\partial \rho_{\text{corr}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}')}{\partial n_{mm'}^{\sigma\sigma'}} \frac{n_{mm'}^{\sigma\sigma'}}{\varphi_k^\sigma(\mathbf{r})^*} \right] = \varepsilon_k^\sigma \varphi_k^\sigma(\mathbf{r}). \quad (6)$$



H^{LDA} is the usual effective LDA/GGA Hamiltonian, and φ_k are the Kohn–Sham wavefunctions. Using Eqs. (4) and (5) one can evaluate the functional derivatives on the right hand side explicitly:

$$\frac{\partial n_{mm'}^{\sigma\sigma'}}{\partial \varphi_k^*(\mathbf{r})} = \phi_m^\sigma(\mathbf{r}) \langle \phi_{m'}^{\sigma'} | \varphi_k \rangle, \quad (7)$$

$$\frac{\partial \rho_{\text{corr}}^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r})}{\partial n_{mm'}^{\sigma\sigma'}} = \phi_m^{\sigma*}(\mathbf{r}) \phi_{m'}^{\sigma'}(\mathbf{r}). \quad (8)$$

We point out that although the double counting term E_{dc} has the same form as the LDA exchange–correlation functional, it gives rise to a non-local potential in the Kohn–Sham equation because the argument is not the full density. Using Eqs. (7) and (8) the Kohn–Sham equations can be written as an eigenvalue problem with an additional non-local potential

$$H^{\text{LDA}} \varphi_k^\sigma + \sum_{m,m'} |\phi_m^\sigma\rangle V_{mm'}^x \langle \phi_{m'}^\sigma | \varphi_k^\sigma - \sum_{m,m'} |\phi_m^\sigma\rangle V_{mm'}^{\text{dc}} \langle \phi_{m'}^\sigma | \varphi_k^\sigma = \varepsilon_k^\sigma \varphi_k^\sigma, \quad (9)$$

$$V_{mm'}^x = - \sum_{m_3, m_4} n_{m_3 m_4}^{\sigma\sigma} \langle m, m_3 | V^{ee} | m_4, m' \rangle, \quad (10)$$

$$V_{mm'}^{\text{dc}} = \int d\mathbf{r} V_{\text{XC}}^{\text{LDA}}(\rho^{\text{corr}}; \mathbf{r}) \phi_m^{\sigma*}(\mathbf{r}) \phi_{m'}^{\sigma}(\mathbf{r}). \quad (11)$$

Derivation of the total energy formula is analogous to the standard Kohn–Sham procedure. The only term which cannot be evaluated explicitly from the density or occupation matrix, the Kohn–Sham kinetic energy, is expressed through the eigenvalue sum [16]. This brings in additional terms, consisting of the correction for double counting of the HF exchange energy in the eigenvalue sum, and the usual “mis-counting” correction of the LDA XC energy:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{LDA}} - \frac{1}{2} \text{Tr}(V^x \hat{n}^\dagger) + E_{\text{XC}}^{\text{LDA}}[\rho^{\text{corr}}] - \text{Tr}(V^{\text{dc}} \hat{n}^\dagger). \quad (12)$$

Here E_{LDA} is the total energy formula for the local density functional including the eigenvalue sum. The traces are taken over the index labeling the correlated orbitals ϕ_m . Evaluating the trace in the last term one arrives at an alternative expression

$$\text{Tr}(V^{\text{dc}} \hat{n}^\dagger) = \int d\mathbf{r} V_{\text{XC}}^{\text{LDA}}(\rho^{\text{corr}}; \mathbf{r}) \rho^{\text{corr}}(\mathbf{r}).$$

3 Implementation in the LAPW method

The LAPW method is based on partitioning the space into atomic spheres and the interstitial region. It is natural, and in fact commonly done in current LAPW implementations of LDA+U method, to use this partitioning to define the correlated orbitals. The subspace of correlated orbitals is specified by angular momentum l and projection onto a given atomic sphere. The z -axis projection of the angular momentum (m) and the z component of the spin (σ) index the correlated orbitals. In the LAPW method there is some freedom in the radial extent of the orbitals. When constructing the occupation matrix we take this freedom into account simply by accumulating all radial contributions, i.e. the radial part of the projection operator is unity.

In the applications that we discuss in the following section, we make a minor approximation when constructing the correlated density using the average radial function described below. The correlated density (5) is written as

$$\rho^{\text{corr}}(\mathbf{r}) = \sum_{m,m'} n_{mm'} \chi^2(r) Y_{lm}^*(\hat{r}) Y_{lm}(\hat{r}), \quad (13)$$

$$\rho^{\text{corr}}(\mathbf{r}) = \sum_{L=0}^{2l} \sum_{M=-L}^L \rho_{LM}^{\text{corr}}(r) Z_{LM}(\hat{r}), \quad (14)$$

where the product of spherical harmonics Y_{lm} is replaced by a sum over real harmonics Z_{LM} and the radial distribution is described by a single function $\chi(r)$. The spin indices were dropped for simplicity. The radial function is defined such that it reproduces exactly the spherical term in correlated density expansion

$$\chi^2(r) = \frac{\rho_{00}^{\text{corr}}(r)}{N_{\text{corr}}}. \quad (15)$$

The N_{corr} factor, which is the total occupation of the correlated orbitals, insures normalization of the radial function. This minor approximation can readily be abandoned if it becomes of interest to allow the various radial functions to become distinct.

The matrix elements of the V^{dc} potential are calculated by expanding $V_{\text{xc}}(\rho^{\text{corr}})$ in the real harmonics basis (analogously to Eq. (13)) and evaluating the corresponding radial and spherical harmonics integrals. The matrix elements of the exchange potential are calculated using the standard expansion in terms of Slater integrals, which are evaluated with the radial function $\chi(r)$. Much of this formalism (and code) is almost identical to the implementation of the LDA+U method, but now the Slater integrals are calculated explicitly rather than using parameterized screened values.

4 Applications to selected materials

Below the EECE method is applied to four systems with different degree and character of correlation: the correlated insulators FeF_2 and NiO , and the metals hcp Gd and FeAl. The results are compared with corresponding results from LSDA, GGA, LDA+U and, when available, HF calculations. As a starting point for these EECE calculations the selfconsistent LSDA density and occupation matrix was adopted. All calculations were spin polarized, with ferromagnetic spin configuration for hcp Gd and FeAl and antiferromagnetic for FeF_2 and NiO . The magnetic moments and density of states were evaluated for the experimental crystal structure, while the equilibrium volume and the bulk modulus were determined from the dependence of the total energy on the unit cell volume (for FeF_2 and hcp Gd the ratio c/a was fixed at its experimental value).

In the LAPW method there are two important parameters determining the precision of the calculation: the number N_k of k points in the Brillouin zone and the number N_b of basis functions (which may vary slightly with the k point). In addition for present calculations the radius of the cation atomic sphere must be considered, as only within the sphere the EECE and LDA+U potentials are considered. The LDA+U calculations require as input the Hubbard parameter U and the exchange parameter J . All these quantities are summarized in Table 1. The ‘fully localized limit’ (FLL) version of LDA+U was employed for FeF_2 , NiO , hcp Gd [6] while the ‘around mean field’ (AMF) version [7] was used for FeAl as it leads to a correct nonmagnetic state for this compound.

Table 1 For each of the systems considered here, this table provides the number of k -points N_k , the number of the basis functions N_b , the radius of the cation atomic sphere R_s (a.u.), the Hubbard interaction strength U and exchange constant J (eV).

	N_k	N_b	R_s	U	J
FeF_2	1000	570	1.9	6	0.95
NiO	600	300	2	8	0.95
hcp Gd	2000	150	3	7.65	0.7
FeAl	1000	160	2	8.7	0.95



Table 2 Properties of FeF₂ calculated by several methods. Δ_{dd} is the splitting between the highest occupied and the lowest empty 3d state of Fe. The HF value of Δ_{dd} was estimated from Fig. 2 of Ref. [17].

	LSDA	GGA	LDA+U	EECE	HF	exp.
V_0 (nm ³)	0.0676	0.0747	0.0694	0.0744	0.0781	0.0727
B (GPa)	133	104	131	112	106	100
Gap (eV)	0	0.35	3.0	4.2		
Δ_{dd} (eV)	1.27	2.11	6.55	17.77	21	
m_{Fe} (μ_{B})	3.47	3.50	3.72	3.67	3.93	3.75

4.1 Iron difluoride

FeF₂ crystallize in the rutile-type structure, where each Fe atom is octahedrally coordinated by the F ligands. FeF₂ is an ionic compound with Fe²⁺ (3d⁶) ions in a high spin state. HF calculations using the program CRYSTAL were performed by Valerio et al. [17]. FeF₂ is predicted to be metallic by LSDA (the standard problem of the Mott insulator in LSDA), a small gap is obtained in the GGA calculation as allowed by the crystal field, while LDA+U leads to a large, and reasonable, gap of 3 eV (Table 2). The lowest unoccupied band as given by LDA+U has minority spin Fe 3d_z character. The DOS obtained by EECE is very different, with the Hubbard splitting being strongly overestimated as in HF calculations. We characterize this splitting by the energy difference Δ_{dd} between maxima of DOS of the highest occupied and the lowest unoccupied Fe(3d) states. Δ_{dd} (EECE) is almost three times larger than Δ_{dd} (LDA+U) and it is close to its HF value. The density of states projected on the iron ion as obtained by EECE method is displayed in Fig. 1, where the positions of the peaks in the DOS calculated by HF method [17] are also indicated. The EECE gap is much smaller than Δ_{dd} , with the lowest unoccupied states having Fe and F *s* character. In Table 2 the calculated quantities are summarized and compared with their experimental values; note that the volume is much improved over both the LDA and HF values. It can be observed that the spin magnetic moment m_s increases in the sequence LSDA < GGA < LDA+U < HF, indicating increasing localization of electrons in the 3d majority spin states of Fe²⁺. The EECE value is much larger than the one of LSDA and GGA, but smaller comparing to the HF result.

