



HAL
open science

Modélisation du transport thermique dans des matériaux thermoélectriques

Luc Andrea

► **To cite this version:**

Luc Andrea. Modélisation du transport thermique dans des matériaux thermoélectriques. Matériaux. UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE, PARIS VI, 2016. Français. NNT: . tel-01347209v1

HAL Id: tel-01347209

<https://hal.science/tel-01347209v1>

Submitted on 20 Jul 2016 (v1), last revised 10 Nov 2016 (v2)

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.

UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE - PARIS VI
ECOLE DOCTORALE DE PHYSIQUE ET CHIMIE DES MATÉRIAUX

THÈSE DE DOCTORAT

présentée pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Paris VI,
spécialité « Physique des Matériaux »

par

LUC ANDREA

MODÉLISATION DU TRANSPORT THERMIQUE DANS DES MATÉRIAUX THERMOÉLECTRIQUES

Soutenue le 8 avril 2016

Jury de thèse :

JÉRÔME SAINT-MARTIN, Maître de conférences	CERG, UPsud	Rapporteur
JOSEPH MORILLO, Professeur	CEMES-MC2, CNRS	Rapporteur
PHILIPPE DJEMIA, Professeur	FINANO, LSPM, Paris 13	Examinateur
LAURENT BELLIARD, Professeur	INSP, UPMC	Examinateur
DAVID LACROIX, Professeur	LEMTA, UdL-CNRS	Invité
LAURENT CHAPUT, Maître de conférences	LEMTA, UdL-CNRS	Co-directeur de thèse
GILLES HUG, Directeur de Recherche	LEM, ONERA-CNRS	Directeur de thèse

Thèse préparée au sein du laboratoire d'Etude des Microstructures
UMR104, ONERA-CNRS.
29 Avenue de la division Leclerc, 92320, Châtillon.

À ma famille.

I believe that scientific knowledge has fractal properties, that no matter how much we learn, whatever is left, however small it may seem, is just as infinitely complex as the whole was to start with. That, I think, is the secret of the Universe.

- ISAAC ASIMOV,
I, Asimov : A Memoir.

Table des matières

Introduction Générale	1
1 La thermoélectricité	7
1.1 Introduction	8
1.2 Thermoélectricité : effets	8
1.2.1 Le coefficient Seebeck	8
1.2.2 Le coefficient Peltier	8
1.2.3 Le coefficient Thomson	9
1.2.4 Relation de réciprocity d'Onsager	10
1.2.5 Relation entre les différents coefficients	11
1.2.6 Structure de bande d'un module thermoélectrique	12
1.2.7 Rendement de conversion thermoélectrique	13
1.2.7.1 Efficacité	13
1.2.7.2 La figure de mérite zT	14
1.3 Thermoelectricité : enjeux	16
1.3.1 Optimisation du zT	16
1.3.1.1 Interdépendance des propriétés physiques	16
1.3.1.2 Les matériaux les plus adaptés pour la thermoélectricité	18
1.3.1.3 Verre de phonon et cristal d'électron	18
1.3.2 Les matériaux thermoélectriques actuels	19
1.4 Conclusions	21
2 Les matériaux half-Heusler	23
2.1 Introduction	23
2.2 Études expérimentales sur les half-Heusler	26
2.2.1 Structure cristalline	26
2.2.2 half-Heusler parfaits	27
2.2.3 Optimisation des propriétés thermoélectriques	30
2.2.3.1 Dopage semi-conducteur	30
2.2.3.2 Dopage phononique	30
2.2.3.3 Introduction de nanostructures	33
2.3 Études théoriques sur les HH	37
2.4 Conclusions	38

3	Théorie et méthodes numériques	39
3.1	Introduction	39
3.2	Des phonons à l'équation de Boltzmann	40
3.2.1	Phonons et approximation Harmonique	40
3.2.2	Interactions phonon-phonon	43
3.2.3	Équation de transport de Boltzmann	46
3.2.3.1	Approximation du temps de relaxation	46
3.2.3.2	Solution directe	47
3.2.4	Interaction phonon-isotopes	48
3.3	Théorie de la fonctionnelle de la densité	48
3.3.1	Équation de Schrodinger indépendante du temps	49
3.3.2	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	49
3.3.3	Equation de Kohn-Sham	50
3.3.4	Potentiel échange-corrélation	51
3.3.4.1	LDA	52
3.3.4.2	GGA	52
3.3.5	Méthode des ondes augmentées par projecteurs (PAW)	52
3.3.6	Méthode "Frozen Phonon"	53
3.4	Conclusions	54
4	Propriétés électroniques et thermiques <i>ab initio</i> des matériaux half-Heusler NiXSn	55
4.1	Introduction	55
4.2	Matériaux half-Heusler	56
4.2.1	Structures cristallines des composés half-Heusler	56
4.2.2	Propriétés électroniques des half-Heusler	60
4.2.2.1	Structure de bande électronique	61
4.2.3	Propriétés thermiques des half-Heusler	64
4.2.3.1	Calcul harmonique et quasi-harmonique	64
4.2.3.2	Calcul anharmonique	72
4.3	Synthèse de half-Heusler à l'Onera	79
4.3.1	Introduction	79
4.3.2	Élaborations	79
4.3.3	Caractérisation microstructurale	80
4.3.3.1	Microscope électronique à balayage	80
4.3.4	Mesure de diffusivité thermique	82
4.4	Conclusions et perspectives	85
5	Défauts : haute concentration	87
5.1	Introduction	87
5.2	Défauts ponctuels	88
5.3	Champ moyen	91
5.3.1	Interpolation cubique des constantes de force harmoniques	91
5.3.2	Interpolation des constantes de force anharmoniques	94
5.3.3	Moyenne configurationnelle	94
5.3.4	Interpolation sextique des constantes de force harmoniques	96