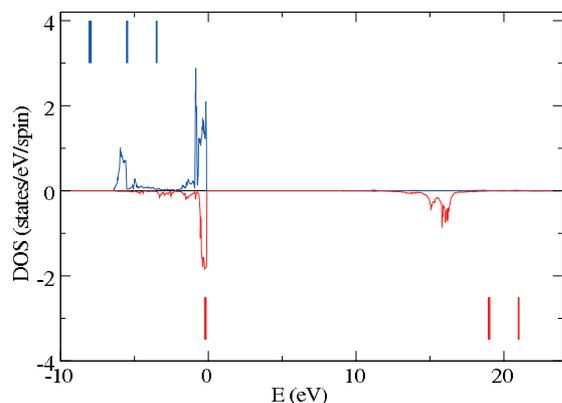


Fig. 1 Results for FeF₂, from the EECE method, of the Fe 3d density of states for majority (positive) and minority (negative) spin directions. Vertical bars indicate the position of analogous peaks in the HF calculation of Valerio et al. [17]. The top of the valence band defines the zero of energy.

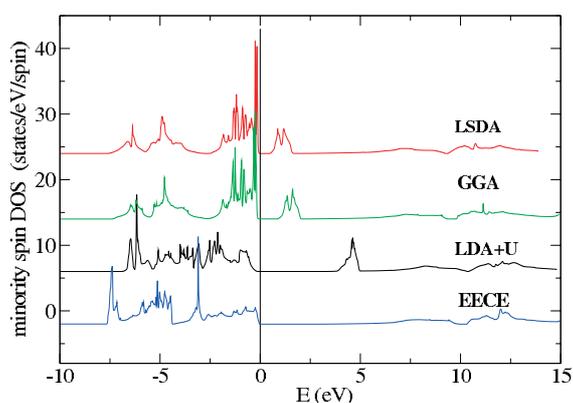


Fig. 2 Density of the minority spin states in NiO, calculated by LSDA, GGA, LDA+U and EECE methods. The plots are displaced vertically for clarity; the value of each curve is zero at -10 eV. The LDA+U and EECE results are distinguished not only by a widening of the d-d (Mott) gap, but also by increased mixing of the occupied 3d orbitals with the oxygen 2p bands.

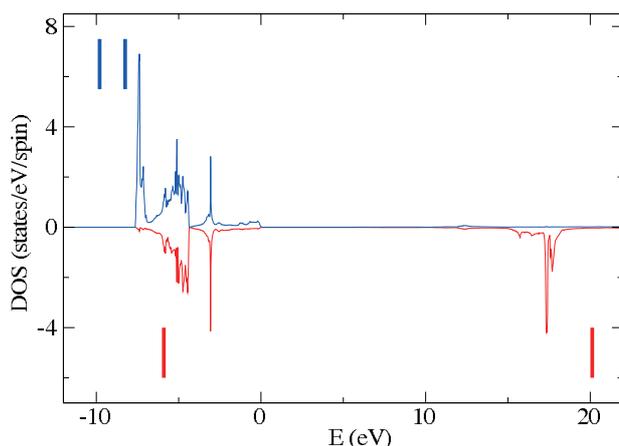


Fig. 3 NiO: DOS projected on the majority spin states (positive) and minority spin states (negative) of the Ni atom. Vertical bars indicate the position of peaks in the DOS calculated by HF method. The Fermi energy is at $E = 0$.

4.2 Nickel oxide

The DOS of minority spin states calculated by LSDA, GGA, LDA+U and EECE is shown in Fig. 2. In Fig. 3 the EECE density of states projected onto majority and minority spin states of Ni are displayed. To indicate how the eigenvalues compare with the HF results, the peaks in analogous HF DOS are also indicated. The HF calculation was performed by Towler et al. [18] using the program CRYSTAL. Table 3 summarizes the calculated quantities. Contrasts between EECE and HF become interesting: the volumes and Δ_{dd} separations are similar as might be expected, but the calculated magnetic moments differ by more than 10%.

4.3 hcp Gd

Gadolinium has a half filled 4f shell, and we take the 4f as correlated to apply the present method. To our knowledge no HF calculation of the Gd electronic structure exists, but EECE is compared with LSDA, GGA and LDA+U. In all cases the 4f states are included among the valence states. In the LDA+U calculation the value of $U = 7.65$ eV was chosen to reproduce the experimentally observed splitting 12 eV between majority and minority 4f spin states of Gd. This value is comparable to, but larger than, the value $U = 6.7$ eV used in Ref. [21]. The results are summarized in Table 4. The total density of majority and minority states as calculated by the four methods is shown in Fig. 4. Remarkably, the energy difference between the occupied and unoccupied 4f states calculated by the EECE is 12.68 eV, close to the LDA+U and the experimental values.

Table 3 Properties of NiO calculated by several methods. Δ_{dd} is the splitting between occupied and empty Ni 3d minority spin states. The HF value of Δ_{dd} was estimated from Fig. 5(e) of Ref. [18]. Experimental data for magnetic moments [20] were measured at 300 K.

	LSDA	GGA	LDA+U	EECE	HF	exp.
V_0 (nm ³)	0.0338	0.0373	0.0353	0.0386	0.0390	0.0369
B (GPa)	254	191	192	206	145	214
gap (eV)	0.42	0.96	3.14	3.0		4.2
Δ_{dd} (eV)	1.6	2.1	7.4	25.9	25.0	
m_{Ni} (μ_B)	1.20	1.38	1.73	1.71	1.92	1.90 (20)

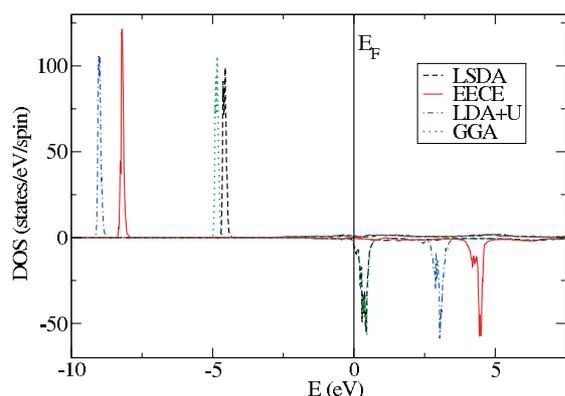


Fig. 4 hcp Gd. Total density of states for majority (positive) and minority (negative) spin states.

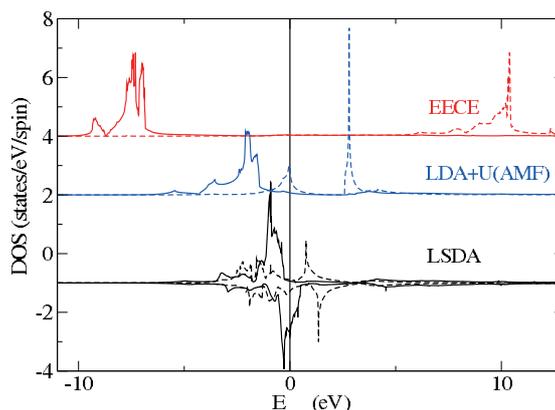


Fig. 5 FeAl. DOS projected on the t_{2g} (full curves) and e_g (dashed curves) states of the iron atom as calculated by different methods. LSDA results in a magnetic solution, thus the DOS corresponding to both majority (positive) and minority (negative) states are displayed. EECE and LDA+U(AMF) give a nonmagnetic ground state with identical DOS for spin-up and spin-down spin states.