5.3.5	Moyenne des masses	101
5.3.6	Conductivité thermique	101
5.4	Application aux half-Heusler	102
5.4.1	Propriétés harmoniques	105
5.4.2	Densités d'état interpolées	114
5.4.3	Propriétés anharmoniques	116
5.5	Comparaison avec l'expérience	118
5.6	Conclusions et perspectives	118
6	Défauts dilués	123
6.1	Introduction	123
6.2	Méthodes : régime basse concentration	124
6.2.1	Fonction de Green et matrice de transition	124
6.2.2	Temps de vie et conductivité thermique	125
6.3	Application aux half-Heusler	127
6.3.1	Variations des constantes de force harmonique	127
6.3.2	Déterminant de $ 1 - g_0\delta l $	129
6.3.3	Temps de vie des impuretés	130
6.3.4	Conductivité thermique	132
6.4	Comparaison avec l'expérience	134
6.5	Conclusions et perspectives	135
7	Discussion	137
7.1	Introduction	137
7.2	Discussions générales	137
7.3	Conclusions et perspectives générales	139
	Annexes	144
A	Resonances dans $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$	147
	Bibliographie	156

Table des figures

1	Thermoélectricité : nombre de publications en fonction du temps	3
1.1	Effet Seebeck	9
1.2	Effet Peltier	9
1.3	Effet Thomson	10
1.4	Thermoélectricité : densité d'état électrons et trous	13
1.5	Module thermoélectrique	14
1.6	Propriétés thermoélectriques et porteurs de charge	19
1.7	Figures de mérite de matériaux thermoélectriques	20
1.8	Structure cristalline de la skutterudite CoSb_3	21
2.1	Tableau périodique	25
2.2	Structure cristalline des half-Heusler NiXSn	27
2.3	Dépendance en température des propriétés thermoélectriques	31
2.4	Figure de mérite des half-Heusler	33
2.5	Nanostructures et inclusions	34
3.1	Diagrammes de Feynman	44
3.2	Conductivités thermiques calculées et expérimentales	48
3.3	Calcul DFT auto-cohérent	51
3.4	Formalisme PAW	53
4.1	Les trois structures cristallines non équivalentes half-Heusler.	58
4.2	Équations d'état	59
4.3	Structure de bande half-Heusler	61
4.4	Zoom E_F des structures de bande half-Heusler	62
4.5	Densités d'état projetées des half-Heusler	63
4.6	Structure de bande de phonon des half-Heusler	65
4.7	Densités d'états de phonon	67
4.8	Capacités calorifiques de réseau à volume constant NiTiSn , NiZrSn et NiHfSn	70
4.9	Capacité calorifique de réseau à volume constant de NiTiSn	70
4.10	Énergie libre de Helmholtz : NiTiSn , NiZrSn et NiHfSn	70
4.11	Énergie de phonon : NiTiSn , NiZrSn et NiHfSn	71
4.12	Coefficient de dilatation thermique : NiTiSn	72

4.13	Vitesses et vitesses moyennes des phonons	73
4.14	Temps de vie inverse des phonons	74
4.15	Structure de bande de phonon et densité d'états projetée	75
4.16	Conductivité thermique NiTiSn, NiZrSn et NiHfSn	76
4.17	Conductivités thermiques spectrales	78
4.18	Dispositif de synthèse	80
4.19	Photo des échantillons de NiZrSn	80
4.20	Microscope électronique à balayage	81
4.21	Micrographie MEB du NiZrSn en mode BSE (grandissement de x20 à x1000)	82
4.22	Localisation des différents points pour l'analyse de la composition.	83
4.23	Diffusivité mesurée et capacité calorifique molaire calculée.	83
4.24	Mesure de diffusivité thermique	84
5.1	Super-mailles utilisées	90
5.2	Interpolation des constantes de force	93
5.3	Interpolations des constantes de force (NiTi _{0.75} Zr _{0.25} Sn)	93
5.4	Sites atomiques non-équivalents	95
5.5	Moyenne des constantes de force	95
5.6	Interpolation et moyenne configurationnelle	97
5.7	Interpolations : ordre des polynômes	98
5.8	Densités d'état et interpolations	98
5.9	Interpolations et densité d'état totale en fonction de la concentration.	100
5.10	Diagramme de dopage	102
5.11	Loi de Vegard	105
5.12	Structures de bande de phonons : NiTi _{1-x} Zr _x Sn	106
5.13	Densités d'état totales et projetées : NiTi _{1-x} Zr _x Sn	107
5.14	Structures de bande de phonons : NiTi _{1-x} Hf _x Sn	109
5.15	Densités d'état de phonons : NiTi _{1-x} Hf _x Sn	110
5.16	Structures de bande de phonons : NiZr _{1-x} Hf _x Sn	112
5.17	Densités d'état de phonons : NiZr _{1-x} Hf _x Sn	113
5.18	Interpolation de la densité d'état pour les trois systèmes	115
5.19	Conductivités thermiques en fonction de la concentration et de la température	117
5.20	Comparaison des variations de conductivité thermique	120
5.21	Contributions au champ moyen	120
6.1	Amplitude des interactions en fonction de la distance.	128
6.2	Partie réelle en rouge et imaginaire en bleu du déterminant $ 1 - g_0\delta l $	129
6.3	Inverse des temps de vie moyens des impuretés	131
6.4	Conductivités thermiques en fonction de la concentration et de la température	133
6.5	Évolution de la conductivité thermique à 400 K	134
7.1	Comparaison des diminutions relatives de conductivité thermique	138
7.2	Calcul exact et approximation du temps de relaxation	139