4.4 FeAl

FeAl is a nonmagnetic metal (and thus presumably rather weakly correlated at most), but both LSDA and GGA predict the ground state to be ferromagnetic. An LDA+U calculation gave a nonmagnetic ground state, but required a rather large value of $U \geq 3.7$ eV and the AMF version of LDA+U had to be employed [23]. The HF method is known to yield unphysical picture when applied to metals (e.g. vanishing DOS at the Fermi energy) [5]. As seen from the results obtained for FeF_2 and NiO, EECE is similar to HF. Still, it is instructive to perform the EECE calculation for FeAl and we applied it to the iron 3d states. The selfconsistent procedure converges to the nonmagnetic state with strong Fe(3d) electron localization: the e_g states are empty, while t_{2g} states are fully occupied, which situation brings to mind a ‘strong crystal field’ picture but is really just a correlation gap effect. The system remains metallic due to Fe 3p and 4s states and Al 3p states at the Fermi level. However, the Fe 3d states become so localized that they no longer participate in the chemical bonding. As a result the equilibrium volume is far too large. The densities of states calculated by several methods and projected onto t_{2g} and e_g states of Fe are displayed in Fig. 5.

5 Discussion

The results obtained for FeF_2 and NiO show that for the strongly correlated electrons in these compounds, EECE gives results very similar to HF. It is recognized that the HF method predicts occupied

Table 4 Properties of hcp Gd calculated by several methods. V_0 and B denote the equilibrium volume and the bulk modulus, Δ_f is the splitting between majority and minority 4f states. The experimental value of of the spin moment m was taken from Ref. [22].

	LSDA	GGA	LDA+U	EECE	exp.
V_0 (nm ³)	0.0585	0.0673	0.0607	0.0700	0.0663
B (GPa)	24.9	35.6	40.3	50.4	38.0
Δ_f (eV)	4.78	5.28	12.0	12.68	12.0
m_{Gd} (μ_B)	7.36	7.57	7.82	7.44	7.63

Table 5 Equilibrium volume, bulk modulus, and Fe moment in FeAl calculated by several methods.

	LSDA	GGA	LDA+U	EECE	exp.
V_0 (nm ³)	0.0226	0.0239	0.0236	0.0343	0.0249
B (GPa)	221	181	162	65	150
m_{Fe} (μ_{B})	0.78	0.77	0	0	0

electron states to be too localized and therefore greatly overestimates the gap, and a similar tendency is seen in the EECE calculations. The splitting Δ_{dd} between occupied and empty 3d minority spin states is an order of magnitude larger than the one calculated by LSDA and GGA (Tables 2, 3). The energies of the states to which EECE is not applied (the uncorrelated states) remain essentially unchanged; for NiO this effect may be seen in Fig. 2. In FeAl the electron band structure of the Fe 3d states is particularly strongly affected – contrary to LSDA and LDA+U these states do not appear at the Fermi level, the occupied levels being 8 eV below and unoccupied 11 eV above E_{F} .

More encouraging is the case of hcp Gd where the splitting between occupied and empty 4f states is in reasonable agreement with the experiment and the DOS is close to the one calculated by LDA+U, where however U was chosen to fit the splitting. In both FeF₂ and NiO the value of the spin magnetic moment becomes larger in sequence LSDA < GGA < EECE < HF indicating that the localization of the magnetic electrons also increases along this sequence. For NiO, where both spin and orbital parts of the magnetic moment were determined experimentally, EECE gives better agreement than LSDA and GGA (see Table 3).

The equilibrium volume is in all cases overestimated in the EECE calculation, contrary to LSDA which underestimates it. Clearly corrections could be constructed that start with EECE and, by admixing to it correlation, would yield an equilibrium geometry closer to the experimental one. Implementing such an extension would be straightforward as the DFT correlation part of the energy functional and potential are calculated separately in the WIEN2k code. The most striking discrepancy for equilibrium volume is found in FeAl, where it is clearly caused by the fact that the 3d electrons are too localized and thus do not contribute to the bonding.

The EECE method depends crucially on the Slater integrals. We thus summarize their values in the Table 6. It is seen that F^k depend only slightly on the type of atom and the compound. An unappealing feature of the EECE implementation to FPLAPW method is that the results depend on the radius R_{s} of the atomic sphere, because the EECE potential is zero outside the spheres and also the Slater integrals slightly depend on R_{s} . We have checked for NiO that this dependence is not dramatic and the results change smoothly and predictably. In fact by reducing R_{s} , the region of space in which EECE operates is reduced, making the results become closer to LSDA and thus also to the experiment.

6 Conclusions

In this paper we have proposed an ‘exact exchange for correlated electrons’ method of electronic structure calculation, implemented it into the WIEN2k implementation of the LAPW method, and tested its predictions on four different types of d and f electron materials. The results obtained document that this EECE method gives results closely related to those obtained with the Hartree–Fock method. EECE is

Table 6 Slater integrals in eV for the transition metal atoms in the compounds considered.

	F^0	F^2	F^4	F^6
Fe:FeF ₂	25.94	12.36	7.76	5.59
Ni:NiO	27.46	12.74	7.92	5.68
Gd:hcp Gd	29.67	13.61	8.87	6.24
Fe:FeAl	25.16	11.84	7.40	5.31



implemented in the WIEN2k code, based on the FLAPW approach to the density functional theory. It thus represents a counterpart to program CRYSTAL in which to originally HF code the local spin density and generalized gradient approximations were added. Due to the Gaussian basis used by CRYSTAL it is difficult to apply it to systems with strongly localized electrons. No such technical restriction applies to the present method. Moreover EECE is relatively transparent and it has very little additional requirements on computer time and memory. It is promising starting point for the further improvement of orbital-dependent density functionals.

Acknowledgments This work was supported by the project A1010214 of the Grant Agency of the AS CR. J.K. and W.E.P. were supported by U.S. Department of Energy grant DE-FG03-01ER45876 and DOE's Computational Materials Science Network.

References

- [1] See R. O. Jones and O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **61**, 689 (1989) for an extensive review.
- [2] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **49**, 943 (1991).
- [3] K.-W. Lee, J. Kuneš, P. Novák, and W. E. Pickett, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 026403 (2005).
- [4] A. G. Petukhov, I. I. Mazin, L. Chioncel, and A. I. Liechtenstein, *Phys. Rev. B* **67**, 153106 (2003).
- [5] G. D. Mahan, *Many-Particle Physics* (Plenum Press, New York, 1990).
- [6] V. I. Anisimov, I. V. Solovyev, M. A. Korotin, M. T. Czyzyk, and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **48**, 16929 (1993).
- [7] M. T. Czyzyk and G. A. Sawatzky, *Phys. Rev. B* **49**, 14211 (1994).
- [8] V. R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, N. M. Harrison, K. Doll, B. Civaleri, I. J. Bush, Ph. D'Arco, and M. Llunell, *CRYSTAL2003, User's Manual* (University of Torino, Torino, 2003).
- [9] F. Cora, M. Alfredsson, G. Mallia, D. S. Middlemiss, W. C. Mackrodt, R. Dovesi, and R. Orlando, *Structure and Bonding*, Vol. 113 (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2004), pp. 171–232.
- [10] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [11] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [12] J. Heyd and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **121**, 1187 (2004).
- [13] D. Muñoz, N. M. Harrison, and F. Illas, *Phys. Rev. B* **69**, 085115 (2004).
- [14] W. M. Temmerman, A. Svane, Z. Szotek, and H. Winter, in: *Electronic Density Functional Theory: Recent progress and New Directions*, edited by J. F. Dobson, G. Vignale, and M. P. Das (Plenum Press, New York, 1998).
- [15] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, edited by Karlheinz Schwarz (Techn. Universität Wien, Austria, 2001), ISBN 3-9501031-1-2.
- [16] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [17] D. J. Singh, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method* (Kluwer Academic, Dordrecht, 1994).
- [18] G. Valerio, M. Cati, R. Dovesi, and R. Orlando, *Phys. Rev. B* **52**, 2422 (1995).
- [19] M. D. Towler, N. L. Allan, N. M. Harrison, V. R. Saunders, W. C. Mackrodt, and E. Aprà, *Phys. Rev. B* **50**, 5041 (1994).
- [20] M. J. M. de Almeida and P. J. Brown, *J. Phys. C* **21**, 1111 (1988).
- [21] V. Fernandez, C. Vettier, F. de Bergevin, C. Giles, and W. Neubeck, *Phys. Rev. B* **57**, 7870 (1998).
- [22] B. N. Harmon, V. P. Antropov, A. I. Liechtenstein, I. V. Solovyev, and V. I. Anisimov, *J. Phys. Chem. Solids* **56**, 1521 (1995).
- [23] L. W. Rowland, G. J. Cock, F. A. Muller, A. C. Moleman, K. A. M. McEwan, R. L. Jordan, and D. W. Jones, *J. Phys. F* **5**, L233 (1975).
- [24] P. Mohn, C. Persson, P. Blaha, K. Schwarz, P. Novak, and H. Eschrig, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 196401 (2001).

CONCLUSION

Notre travail sur les propriétés électroniques des matériaux thermoélectriques nous a conduit à implémenter un module de calcul des propriétés de transport. Celui-ci peut être utilisé à l'issue d'un calcul de structure électronique, indépendamment de la méthode utilisée pour obtenir cette structure électronique. Les différents exemples traités dans cette thèse montrent clairement que des hypothèses très simples sur la forme du temps de relaxation donnent des résultats en bon accord avec l'expérience. Cela signifie que S , R_H , et L sont relativement indépendants du détail des mécanismes de diffusion aux températures envisagées. C'est une circonstance heureuse qui permet d'envisager l'utilisation systématique de calcul au coût modeste dans la recherche de nouveaux matériaux thermoélectriques.

On a montré l'importance d'un calcul direct des grandeurs mesurées, et pas seulement celui des densités d'états, en appliquant la méthode aux phases MAX-312 ainsi qu'aux demi-Heusler. Pour les demi-Heusler le calcul a mis en évidence le rôle prépondérant de la microstructure et des phases secondaires sur les valeurs mesurées du pouvoir thermoélectrique. Ce sont elles qui déterminent le nombre de porteurs de charges, qui lui-même conditionne le pouvoir thermoélectrique. L'étude des phases MAX a montré que l'anisotropie du tenseur thermoélectrique peut avoir un rôle décisif pour les pouvoirs thermoélectriques mesurés sur des échantillons polycristallins. Par exemple pour Ti_3SiC_2 les composantes de \bar{S} sont de signes opposés et beaucoup plus grandes que la valeur moyenne mesurée qui résulte de leur compensation. On peut évidemment se demander s'il est possible d'augmenter le pouvoir thermoélectrique d'un matériau ayant cette propriété en donnant une orientation préférentielle aux cristallites d'un échantillon polycristallin. Des mesures récentes sur des films de Ti_3SiC_2 semblent indiquer que oui. Des études semblables sont envisagées sur les phases de Chevrel [16].

La précision et la rapidité du calcul des coefficients de transport dépendent essentiellement de la technique utilisée pour le calcul des vitesses. Avec ce travail on a montré que la tech-

nique de différentiation spectrale donne de bons résultats. Nous envisageons d'étendre son utilisation au calcul d'intégrales multiples dans l'espace réciproque, qui se rencontrent fréquemment en physique du solide.

Le travail réalisé sur l'échange exact est seulement un premier pas vers le calcul des propriétés de transport des systèmes fortement corrélés qui pourraient être de bons matériaux thermoélectriques à basse température. Mais la procédure demande davantage de tests, et la prise en compte des phénomènes dynamiques est nécessaire pour les matériaux de type Kondo. Ce travail est en cours.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Lichtenstein. *J. Phys : Condens. Matter*, 9 :767, 1997.
- [2] E. Arushanov, W. Kaferand K. Fess, Ch. Kloc, K. Friemelt, and E. Bucher. *phys. stat. sol.*, 177 :511, 2000.
- [3] A. Bansil, S. Kaprzyk, P. E. Mijnaerends, and J. Tobola. *Phys. Rev. B*, 60 :13396, 1999.
- [4] G. Baraff and M. Schluter. *Phys. Rev. B*, 30 :3460, 1984.
- [5] R. D. Barnard. *Thermoelectricity in metals and alloys*. Halsted Press, 1972.
- [6] M. W. Barsoum, H.-I. Yoo, I. K. Polushina, V. Yu. Rud', Yu. V. Rud', , and T. El-Raghy. *Phys. Rev. B*, 62 :10 194, 2000.
- [7] Francis Birch. *Phys. Rev.*, 71 :809, 1947.
- [8] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz. *WIEN2k An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [9] F. J. Blatt. *Physics of Electronic Conduction in Solids*. McGraw-Hill, 1968.
- [10] F. J. Blatt, P. A. Schroeder, C. L. Folies, and D. Greig. *Thermoelectric power of metals*. Plenum Press, 1976.
- [11] P. E. Blöchl, O. Jepsen, and O. K. Andersen. *Phys. Rev. B*, 49 :16223, 1993.
- [12] W. H. Butler and G. M. Stocks. *Phys. Rev. B*, 29 :4217, 1983.
- [13] C. Canuto, M. Y. Hussaini, A. Quarteroni, and T. A. Zang. *Spectral Methods in Fluid Dynamics*. Springer-Verlag, 1988.
- [14] D. M. Ceperley and B. J. Alder. *Phys. Rev. Lett.*, 45 :566, 1980.
- [15] W.-C. Chan and H. B. Huntington. *Phys. Rev. B*, 12 :5441, 1975.
- [16] L. Chaput, F. Gascoin, B. Malaman, V. Da Ros, P. Pécheur, and H. Scherrer. in preparation.

- [17] L. Chaput, G. Hug, P. Pécheur, and H. Scherrer. *Phys. Rev. B*. submitted.
- [18] L. Chaput, G. Hug, P. Pécheur, and H. Scherrer. *Phys. Rev. B*, 71 :121104, 2005.
- [19] L. Chaput, P. Pécheur, and H. Scherrer. in preparation.
- [20] L. Chaput, P. Pécheur, J. Tobola, and H. Scherrer. *Phys. Rev. B*, 72 :085126, 2005.
- [21] L. Chaput, J. Tobola, P. Pécheur, and H. Scherrer. *Phys. Rev. B*, 73 :045121, 2006.
- [22] L. D. Chen, T. Kawahara, X. F. Tang, T. Goto, T. Hirai, J. S. Dyck, W. Chen, and C. Uher. *J. Appl. Phys.*, 90 :1864, 2001.
- [23] B. A. Cook, J. L. Harringa, Z. S. Tan, and W. A. Jesser. *15th International Conference on Thermoelectrics*, 1996.
- [24] S. Ögüt and K. Rabe. *Phys. Rev. B*, 51 :10443, 1995.
- [25] R. A. de Groot, F. M. Mueller, P. G. van Engen, and K. H. J. Buschow. *Phys. Rev. Lett.*, 50 :2024, 1983.
- [26] J. S. Dyck, W. Chen, C. Uher, L. Chen, X. Tang, and T. Hirai. *J. Appl. Phys.*, 91 :3698, 2001.
- [27] M. S. El-Genk, H. H. Saber, J. Sakamoto, and T. Caillat. *Proceedings ICT'03*, page 417, 2003.
- [28] C. Fiolhais, F. Nogueira, and M. Marques. *A Primer in Density Functional Theory*. Springer, 2003.
- [29] H. Harima and K. Takegahara. *Physica B*, 312-313 :843–845, 2003.
- [30] L. Hedin and S. Lundqvist. *Solid State Physics 23*. Academic Press, 1963.
- [31] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev. B*, 136 :864, 1964.
- [32] H. Hohl, A. P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wolfing, and E. Bucher. *J. Phys. : Condens. Matter*, 11 :1697, 1999.
- [33] W. Jones and N. H. March. *Theoretical solid State Physics 1 and 2*. Dover, 1973.
- [34] M. Joon and G. D. Mahan. *Phys. Rev. B*, 21 :4223, 1980.
- [35] S. Kaprzyk and A. Bansil. *Phys. Rev. B*, 42 :7358, 1990.

- [36] T. Katayama, S. W Kim, Y. Kimura, and Y Mishima. *Journal of Electronic Materials*, 32 :1160, 2003.
- [37] K. Koga, K. Akai, K. Oshiro, and M. Matsuura. *Phys. Rev. B*, 71 :155119, 2005.
- [38] V. L. Kuznetsov, L. A. Kuznetsova, and D. M. Rowe. *J. Phys. : Condens. Matter*, 15 :5035, 2003.
- [39] G. S. Lane, A. S. Huglin, and J. Stringer. *Phys. Rev.*, 135 :A1060, 1964.
- [40] P. Larson, S. D. Mahanti, and M. G. Kanatzidis. *Phys. Rev. B*, 62 :12754, 2000.
- [41] G. Lehmann and M. Taut. *phys. stat. sol. (b)*, 54 :469, 1972.
- [42] J. K. Logan and J. A. Marcus. *Phys. Rev.*, 88 :1234, 1952.
- [43] D. T. Moreli, G. P. Meisner, B. Chen, S. Hu, and C. Uher. *Phys. Rev. B*, 56 :7376, 1997.
- [44] N. F. Mott and H. Jones. *The Theory of the Properties of Metals and Alloys*. DOVER Publications, 1958.
- [45] G. S. Nolas, J. L. Cohn, and G. A. Slack. *Phys. Rev. B*, 58 :164, 1998.
- [46] G. S. Nolas, M. Kaeser, R. T. Littleton IV, and T. M. Tritt. *Appl. Phys. Lett.*, 77 :1855, 2000.
- [47] P. Novak, J. Kunes, L. Chaput, and W. Pickett. *phys. stat. sol. (b)*, 3 :243, 2006.
- [48] J. P. Palmquist and et al. *Phys. Rev. B*, 70 :165401, 2004.
- [49] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865, 1997.
- [50] J. Pierre, R.V. Skolozdra, J. Tobola, S. Kaprzyk, C. Hordequin, M. A. Kouacou, I. Karla, R. Currat, and E. Lelievre-Berna. *J. Alloys Compd.*, 262-263 :101, 1997.
- [51] M. Puyet, B. Lenoir, A. Dauscher, M. Dehmas, C. Stiewe, and E. Müller. *J. Appl. Phys.*, 95 :4852, 2004.
- [52] Rowe and Shroeder. *J.P.C.S.*, 31 :1, 1970.
- [53] S. Sakurada and N. Shutoh. *Appl. Phys. Lett.*, 86 :082105, 2005.
- [54] B. C. Sales, B. C. Chakoumakos, and D. Mandrus. *Phys. Rev. B*, 61 :2475, 2000.
- [55] L. J. Sham and M. Schluter. *Phys. Rev. Lett.*, 51 :1888, 1983.