Liste des tableaux

1.1	Propriétés électroniques des matériaux	18
1.2	Optimisation du facteur de mérite	20
2.1	Conductivités thermiques de réseau	29
2.2	Dopage phononique	32
2.3	Nanostructuration et propriétés thermoélectriques	36
4.1	Configurations cristallographiques de NiTiSn	57
4.2	Configurations cristallographiques de NiZrSn	57
4.3	Configurations cristallographiques de NiHfSn	57
4.4	Paramètres de maille des half-Heusler	60
4.5	Gaps dans les structures parfaites.	63
4.6	Charges de Born et tenseur diélectrique	66
4.7	Fréquence des phonons en centre de zone : NiTiSn	68
4.8	Fréquence des phonons en centre de zone : NiHfSn	69
4.9	Fréquence des phonons en centre de zone : NiZrSn	69
4.10	Conductivités thermiques de réseau	77
5.1	Compositions accessibles et leurs groupes d'espace.	91
5.2	Paramètres de maille des half-Heusler	104
5.3	Dopage phononique	118
6.1	Dopage phononique	135

Introduction Générale

Les nouveaux outils de synthèse, de traitement et de caractérisation des matériaux ont donné lieu à de nouvelles découvertes dans le domaine de la thermoélectricité. S'inscrivant parfaitement dans la recherche effrénée de nouvelles sources d'énergie respectueuses de l'environnement, ceci a suscité un intérêt grandissant au sein de la communauté scientifique. La figure 1 démontre cet intérêt croissant, qui est maintenant exponentiel. La thermoélectricité est une propriété intrinsèque aux matériaux qui leur confère la possibilité de convertir de l'énergie thermique en énergie électrique. À l'échelle mondiale, les pertes thermiques liées aux productions d'énergie et imposées par la limite du rendement Carnot sont immenses. La transformation, même d'une petite partie, de ces gisements d'énergie dégradée justifient la recherche de nouveaux matériaux prometteurs et leur utilisation. Conjointement, les techniques de modélisation des matériaux, de plus en plus fines, peuvent permettre d'explorer et de comprendre ces nouveaux matériaux. Une partie de la communauté scientifique travaille sur les matériaux thermoélectriques dans le but de les optimiser. Leurs rendements de conversion de la chaleur en électricité étant encore relativement faible, diverses méthodes sont mises en œuvre pour les améliorer. Cependant, ces méthodes, encore expérimentales, sont très difficiles à mettre en œuvre de part leur complexité.

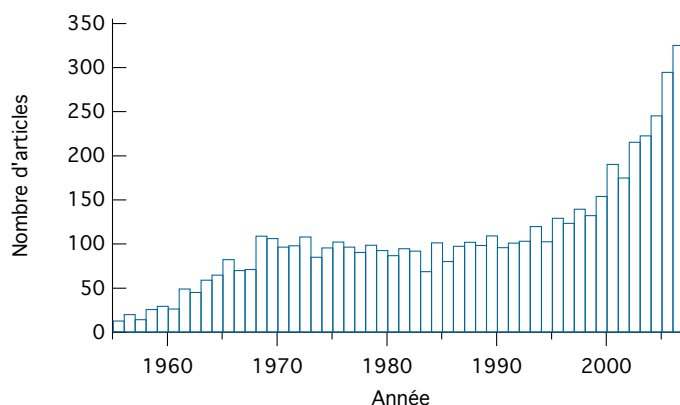


FIGURE 1 – Evolution du nombre de publications sur la thermoélectricité en fonction du temps (d'après [1, 2]).

Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans le contexte global de l'amélioration des rendements de conversion de matériaux thermoélectriques. Plus particulièrement, nous cherchons à comprendre et prédire théoriquement leurs propriétés thermiques. La modélisation théorique de ces matériaux permet aussi une étude systématique, parfois inaccessible expérimentalement car leur élaboration fait appel à des techniques de synthèse de pointe très délicates et coûteuses.

Les recherches récentes en matière de thermoélectricité ont conduit à la découverte de différents types de matériaux thermoélectriques au travers desquels plusieurs voies d'optimisation du rendement de conversion des modules thermoélectriques sont explorées. Ces méthodes d'optimisation dépendent fortement du domaine d'application visé. Dans cette étude, nous sommes principalement intéressés aux domaines d'application à haute température, adapté à l'aéronautique. L'une des voies d'amélioration consiste à jouer directement sur les propriétés intrinsèques des matériaux bruts, notamment, par l'ajout d'éléments dopants ou de défauts à plusieurs échelles de la microstructure.

Cette thèse est focalisée sur l'étude de certaines phases appelées half-Heusler qui sont très

répandues et qui se trouvent sous une grande variété de compositions. Parmi celles-ci on trouve de bons matériaux thermoélectriques adaptés pour l'aéronautique mais il en existe aussi de nombreux autres dont les propriétés trouvent des applications dans la plupart des domaines de la physique de la matière condensée. Les half-Heusler utilisés pour la thermoélectricité présentent beaucoup d'intérêt pour la communauté scientifique car certains possèdent d'excellentes caractéristiques de base [3–7]. Cependant une amélioration reste nécessaire car leur conductivité thermique est encore trop élevée, ce qui limite le rendement. En effet, la performance des matériaux thermoélectriques dépend de la conductivité thermique. Plus celle-ci est faible, plus le rendement de conversion est élevé. Un module thermoélectrique fonctionne sous l'influence d'un gradient de température. Sans gradient, aucune génération d'électricité n'est possible. Or, plus la conductivité thermique est élevée, plus le matériau va atteindre l'équilibre thermique rapidement et ainsi perdre le gradient de température. De ce fait, il est important de disposer des matériaux avec les conductivités thermiques les plus faibles possibles. L'objectif principal lié à la problématique des half-Heusler est la diminution de leur conductivité thermique.