- [56] D. Singh. *Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method*. Kluwer Academic, 1994.
- [57] D. J. Singh and W. E. Pickett. *Phys. Rev. B*, 50 :11235, 1994.
- [58] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. Singh. *Solid State Commun.*, 114 :15, 2000.
- [59] G. A. Slack. *Thermoelectric Handbook*. CRC Press, Boca Raton, FL, 1995.
- [60] J. O. Sofo and G. D. Mahan. *Phys. Rev. B*, 58 :15620, 1998.
- [61] E. Tadmor. *J. Numer. Anal.*, 23 :1, 1986.
- [62] P. L. Taylor and O. Heinonen. *Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, 2002.
- [63] J. Tobola, L. Jodin, P. Pecheur, H. Scherrer, G. Venturini, B. Malaman, and S. Kaprzyk. *Phys. Rev. B*, 64 :155103, 2001.
- [64] J. Tobola, J. Pierre, S. Kaprzyk, R.V. Skolozdra, and M. A. Kouacou. *J. Magn. Magn. Mater.*, 159 :192, 1996.
- [65] J. Tobola, K. Wojciechowski, J. Cieslak, and J. Leszczynsky. *22th International conference on thermoelectrics, LaGrande-Motte, IEEE, Piscataway, NJ08855 USA*, page pp. 76, 2003.
- [66] P. G. Tomlinson. *Phys. Rev. B*, 19 :1893, 1979.
- [67] L. N. Trefethen. *Spectral Methods in Matlab*. SIAM, 2000.
- [68] C. Uher. *Semiconductors and Semimetals*, 69 :139, 2001. and references therein.
- [69] C. Uher, J. Yang, and S. Hu. *Phys. Rev. B*, 59 :8615, 1999.
- [70] P. Villars and L. D. Calvert. *Pearson's Handbook on Intermetallic Phases*. ASM International, Metals Park, Ohio, 1995.
- [71] J. Yang, G. P. Meisner, D. T. Morelli, and C. Uher. *Phys Rev. B*, 63 :014410, 2000.
- [72] K. Yonemitsu and S. Takahashi. *J.P.S.J.*, 27 :352, 1968.
- [73] H.-I. Yoo, M. Barsoum, and T. El-Raghy. *Nature*, 407 :581, 2000.
- [74] T. Zhen. Thesis, Drexel University.
- [75] Y. Zhou, Zhimei, X. Wand, and S. Chen. *J. Phys. : Condens. Matter*, 13 :10001, 2001.

- [76] T. J. Zhu, L. Lu, M. O. Lai, and J. Ding. *Smart Mater Struct*, 14 :S293, 2005.
- [77] J. M. Ziman. *Electrons and Phonons*. Oxford University Press, 1962.

Annexe A

MÉTHODE DES TÉTRAÈDRES

À l'intérieur d'un tétraèdre de sommets $\vec{k}_0, \vec{k}_1, \vec{k}_2, \vec{k}_3$, on peut écrire que les fonctions d'interpolation sont

$$\begin{aligned}\varepsilon^n(\vec{k}) &= \varepsilon_0 + \vec{b} \cdot \vec{k} \\ A(\vec{k}) &= a_0 + \vec{a} \cdot \vec{k}\end{aligned}$$

De plus, si on prend \vec{k}_0 comme origine, on a $\varepsilon^n(\vec{k}_0) = \varepsilon_0$ et $A(\vec{k}_0) = a_0$.
Posons $\vec{b} = \sum_i \beta_i \vec{z}_i$ et $\vec{a} = \sum_i \alpha_i \vec{z}_i$ avec $\vec{z}_i \cdot \vec{k}_j = \delta_{ij}$, alors on obtient

$$\begin{aligned}\varepsilon^n(\vec{k}_i) &= \varepsilon_0 + \beta_i \\ A(\vec{k}_i) &= a_0 + \alpha_i\end{aligned}$$

et ainsi

$$\begin{aligned}\vec{b} &= \sum_i (\varepsilon_{\vec{k}_i}^n - \varepsilon_0) \vec{z}_i \\ \vec{a} &= \sum_i (A(\vec{k}_i) - a_0) \vec{z}_i\end{aligned}$$

Le calcul de $I^{tetra}(\varepsilon)$ est alors facile. On a

$$\begin{aligned}I^{tetra}(\varepsilon) &= \int_{\varepsilon=\varepsilon_{\vec{k}}^n}^{\text{tétraèdre}} \frac{dS}{|\vec{\nabla} \varepsilon_{\vec{k}}^n|} A(\vec{k}) \\ &= \int_{\varepsilon=\varepsilon_{\vec{k}}^n}^{\text{tétraèdre}} \frac{dS}{|\vec{b}|} a_0 + \int_{\varepsilon=\varepsilon_{\vec{k}}^n}^{\text{tétraèdre}} \frac{dS}{|\vec{b}|} \vec{a} \cdot \vec{k} \\ &= a_0 i_0(\varepsilon) + \vec{a} \cdot \vec{i}_1(\varepsilon)\end{aligned}$$

avec $i_0(\varepsilon) = |\vec{b}|^{-1} \int_{\varepsilon=\varepsilon_k^n}^{\text{tétraèdre}} dS = |\vec{b}|^{-1} f(\varepsilon)$ et $\vec{i}_1(\varepsilon) = |\vec{b}|^{-1} \int_{\varepsilon=\varepsilon_k^n}^{\text{tétraèdre}} dS \vec{k} = |\vec{b}|^{-1} f(\varepsilon) \vec{S}(\varepsilon)$.
 Pour exprimer $\vec{i}_1(\varepsilon)$ on a défini

$$\vec{S}(\varepsilon) = \frac{\int_{\varepsilon=\varepsilon_k^n}^{\text{tétraèdre}} dS \vec{k}}{\int_{\varepsilon=\varepsilon_k^n}^{\text{tétraèdre}} dS}$$

Il est clair que $f(\varepsilon)$ représente l'aire de la surface définie par l'intersection du plan $\varepsilon_k^n = \varepsilon$ avec le tétraèdre et $\vec{S}(\varepsilon)$ est le centre de gravité de cette surface. On peut donc obtenir les expressions de $f(\varepsilon)$ et $\vec{S}(\varepsilon)$ en fonction de la valeur de ε_k^n et $A(\vec{k})$ aux sommets du tétraèdre par un exercice simple de géométrie. On trouve ([41])

$$f(\varepsilon) = \begin{cases} f_0(\varepsilon) & \text{si } \varepsilon_0 < \varepsilon < \varepsilon_1 \\ f_0(\varepsilon) - f_1(\varepsilon) & \text{si } \varepsilon_1 < \varepsilon < \varepsilon_2 \\ f_3(\varepsilon) & \text{si } \varepsilon_2 < \varepsilon < \varepsilon_3 \end{cases}$$

avec

$$f_0(\varepsilon) = \frac{v|b|}{2} \frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)^2}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)(\varepsilon_2 - \varepsilon_0)(\varepsilon_3 - \varepsilon_0)} \quad (\text{A.1})$$

$$f_1(\varepsilon) = \frac{v|b|}{2} \frac{(\varepsilon - \varepsilon_1)^2}{(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(\varepsilon_3 - \varepsilon_1)} \quad (\text{A.2})$$

$$f_3(\varepsilon) = \frac{v|b|}{2} \frac{(\varepsilon - \varepsilon_3)^2}{(\varepsilon_3 - \varepsilon_0)(\varepsilon_3 - \varepsilon_1)(\varepsilon_3 - \varepsilon_2)} \quad (\text{A.3})$$

et

$$\vec{S}(\varepsilon) = \begin{cases} \vec{s}_0(\varepsilon) & \text{si } \varepsilon_0 < \varepsilon < \varepsilon_1 \\ \frac{\vec{s}_0(\varepsilon)f_0(\varepsilon) - \vec{s}_1(\varepsilon)f_1(\varepsilon)}{f_0(\varepsilon) - f_1(\varepsilon)} & \text{si } \varepsilon_1 < \varepsilon < \varepsilon_2 \\ \vec{s}_3(\varepsilon) & \text{si } \varepsilon_2 < \varepsilon < \varepsilon_3 \end{cases}$$

avec

$$\vec{s}_i(\varepsilon) = \vec{k}_i + \frac{\varepsilon - \varepsilon_i}{3} \sum_{j \neq i}^3 \frac{\vec{k}_j - \vec{k}_i}{\varepsilon_j - \varepsilon_i} \quad (\text{A.4})$$

Annexe B

**QUELQUES RÉSULTATS SUR LA CONVERGENCE DE LA
MÉTHODE DE DIFFÉRENTIATION SPECTRALE**

B.1 Une méthode d'ordre infini

Au paragraphe 2.3 on a obtenu la fonction d'interpolation unidimensionnel $\omega(k)$ et montré comment elle pouvait être mise en oeuvre pour obtenir une valeur approximative des dérivés v_i . On justifie ici l'utilisation de cette méthode dans le cas des bandes d'énergie, et plus généralement dans le cas des fonctions suffisamment régulières.