Plusieurs groupes [8–36] ont réussi à modifier ces matériaux dans l'optique d'atteindre ce but. Dans certain cas, la figure de mérite a grandement été augmentée. Cependant, les conductivités thermiques théoriques minimales n'ont pas encore été atteinte [37, 38] ce qui laisse toujours la voie libre à des améliorations plus poussées. Les half-Heusler les plus étudiés pour la thermoélectricité sont des intermétalliques semi-conducteurs avec pour composition NiTiSn, NiZrSn, NiHfSn et ZrCoSb. La principale méthode utilisée par les expérimentateurs pour réduire leur conductivité thermique est la substitution atomique. Ce qui permet, notamment grâce à la perturbation du cristal parfait, d'influencer le transport thermique. Plusieurs atomes différents sont utilisés comme substituants, ou les meilleurs substituants et meilleures concentrations de substituants sont analysés empiriquement. Les mécanismes sous-jacents qui influencent la conductivité thermique sont la plus part du temps inaccessibles expérimentalement. En effet, les principaux responsables du transport thermique sont les phonons. Or, expérimentalement, il est très difficile d'avoir accès à des informations précises sur les propriétés des phonons. En effet, seules des quantités moyennes comme la conductivité thermique sont accessibles. Les mécanismes liés aux phonons sont essentiels pour comprendre les propriétés thermiques des matériaux ainsi que pour appréhender les modifications induites par l'inclusion de défauts. Les travaux théoriques présentés dans cette thèse apportent une description des propriétés de phonons des matériaux thermoélectriques half-Heusler. Nous nous sommes attachés à fournir une description précise des composés parfaits ainsi que des effets induits par les substitutions atomiques sur les phonons. Des méthodes théoriques permettant l'accès aux propriétés de phonons ont été développées et implémentées numériquement. Ces méthodes ne sont pas limitées aux matériaux thermoélectriques. Ayant toujours en tête l'optimisation thermoélectrique, nous fournissons de potentiels éléments de réponse quant à la meilleure voie à utiliser pour l'optimisation de la conductivité thermique.

La suite de ce document va s'organiser de la façon suivante, tout d'abord, le premier chapitre est consacré à la description des effets thermoélectriques dans leur ensemble. Les enjeux relatifs à la thermoélectricité y seront exposés. Ceci va nous permettre de poser les bases pour comprendre le contexte de cette thèse.

Le second chapitre est quant à lui dédié à l'état de l'art des matériaux half-Heusler pour la thermoélectricité. Après une introduction générale sur les half-Heusler, nous verrons plus précé-

sément quels sont les moyens mis en œuvre expérimentalement pour optimiser leur conductivité thermique. Cela va nous permettre de comprendre la démarche très proche de la méthode expérimentale adoptée pendant cette thèse.

Le chapitre suivant a pour but d'introduire les méthodes théoriques utilisées tout au long de ces travaux. Nous commencerons par la description de la théorie des vibrations dans les réseaux cristallins, ce qui permet d'appréhender le concept de phonon. Nous enchaînerons sur la description des interactions phonon-phonon ainsi que la résolution d'une équation de transport servant à calculer la conductivité thermique. Puis, afin de mettre en œuvre ces théories, nous aborderons le dernier ingrédient, la théorie de la fonctionnelle de la densité. Celle-ci permet d'accéder à des informations sur la structure électronique des matériaux.

Le chapitre 4 présente les premiers résultats obtenus sur les propriétés électroniques et thermiques des matériaux bruts half-Heusler, NiTiSn, NiZrSn et NiHfSn. Nous calculerons leurs structures électroniques et propriétés de phonon, notamment leur conductivité thermique. Nous verrons entre autres quelles sont les différences entre ces matériaux et ce qui justifie leur utilisation. Ces premiers calculs servent de bases pour les chapitres suivants.

En effet, le chapitre 5 est consacré à l'étude de l'effet des défauts localisés dans les half-Heusler thermoélectriques. Plus précisément à l'effet des substitutions atomiques dans un régime de forte concentration. Une approche de type champ moyen est développée à cette fin et sera exposée dans un premier temps. Nous discuterons parallèlement des avantages de cette approche qui permet aussi de prendre en compte l'effet du désordre. Puis elle sera appliquée aux matériaux thermoélectriques half-Heusler. Nous allons voir quels sont les composés de base les plus adéquats vis-à-vis des atomes substituants pour obtenir une réduction maximale de la conductivité thermique, conjointement avec les régimes de concentration les plus adaptés.

Ensuite, pour le régime faible concentration et dans l'optique d'avoir une description plus microscopique de l'effet des substitutions, notamment sur les temps de vie des phonons, une approche de type perturbative est adoptée. La première partie du chapitre 6 sera dédiée à la description de cette méthode faisant appel aux fonctions de Green et au formalisme de la matrice de transition. De la même manière qu'au chapitre précédent nous appliquerons cette méthode aux matériaux thermoélectriques half-Heusler.

Pour finir, nous concluons ce travail par une discussion ainsi qu'un bilan général sur les méthodes développées pendant cette thèse ainsi que sur leurs applications aux matériaux thermoélectriques half-Heusler.