Lorsque l'on écrit la fonction d'interpolation comme

$$\omega(k) = \frac{1}{L} \sum_{p \in I}^{\sim} e^{i \frac{2\pi}{Nh} pk} \hat{f}_p, \quad \hat{f}_p = h \sum_{i=1}^N e^{-i \frac{2\pi}{Nh} pk_i} f_i \quad (\text{B.1})$$

on fait 2 types d'erreurs. Elles peuvent être observées en écrivant la représentation de f en série de Fourier :

$$f(k) = \frac{1}{L} \sum_{p=-\infty}^{+\infty} e^{i \frac{2\pi}{Nh} pk} \tilde{f}_p, \quad \tilde{f}(p) = \int_0^L dk e^{-i \frac{2\pi}{Nh} pk} f(k) \quad (\text{B.2})$$

Si on compare ces équations aux équations B.1 on voit d'une part que la sommation $\sum_{p=-\infty}^{+\infty}$ est remplacée par une somme finie $\sum_{p \in I}^{\sim}$. On commet ainsi une erreur de *troncature*. De plus les coefficients \tilde{f}_p sont remplacés par les \hat{f}_p . Ils peuvent être vu comme une approximation de $\tilde{f}(p)$ provenant de la discrétisation de l'intervalle $(0, L)$. L'intégrale dans B.2 est alors évaluée par la méthode des trapèzes. Ceci entraîne des erreurs d'*aliasing*.

On va maintenant montrer comment ces erreurs se comportent lorsque la fonction $f(k)$ est très régulière (typiquement le cas des bandes d'énergie). Pour cela rappelons d'abord que

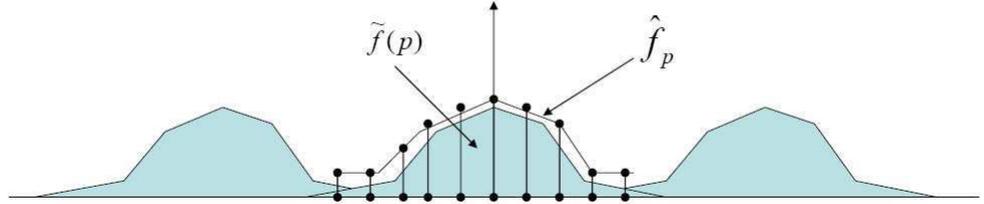


FIG. B.1 – Transformée de Fourier et transformée de Fourier discrete

$$\hat{f}_p = h \sum_{i=1}^N e^{-i \frac{2\pi}{Nh} p k_i} \frac{1}{L} \sum_{p_1=-\infty}^{+\infty} e^{i \frac{2\pi}{Nh} p_1 k_i} \tilde{f}(p_1) \quad (\text{B.3})$$

$$= \sum_{p_1=-\infty}^{+\infty} \tilde{f}(p_1) \frac{h}{Nh} \sum_{i=1}^N e^{i \frac{2\pi}{Nh} k_i (p_1 - p)} \quad (\text{B.4})$$

$$= \sum_{j=-\infty}^{+\infty} \tilde{f}(p + j \frac{L}{h}) \quad (\text{B.5})$$

C'est la formule de sommation de Poisson, ou bien la formule dite d'*aliasing*. Elle exprime le fait que $\tilde{f}(p)$ et \hat{f}_p sont différentes parce que \hat{f}_p contient également des répliques des transformées centrées à l'extérieur de la fenêtre principale I (voir figure B.1)

Cela s'illustre facilement en remarquant que sur le support discret $k_i = hi$ on ne peut pas distinguer $\sin \pi x$ et $\sin 10\pi x$ si on choisi $h = \frac{2}{9}$ (voir figure B.2)

C'est ce type d'erreur qui est introduit par la discrétisation de l'intervalle $(0, L)$.

Maintenant si on utilise B.5 pour réécrire $f(k)$ et $\omega(k)$, on a

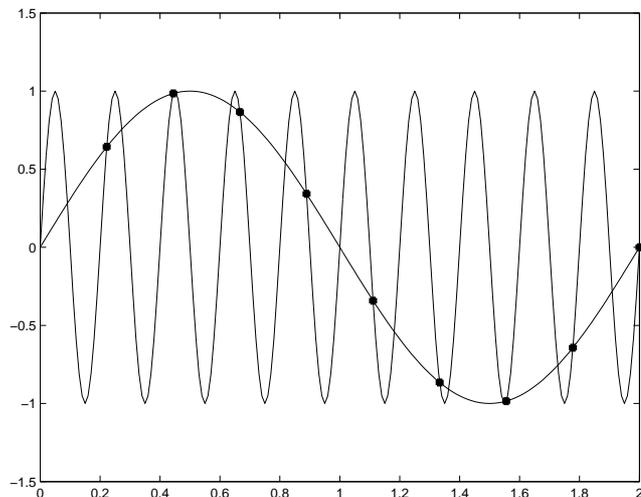
$$f(k) = \left\{ \sum_{p \in I} + \sum_{p \notin I} \frac{1}{L} \tilde{f}(p) e^{i \frac{2\pi}{L} p k} \right\} \quad (\text{B.6})$$

$$\omega(k) = \sum_{p \in I} \frac{1}{L} \tilde{f}(p) e^{i \frac{2\pi}{L} p k} + \sum_{p \in I} \sum_{j \neq 0} \frac{1}{L} \tilde{f}(p + j \frac{L}{h}) e^{i \frac{2\pi}{L} p k} \quad (\text{B.7})$$

d'ou

$$f(k) - \omega(k) = - \sum_{p \in I} \sum_{j \neq 0} \frac{1}{L} \tilde{f}(p + j \frac{L}{h}) e^{i \frac{2\pi}{L} p k} + \sum_{p \notin I} \frac{1}{L} \tilde{f}(p) e^{i \frac{2\pi}{L} p k} \quad (\text{B.8})$$

Le premier terme à droite représente l'erreur d'aliasing et le second terme l'erreur de troncature.

FIG. B.2 – Les fonctions $\sin \pi x$ et $\sin 10\pi x$

Comme au final c'est par la qualité de la dérivée de la fonction d'interpolation que nous sommes intéressés, il est naturel de regarder la convergence de cette quantité vis à vis des normes de Sobolev $\| \cdot \|_{H^m(0,L)}$.

Par définition,

$$\| f \|_{H^m(0,L)} = \left(\sum_{z=0}^m \left\| \frac{d^z f}{dk^z} \right\|_{L^2(0,L)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.9})$$

La dérivée est prise au sens des distributions périodiques.

Ainsi,

$$\| f(k) - \omega(k) \|_{H^l(0,L)} \leq \left\| \sum_{p \notin I} \frac{1}{L} \tilde{f}(p) e^{i \frac{2\pi}{L} pk} \right\|_{H^l(0,L)} + \left\| \sum_{p \in I} \sum_{j \neq 0} \frac{1}{L} \tilde{f}(p + j \frac{L}{h}) e^{i \frac{2\pi}{L} pk} \right\|_{H^l(0,L)} \quad (\text{B.10})$$

Comme on a (voir paragraphe B.2 et B.3)

$$\begin{aligned} \bullet \left\| \sum_{p \notin I} \frac{1}{L} \tilde{f}(p) e^{i \frac{2\pi}{L} pk} \right\|_{H^l(0,L)} &= \left(\sum_{j=0}^l \int_0^L dk \left| \frac{d^j f}{dk^j} \sum_{p \notin I} \frac{1}{L} \tilde{f}(p) e^{i \frac{2\pi}{L} pk} \right|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \\ &\leq C_1 N^{l-m} \left\| \frac{d^m f}{dk^m} \right\|_{L^2(0,L)} \quad \forall m \geq 1 \quad \text{et} \quad 0 \leq l \leq m \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\bullet \left\| \widetilde{\sum_{p \in I} \sum_{j \neq 0} \frac{1}{L} \tilde{f}(p + j \frac{L}{h}) e^{i \frac{2\pi}{L} p k}} \right\|_{H^l(0,L)} &= \left(\sum_{\alpha=0}^l \int_0^L dk \left| \frac{d^\alpha f}{dk^\alpha} \widetilde{\sum_{p \in I} \sum_{j \neq 0} \frac{1}{L} \tilde{f}(p + j \frac{L}{h}) e^{i \frac{2\pi}{L} p k}} \right|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \\
&\leq C_2 N^{l-m} \left\| \frac{d^m f}{dk^m} \right\|_{L^2(0,L)} \quad \forall m \geq 1 \quad \text{et} \quad 0 \leq l \leq m
\end{aligned}$$

on obtient

$$\left\| f(k) - \omega(k) \right\|_{H^l(0,L)} \leq C N^{l-m} \left\| \frac{d^m f}{dk^m} \right\|_{L^2(0,L)} \quad (\text{B.11})$$

On a supposé que $f(k)$ est une fonction telle que l'on puisse différencier sa série de Fourier terme à terme m fois, la convergence étant prise au sens de la norme quadratique. En mathématiques on note $H_p^m(0, L)$ l'ensemble de ces fonctions.