Chapitre 1

La thermoélectricité

Sommaire

1.1	Introduction	8
1.2	Thermoélectricité : effets	8
1.2.1	Le coefficient Seebeck	8
1.2.2	Le coefficient Peltier	8
1.2.3	Le coefficient Thomson	9
1.2.4	Relation de réciprocité d'Onsager	10
1.2.5	Relation entre les différents coefficients	11
1.2.6	Structure de bande d'un module thermoélectrique	12
1.2.7	Rendement de conversion thermoélectrique	13
1.2.7.1	Efficacité	13
1.2.7.2	La figure de mérite zT	14
1.3	Thermoelectricité : enjeux	16
1.3.1	Optimisation du zT	16
1.3.1.1	Interdépendance des propriétés physiques	16
1.3.1.2	Les matériaux les plus adaptés pour la thermoélectricité	18
1.3.1.3	Verre de phonon et cristal d'électron	18
1.3.2	Les matériaux thermoélectriques actuels	19
1.4	Conclusions	21

1.1 Introduction

Dans cette sous-partie est présentée une introduction à la thermoélectricité permettant de poser une partie des bases de cette thèse. Une brève introduction dans l'ordre chronologique des découvertes va nous permettre de comprendre les origines de la thermoélectricité en partant de la découverte fondamentale. Dans un premier temps, les effets thermoélectriques seront illustrés simplement dans le cadre de leur découverte initiale. Dans un second temps, nous nous attarderons sur les démonstrations de ces effets grâce à des modèles simples. Une fois ces bases définies, nous pourrons alors déterminer le rendement de conversion thermoélectrique et dériver la célèbre figure de mérite zT . Nous verrons ensuite quelques applications communes des thermoélectriques, ainsi que les problèmes majeurs liés à leur optimisation.

1.2 Thermoélectricité : effets

1.2.1 Le coefficient Seebeck

On appelle « thermoélectricité » la discipline qui traite des phénomènes qui couplent la chaleur et l'électricité. Les effets thermoélectriques ont été découverts au début du XIX^e siècle. Cependant, principalement en raison de leur faible efficacité, les matériaux thermoélectriques ne commencèrent à être utilisés qu'à la fin du XX^e siècle. Le premier effet thermoélectrique à avoir été découvert est l'effet éponyme mis en évidence par Thomas Johann Seebeck en 1821. Il observa une différence de potentiel lorsque deux matériaux métalliques A et B sont connectés ensemble et qu'une différence de température existe entre les deux jonctions. Lorsque le circuit est ouvert comme cela est représenté sur la figure 1.1, une différence de potentiel ΔV apparaît entre les deux jonctions. C'est l'effet Seebeck. La différence de potentiel est directement proportionnelle à la différence de température entre les deux jonctions ΔT :

$$\Delta V = \alpha_{AB}\Delta T, \quad (1.1)$$

où α_{AB} est le coefficient Seebeck. α_{AB} est positif si la différence de potentiel tend à créer un courant de la jonction 1 vers la jonction 2 si $T_1 > T_2$. α_{AB} sera négatif dans le cas opposé. Nous verrons plus tard que ceci peut être compris en spécifiant quels sont les porteurs de charge mis en jeu.

1.2.2 Le coefficient Peltier

Le second effet thermoélectrique à avoir été mis en évidence est l'effet Peltier, découvert par Jean-Charles Athanase Peltier en 1834. Considérons le même système que précédemment dans le cas de l'effet Seebeck (voir figure 1.2). Lorsque l'on impose une densité courant électrique \vec{J}_q traversant les jonctions entre les conducteurs A et B et que $T_1 = T_2$, il se produit une création ou dissipation de chaleur : c'est l'effet Peltier. Ici aussi, il existe un rapport de proportionnalité direct entre la densité de courant de chaleur induit \vec{J}_h et la densité de courant électrique \vec{J}_q :

$$\vec{J}_h = \Pi_{AB}\vec{J}_q, \quad (1.2)$$

où Π_{AB} est le coefficient Peltier. Π_{AB} est défini positif si un courant traversant le conducteur A passant de 1 à 2 fait chauffer la jonction n°1 et refroidir la jonction n°2.

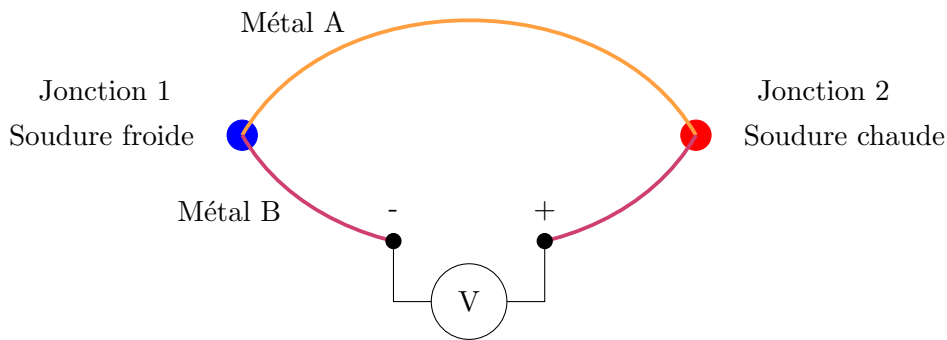


FIGURE 1.1 – Schéma illustrant l'effet Seebeck. Deux conducteurs A et B sont soudés en deux endroits. Si une température différente est imposée au niveau de ces deux jonctions ($T_1 = T_2 + \Delta T$), une différence de potentiel $V_{12} = \alpha_{AB}\Delta T$ apparaît à l'endroit où le circuit est ouvert.

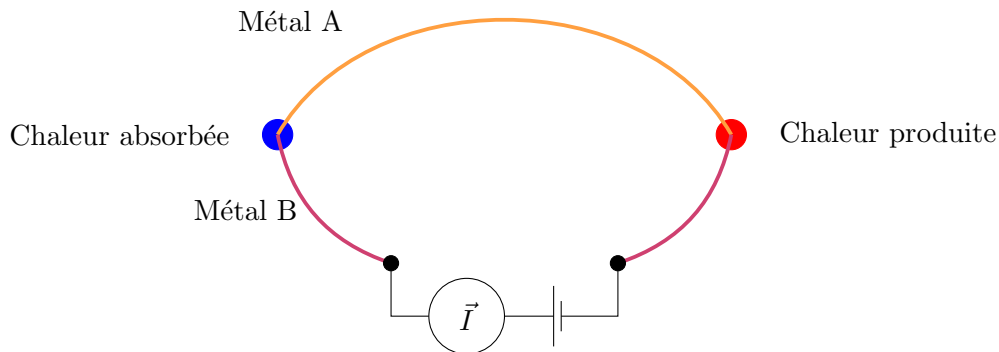


FIGURE 1.2 – Schéma illustrant l'effet Peltier. Deux conducteurs A et B sont joints en deux endroits. Si un courant \vec{I} traverse le circuit, de la chaleur est produite ou absorbée aux jonctions.

1.2.3 Le coefficient Thomson

Dans un matériau les propriétés thermoélectriques comme le coefficient Seebeck dépendent en général de la température. L'effet « Thomson » est dû à la variation du coefficient Seebeck en fonction de la température. Si un conducteur est soumis à un gradient de température $\vec{\nabla}T$ et est traversé par une densité de courant \vec{J}_q , il y a alors une création ou une absorption de chaleur comme dans l'effet Peltier (voir figure 1.3). C'est une manifestation continue de l'effet Peltier et la chaleur produite est différente de celle produite par l'effet Joule. La quantité de chaleur par unité de temps et par unité de volume $Q_{\mathcal{T}}$ émise ou absorbée est proportionnelle au produit scalaire de la densité de courant et du gradient de température :

$$Q_{\mathcal{T}} = -\tau \vec{J}_q \cdot \vec{\nabla}T, \quad (1.3)$$

où τ est le coefficient Thomson.

Il existe des relations entre les coefficients Seebeck, Peltier et Thomson comme l'a démontré Lord Kelvin (1854). L'effet Thomson peut être vu comme une version continue de l'effet Peltier

où le coefficient Peltier est dépendent de la température, c'est-à-dire :

$$\tau = \frac{d\Pi_{AB}}{dT} - \alpha_{AB}. \quad (1.4)$$

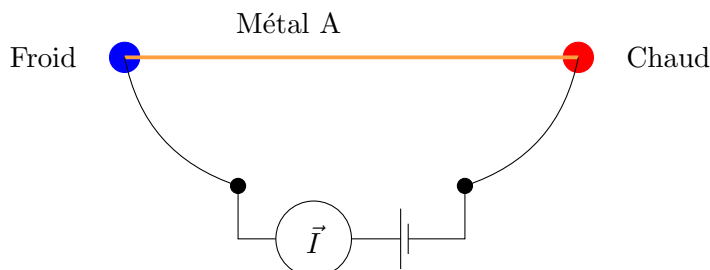


FIGURE 1.3 – Schéma illustrant l'effet Thomson. Un conducteur unique soumis à un gradient de température est traversé par un courant \vec{I} : de la chaleur est produite ou absorbée aux jonctions.

1.2.4 Relation de réciprocité d'Onsager

Maintenant, nous allons montrer que les effets précédemment décrits découlent des relations d'Onsager [39–41]. Dans le cadre d'un système thermodynamique hors d'équilibre, les relations d'Onsager relient les flux et les forces en présence en faisant l'hypothèse qu'il existe un équilibre local. Dans le cas de la thermoélectricité, les flux et les forces en question sont :

- \vec{J}_q , la densité de courant électrique et sa force associée $\frac{1}{T}\nabla\mu$,
- \vec{J}_h , la densité de courant de chaleur et sa force associée $\nabla\frac{1}{T}$,

où T est la température et μ le potentiel électrochimique. Si il n'y a pas de diffusion de particule non chargée, μ se réduit à $e\phi$ où ϕ est le potentiel électrostatique ordinaire et e la charge élémentaire. Les forces associées sont identifiées en analysant le taux de production d'entropie par unité de volume associé aux courants considérés ($\nabla \cdot S = \nabla \frac{1}{T} \cdot \vec{J}_h - \frac{1}{T} \nabla \mu \cdot \vec{J}_q$). Les lois macroscopiques gouvernant ces processus irréversibles, dans le cadre de la réponse linéaire, s'écrivent :

$$\begin{cases} -\vec{J}_q = L_{11}\frac{1}{T}\nabla\mu + L_{12}\nabla\frac{1}{T} \\ \vec{J}_h = L_{21}\frac{1}{T}\nabla\mu + L_{22}\nabla\frac{1}{T} \end{cases} \quad (1.5)$$

Les L_{ij} sont appelés coefficients cinétiques d'Onsager et ils sont liés directement aux propriétés intrinsèques des matériaux, tels que la conductivité électrique ou la conductivité thermique. Les relations de réciprocité d'Onsager mettent en évidence une symétrie dans le couplage de plusieurs processus irréversibles simultanés. Dans le cas de la thermoélectricité, il y a un couplage entre le courant électrique et le courant de chaleur. Les relations de réciprocité d'Onsager stipulent, qu'en l'absence de champ magnétique extérieur, on a :

$$L_{12} = L_{21}. \quad (1.6)$$

On peut éliminer $\nabla\mu$ des deux équations cinétiques (1.5), il vient alors :

$$\frac{1}{T}\nabla\mu = -\frac{1}{L_{11}}\vec{J}_q - \frac{L_{12}}{L_{11}}\nabla\frac{1}{T} = \frac{1}{L_{12}}\vec{J}_h - \frac{L_{22}}{L_{12}}\nabla\frac{1}{T}, \quad (1.7)$$

soit :

$$\vec{J}_h = -\frac{L_{12}}{L_{11}}\vec{J}_q + \frac{L_{11}L_{22} - L_{12}^2}{L_{11}}\nabla\frac{1}{T}. \quad (1.8)$$

En utilisant la relation $S = \frac{Q}{T}$ on peut exprimer le flux d'entropie $\frac{dS}{dt}$,

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{L_{12}}{TL_{11}}\vec{J}_q + \frac{L_{11}L_{22} - L_{12}^2}{TL_{11}}\nabla\frac{1}{T}. \quad (1.9)$$

Grâce à cette équation, nous pouvons voir que deux flux d'entropie sont présents. Le premier terme de (1.9) est un flux de l'entropie $S_p = -\frac{L_{12}}{TL_{11}}$ dû au courant de particules. Le second terme représente un flux d'entropie provenant du gradient de (l'inverse de) la température. Nous allons voir par la suite que tous les coefficients thermoélectriques vont pouvoir s'écrire en fonction de S_p .