Cette dernière égalité nous permet alors d'évaluer la qualité de la dérivée de la fonction d'interpolation. En effet on obtient

$$\left\| \frac{d^l f}{dk^l} - \frac{d^l \omega}{dk^l} \right\|_{L^2(0,L)} \leq C N^{l-m} \left\| \frac{d^m f}{dk^m} \right\|_{L^2(0,L)} \quad (\text{B.12})$$

avec $0 \leq l \leq m$, $\forall m \geq 1$ et $\forall f \in H_p^m(0, L)$.

Cette inégalité signifie que, au sens de la norme quadratique, $\frac{d^l \omega}{dk^l}$ converge vers $\frac{d^l f}{dk^l}$ plus vite que toute puissance de $\frac{1}{N}$. Selon la terminologie habituelle l'ordre de précision de la méthode est donc infini. En fait si la fonction est analytique, on peut même montrer que la convergence n'est plus polynômial, mais devient exponentielle [13, 61]. Rappelons qu'en générale les méthodes de différences finies sont d'ordre 2.

Du point de vu pratique la norme du maximum est plus appropriée que la norme quadratique pour tester la convergence de la méthode. A partir des inégalités de Sobolev et de Bernstein, l'inégalité précédente devient

$$\max_i \left| \frac{d^l f}{dk^l}(k_i) - \frac{d^l \omega}{dk^l}(k_i) \right| \leq C N^{l-m+1/2} \left\| \frac{d^m f}{dk^m} \right\|_{L^2(0,L)} \quad (\text{B.13})$$

Les conclusions précédentes sur la convergence de la méthode s'appliquent donc également avec la norme du maximum.

Cette méthode de différentiation semble donc beaucoup plus efficace que les méthodes locales comme les différence finies.

B.2 Première Inégalité

Par définition, on a

$$\begin{aligned}
\| \widetilde{\sum_{p \notin I}} \frac{1}{L} \tilde{f}(p) e^{i \frac{2\pi}{L} p k} \|_{H^1(0,L)} &= \left(\sum_{j=0}^l \int_0^L dk \left| \frac{d^j f}{dk^j} \widetilde{\sum_{p \notin I}} \frac{1}{L} \tilde{f}(p) e^{i \frac{2\pi}{L} p k} \right|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \\
&= \left(\sum_{j=0}^l \int_0^L dk \left| \sum_{p \notin I} \left(i \frac{2\pi}{L} p \right)^j \frac{1}{L} \tilde{f}(p) e^{i \frac{2\pi}{L} p k} \right|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \\
&= \left(\sum_{j=0}^l \int_0^L dk \frac{1}{L^2} \widetilde{\sum_{pp' \notin I}} \left(i \frac{2\pi}{L} p \right)^j \left(-i \frac{2\pi}{L} p' \right)^j \tilde{f}(p) \tilde{f}^*(p') e^{i \frac{2\pi}{L} (p-p') k} \right)^{\frac{1}{2}} \\
&= \left(\sum_{j=0}^l \frac{1}{L} \widetilde{\sum_{p \notin I}} \left(\frac{2\pi}{L} p \right)^{2j} |\tilde{f}(p)|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \\
&= \left(\frac{1}{L} \widetilde{\sum_{p \notin I}} \frac{1 - |\frac{2\pi}{L} p|^{2(l+1)}}{1 - |\frac{2\pi}{L} p|^2} |\tilde{f}(p)|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \\
&\leq \left(\frac{1}{L} \widetilde{\sum_{p \notin I}} \left(1 + \left| \frac{2\pi}{L} p \right|^{2l} \right) |\tilde{f}(p)|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \\
&\leq C_1 \left(\frac{1}{L} \widetilde{\sum_{p \notin I}} \left| \frac{2\pi}{L} p \right|^{2m-2(m-l)} |\tilde{f}(p)|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \\
&\leq C_2 N^{l-m} \left(\frac{1}{L} \widetilde{\sum_{p \notin I}} \left| \frac{2\pi}{L} p \right|^{2m} |\tilde{f}(p)|^2 \right)^{\frac{1}{2}}
\end{aligned}$$

et donc

$$\| \widetilde{\sum_{p \notin I}} \frac{1}{L} \tilde{f}(p) e^{i \frac{2\pi}{L} p k} \|_{H^1(0,L)} \leq C N^{l-m} \left\| \frac{d^m f}{dk^m} \right\|_{L^2(0,L)}$$

B.3 Deuxième Inégalité

$$\begin{aligned}
\| \widetilde{\sum_{p \in I} \sum_{j \neq 0} \frac{1}{L} \tilde{f}(p + j \frac{L}{h}) e^{i \frac{2\pi}{L} p k}} \|_{H^1(0,L)} &= \left(\sum_{\alpha=0}^l \int_0^L dk \left| \frac{d^\alpha f}{dk^\alpha} \widetilde{\sum_{p \in I} \sum_{j \neq 0} \frac{1}{L} \tilde{f}(p + j \frac{L}{h}) e^{i \frac{2\pi}{L} p k}} \right|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \\
&= \left(\sum_{\alpha=0}^l \int_0^L dk \left| \widetilde{\sum_{p \in I} \sum_{j \neq 0} (i \frac{2\pi}{L} p)^\alpha \frac{1}{L} \tilde{f}(p + j \frac{L}{h}) e^{i \frac{2\pi}{L} p k}} \right|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \\
&\leq C_1 N^l \left(\int_0^L dk \left| \widetilde{\sum_{p \in I} \sum_{j \neq 0} \frac{1}{L} \tilde{f}(p + j \frac{L}{h}) e^{i \frac{2\pi}{L} p k}} \right|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \\
&\leq C_2 N^l \left(\widetilde{\sum_{p \in I} \left| \sum_{j \neq 0} \tilde{f}(p + j \frac{L}{h}) \right|^2} \right)^{\frac{1}{2}}
\end{aligned}$$

or

$$\begin{aligned}
\left| \sum_{j \neq 0} \tilde{f}(p + j \frac{L}{h}) \right|^2 &= \left| \sum_{j \neq 0} \tilde{f}(p + j \frac{L}{h}) |p + j \frac{L}{h}|^m |p + j \frac{L}{h}|^{-m} \right|^2 \\
&\leq \sum_{j \neq 0} |\tilde{f}(p + j \frac{L}{h})|^2 |p + j \frac{L}{h}|^{2m} \sum_{j \neq 0} |p + j \frac{L}{h}|^{-2m}
\end{aligned}$$

donc

$$\begin{aligned}
\| \widetilde{\sum_{p \in I} \sum_{j \neq 0} \frac{1}{L} \tilde{f}(p + j \frac{L}{h}) e^{i \frac{2\pi}{L} p k}} \|_{H^1(0,L)} &\leq C_3 N^{l-m} \left(\widetilde{\sum_{p \in I} \sum_{j \neq 0} |\tilde{f}(p + j \frac{L}{h})|^2 |p + j \frac{L}{h}|^{2m}} \right)^{\frac{1}{2}} \\
&\leq C N^{l-m} \left\| \frac{d^m f}{dk^m} \right\|_{L^2(0,L)}
\end{aligned}$$

Annexe C

DÉTAILS DE LA PROCÉDURE DE CALCUL

C.1 Les fichiers de données

A la fin d'un calcul de structure électronique, on connaît pour un point

$$M(i, j, k) = \left(i \frac{\|\vec{G}_1\|}{\mathcal{N}_1}, j \frac{\|\vec{G}_2\|}{\mathcal{N}_2}, k \frac{\|\vec{G}_3\|}{\mathcal{N}_3} \right)$$

son numéro, défini d'une façon arbitraire par le programme, et le numéro du point irréductible équivalent. Ceci est écrit dans le fichier "case.pointeur" sous forme d'un tableau à 4 colonnes :

Puis pour chacun des $6N_xN_yN_z$ tétraèdres on connaît également le numéro de ses 4 som-

numéro	i	j	k	numéro du point irréductible équivalent
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

FIG. C.1 – case.pointeur

ets. Ces informations sont contenues dans le fichier "case.smtetra" sous forme d'un tableau à 7 colonnes :

K1	K2	IND	numéro sommet 1	numéro sommet 2	numéro sommet 3	numéro sommet 4
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

FIG. C.2 – case.smtetra

K1, K2 et IND représentent la position du tétraèdre suivant les axes k_x , k_y , k_z respectivement.