1.2.5 Relation entre les différents coefficients

Dans le cas de l'effet Seebeck, en l'absence de courant électrique $\vec{J}_q = 0$, les équations cinétiques prennent la forme pour chaque conducteur A ou B :

$$\nabla\mu = -S_p^{A/B}\nabla T. \quad (1.10)$$

Où $S_p^{A/B}$ est l'entropie des particules passant par le conducteur A ou B. La tension V étant mesurée entre les deux points A et B, on obtient :

$$V = V_B - V_A = \frac{1}{e} \int_{T_1}^{T_2} (S_p^B - S_p^A) dT. \quad (1.11)$$

Avec e la charge élémentaire ($e > 0$). La définition locale du coefficient Seebeck nous donne :

$$\alpha_{AB} = \frac{\partial V}{\partial T_2} = \frac{1}{e} (S_p^B(T_2) - S_p^A(T_2)). \quad (1.12)$$

Nous voyons que dans le cas de l'effet Seebeck, le coefficient associé n'est autre que la différence entre l'entropie portée par les particules à une température T_2 passant par le conducteur A et l'entropie des particules passant par le conducteur B. On a donc une discontinuité des entropies aux jonctions qui provoque l'émission ou l'absorption de chaleur aux jonctions.

Dans le cas de l'effet Peltier, pour les deux conducteurs, l'équation cinétique nous donne :

$$\vec{Q}_{\mathcal{T}}^B - \vec{Q}_{\mathcal{T}}^A = T(S_p^B - S_p^A)\vec{J}_q. \quad (1.13)$$

Où les $\vec{Q}_{\mathcal{T}}^B$ et $\vec{Q}_{\mathcal{T}}^A$ sont les flux de chaleur. Ce qui nous donne pour le coefficient Peltier :

$$\Pi_{AB} = \frac{\vec{Q}_{\mathcal{T}}^B - \vec{Q}_{\mathcal{T}}^A}{e\vec{J}_q} = \frac{T}{e} (S_p^B - S_p^A). \quad (1.14)$$

Le coefficient Peltier peut se comprendre comme étant le produit de la température avec la différence entre l'entropie portée par les particules passant par le conducteur A et l'entropie

des particules passant par le conducteur B. Nous voyons ici que la définition est très proche de celle du coefficient Seebeck. On peut voir cet effet comme l'effet Seebeck en présence d'un courant électrique.

Dans le cas de l'effet Thomson, en utilisant les équations (1.5), (1.6), (1.9) et $Q = TS$, on peut montrer que la chaleur $Q_{\mathcal{T}}$ produite ou absorbée par l'effet Thomson s'écrit [41] :

$$Q_{\mathcal{T}} = T \frac{dS_p}{dT} \nabla T \cdot \vec{J}_q. \quad (1.15)$$

Ce qui nous donne pour le coefficient Thomson :

$$\tau_{A/B} = \frac{T}{e} \frac{dS_p^{A/B}}{dT}. \quad (1.16)$$

Grâce à cette équation nous voyons que le coefficient Thomson est directement lié à la variation de l'entropie portée par particule par rapport à la température. Cet effet peut donc être vu comme la combinaison de l'effet Seebeck et de l'effet Peltier en présence d'un gradient de température. La température n'étant pas constante, l'entropie portée par les particules varie donc en fonction de celle-ci, d'où l'apparition de la variation de S_p en fonction de T .

Jusqu'à maintenant, nous avons vu que les trois coefficients peuvent s'écrire en fonction d'une seule et même quantité S_p . Il devient donc naturel d'exprimer les relations entre chaque coefficient. Ces relations ont été mises en évidence par Lord Kelvin. Grâce aux équations précédentes, (1.12), (1.14) et (1.16) il est aisé de retrouver ces relations :

$$\pi_{AB} = T\alpha_{AB} \quad (1.17)$$

$$\tau_A - \tau_B = T \frac{d\alpha_{AB}}{dT} \quad (1.18)$$

Finalement, nous pouvons conclure que les trois phénomènes thermoélectriques précédemment introduits ne sont que différentes manifestations d'un seul et même effet thermoélectrique général. Tous ces phénomènes sont liés directement à l'entropie portée par particule S_p . Il est aussi important de noter que les coefficients Seebeck et Peltier peuvent s'exprimer comme étant une propriété d'un seul conducteur. C'est-à-dire :

$$\alpha_{AB} = \alpha_A - \alpha_B, \quad (1.19)$$

où α_A et α_B sont les coefficients Seebeck intrinsèques des deux conducteurs A et B . Il en est de même pour le coefficient Peltier :

$$\pi_{AB} = \pi_A - \pi_B \quad (1.20)$$

Ceci n'est pas nécessaire dans le cas du coefficient Thomson car il est défini directement dans un seul des conducteurs.