Quatre autres fichiers sont nécessaires pour l'exécution du programme de calcul de la fonction de transport :

- case.irenergie
- case.correspondance
- case.donnee
- case.donbis

case.irenergie

Le premier, "case.irenergie" contient les valeurs propres $\varepsilon^n(\vec{k}_I)$ aux N_{irr} points irréductibles \vec{k}_I , $I = 1 \dots N_{irr}$. Dans la suite on dira que I est le nom du point \vec{k}_I .

Le format du fichier est le suivant :

numéro de bande	nom du point \vec{k}_I	$\varepsilon^n(\vec{k}_I)$
⋮	⋮	⋮

FIG. C.3 – case.irenergie

case.correspondance

Ce fichier permet de retrouver le numéro d'un vecteur irréductible lorsque l'on connaît son nom I :

nom du point irréductible	numéro du point irréductible
⋮	⋮

FIG. C.4 – case.correspondance

case.donnee

Ce fichier contient les informations sur la structure cristallographique du composé considéré, ainsi que sur la grille de points \vec{k}_i utilisée pour échantillonner la première zone de Brillouin. Voici les informations contenues dans le fichier

$$\begin{aligned}
 &R1(1), R1(2), R1(3) \\
 &R2(1), R2(2), R2(3) \\
 &R3(1), R1(2), R1(3) \\
 &G1(1), G2(1), G3(1) \\
 &G1(2), G2(2), G3(2) \\
 &G1(3), G2(3), G3(3) \\
 &(N_x + 1)(N_y + 1)(N_z + 1), N_x, N_y, N_z, N_{irr}
 \end{aligned}$$
case.donbis

Ce fichier contient le "nombre de bandes". Le nombre de points sur lequel la fonction $\bar{\sigma}(\varepsilon)$ est calculée y est inscrit pendant l'exécution du programme "magneticc.f".

C.2 Définition des tétraèdres

Les tétraèdres ont été définis à partir de la figure 2.2 dans le chapitre 2. On connaît donc le numéro des sommets formant ces tétraèdres. Comme on l'a dit précédemment cette information est contenue dans le fichier "case.smtetra".

Le calcul des dérivées par la méthode de collocation spectrale nécessite de connaître l'index de chacun de ces sommets (voir chapitre 2). Le calcul de cet index est réalisé en utilisant les tableaux C.1 et C.2 : on lit ligne par ligne le tableau C.2. Ainsi la $i^{\text{ème}}$ ligne de ce tableau donne le numéro des sommets du $i^{\text{ème}}$ tétraèdre. Ensuite on utilise le tableau C.1 pour récupérer les (i,j,k) de chacun des sommets. L'index de chacun des sommets est alors obtenu en utilisant

$$index = k + (j - 1)N_z + (i - 1)N_yN_z \quad (C.1)$$

Cette procédure est implémentée dans le programme "sommertetra.f" et le résultat est écrit dans le fichier "case.sommet" sous la forme de la figure C.5

Les fichiers nécessaires à l'exécution de ce programme sont : "case.pointeur", "case.smtetra"

numéro du tétraèdre	index sommet 1	index sommet 2	index sommet 3	index sommet 4
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

FIG. C.5 – case.sommet

et "case.donnee".

C.3 Calcul de la fonction de transport

C'est le programme "magneticc.f" qui calcul les fonctions de transport $\bar{\sigma}(\varepsilon)$ ou $\bar{\sigma}_B(\varepsilon)$. À l'issue du calcul elles sont stockées dans le fichier "case.sigmaB" sous forme d'un tableau (voir C.6).

énergie	σ_{11}	σ_{12}	⋯	σ_{33}	DOS
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

FIG. C.6 – case.sigmaB

Pour cela on doit d'abord former le vecteur \vec{f} (voir chapitre 2). A l'issue du calcul de structure de bandes, on connaît les énergies aux points irréductibles \vec{k}_I avec $I = 1 \dots N_{irr}$. (fichier case.irenergie). Pour mettre en correspondance le nom et le numéro des points irréductibles on utilise alors le fichier "case.correspondance".

Ensuite, en parcourant le tableau C.1, on peut former \vec{f} : à chaque ligne on calcule *index*, puis en utilisant le fichier "case.correspondance" on trouve le nom du point irréductible correspondant à la dernière colonne du tableau C.1. Son énergie est alors connue à partir de

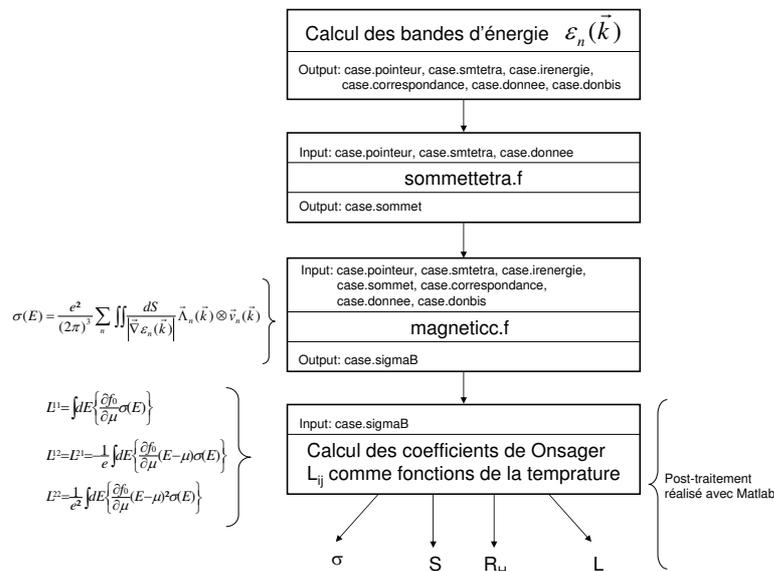


FIG. C.7 – Méthode de calcul

"case.irenergie". On obtient ainsi $\vec{f} : \vec{f}(index) = \varepsilon^n(\vec{k}_I)$

La fonction de transport est alors obtenue en suivant la méthode décrite dans le chapitre 2 :

1) on calcule les vitesses des électrons en appliquant les matrices

\vec{D}_j à \vec{f} :

$$\vec{D}_3 = \vec{I}(N_1, N_1) \otimes \vec{I}(N_2, N_2) \otimes \vec{D}(N_3, N_3) \quad (C.2)$$

$$\vec{D}_2 = \vec{I}(N_1, N_1) \otimes \vec{D}(N_2, N_2) \otimes \vec{I}(N_3, N_3) \quad (C.3)$$

$$\vec{D}_1 = \vec{D}(N_1, N_1) \otimes \vec{I}(N_2, N_2) \otimes \vec{I}(N_3, N_3) \quad (C.4)$$

2) on calcule $\Lambda_k^n \otimes v_k^n(index)$

3) on parcourt le tableau C.5. Chaque ligne définit un tétraèdre dont on connaît l'index des sommets et ainsi également l'énergie et $\Lambda_k^n \otimes v_k^n$ sur ces sommets. On peut donc appliquer la méthode du chapitre 2 pour calculer $I^{tetra}(\varepsilon)$, et également $I(\varepsilon) = \sum_{\text{tétraèdres}} I^{tetra}(\varepsilon)$ en sommant sur tous les tétraèdres.

L'ensemble de la méthode est résumée sur la figure C.7.

Résumé

Un module de calcul des coefficients de transport a été implémenté, puis appliqué à différents systèmes tels que le zinc pur, les phases MAX 312, les demi-Heusler, ou les Skutterudites.

Dans ce travail nous montrons en particulier que des approximations simples pour les processus de diffusion suffisent à évaluer ces coefficients avec une précision raisonnable. Ainsi le coût de calcul reste suffisamment modeste pour envisager l'utilisation de ces calculs dans la recherche de nouveaux matériaux thermoélectriques. De plus nous montrons que le calcul des vitesses des électrons par la technique de différentiation spectrale donne de bons résultats ce qui accélère encore le calcul.

Nous terminons ce travail par un chapitre sur l'approximation de l'échange exact pour le calcul de la structure électronique des systèmes fortement corrélés.

Calculation of transport properties for thermoelectric compounds

Abstract

A module for the calculation of transport properties has been implemented and applied to several compounds such as the elemental zinc, the MAX phases, the half-Heusler and the Skutterudites compounds.

In this work we show that very simple hypothesis on the scattering mechanisms allow to calculate these coefficients quite accurately. These calculations remains therefore cheap and accurate enough to be used for the search of new thermoelectric materials. Moreover we show that electrons velocities can be calculated quite efficiently using the spectral differentiation method, what speed up the calculation. Finally, in the last chapter the exact exchange approximation is presented to calculate the electronic structure of strongly correlated systems.

key words: electronic structure calculations, thermoelectric power, Hall effect, Lorenz number, spectral differentiation, zinc, MAX phases, half-Heusler, Skutterudites

discipline: solid state physics

Laboratoire de Physique des Matériaux, UMR 7556, ENSMN, 54042 Nancy, France