1.2.6 Structure de bande d'un module thermoélectrique

Afin de comprendre l'émission et l'absorption de chaleur aux jonctions, nous pouvons analyser le module thermoélectrique à la lumière de la structure de bande des matériaux. En effet, la jonction entre métal et semi-conducteur introduit une discontinuité dans les bandes électroniques. Dans une jonction entre un semi-conducteur dopé p et un métal, les trous passant du

métal au semi-conducteur absorbent de l'énergie alors que ceux qui vont du semi-conducteur au métal émettent de l'énergie. Au contraire, si on utilise un semi-conducteur dopé n , les électrons passant du métal vers le semi-conducteur absorbent de l'énergie et les électrons passant du semi-conducteur au métal émettent de l'énergie. Ces effets sont illustrés sur la figure 1.4. Les bandes de conduction et de valence sont inclinées car les semi-conducteurs sont soumis à un gradient de température.

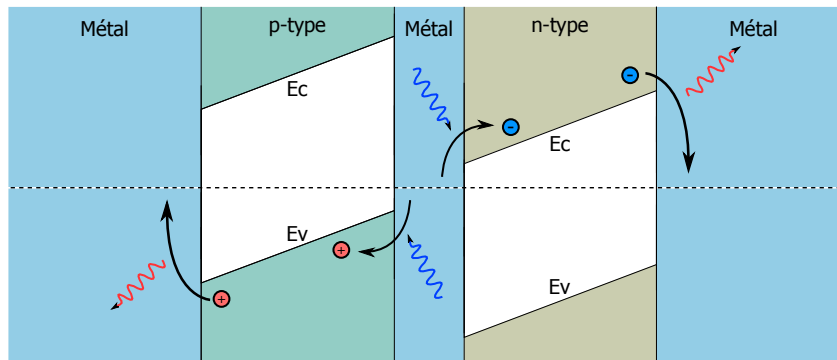


FIGURE 1.4 – Émission et absorption de chaleur par les électrons et les trous aux jonctions metal-semiconducteurs. Les couleurs vertes et jaunes représentent les états électroniques respectivement des semi-conducteurs de type p et n et la couleur bleue les états électroniques du métal. La ligne horizontale représente le niveau de Fermi. L'axe verticale représente l'énergie. Les bandes de valences et de conduction sont obliques car les semi-conducteurs sont soumis à un gradient de température.

1.2.7 Rendement de conversion thermoélectrique

Nous allons maintenant nous intéresser au calcul du rendement de conversion des matériaux thermoélectriques. Dans le cadre d'une optimisation du rendement en agissant uniquement sur les propriétés du matériau, nous verrons qu'il est possible de se focaliser sur un seul paramètre sans dimension, la figure de mérite zT .

1.2.7.1 Efficacité

Dans cette partie, afin de calculer le rendement d'une machine thermoélectrique, nous allons considérer un thermocouple. La figure 1.5 montre un exemple de module thermoélectrique composé de plusieurs thermocouples. C'est une alternance de semi-conducteurs dopés n et p branchés en série électriquement et en parallèle thermiquement. Si ce module est soumis à un gradient de température, un transport de charge va s'effectuer au sein des semi-conducteurs. La tension totale est donc la somme des tensions aux bornes des semi-conducteurs. Une résistance de charge R_L est connectée au thermocouple. Comme nous l'avons vu précédemment, la force électromotrice créée par le thermocouple s'exprime $(\alpha_p - \alpha_n)\Delta T$, où les α sont les coefficients Seebeck respectifs pour les deux semi-conducteurs. De même $\Delta T = T_1 - T_2$, où T_1 et T_2 sont les températures de la source chaude et celle de la source froide. Pour ce système, la puissance

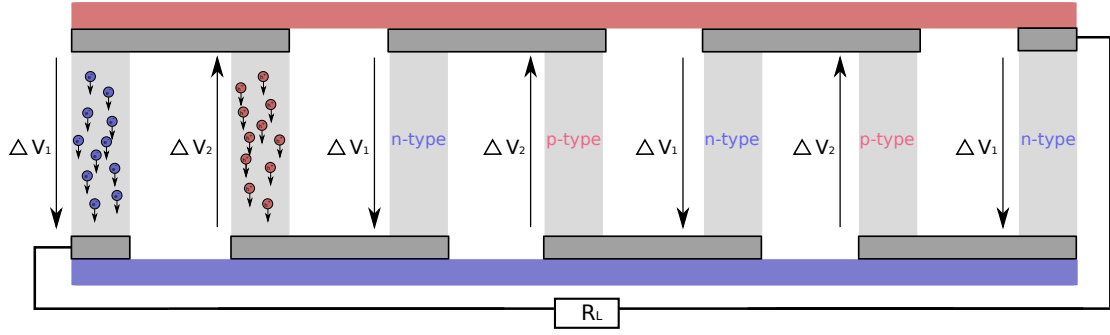


FIGURE 1.5 – Schéma d'un module thermoélectrique combinant des semi-conducteurs de type p et de type n. Les particules bleues sont des électrons, les rouges des trous.

P s'exprime :

$$P = R_L I^2, \quad (1.21)$$

où I est le courant et R_L la résistance de charge. Si R est la résistance interne des semi-conducteurs, le courant I peut s'exprimer comme :

$$I = \frac{(\alpha_p - \alpha_n)\Delta T}{R_L + R}, \quad (1.22)$$

ce qui nous donne pour la puissance P :

$$P = R_L \left(\frac{(\alpha_p - \alpha_n)\Delta T}{R_L + R} \right)^2. \quad (1.23)$$

Si l'on suppose que la source fournit une quantité de chaleur par unité de temps Q , afin de maintenir constante la différence de température, on peut établir le bilan suivant [42, 43] :

$$Q = \kappa\Delta T + (\alpha_p - \alpha_n)IT_1 - \frac{I^2 R}{2}. \quad (1.24)$$

Le premier terme représente la conduction thermique de la source chaude vers la source froide, avec κ la conductivité thermique. le second terme représente la chaleur créée par effet Peltier et le dernier terme rend compte de l'effet Joule. En utilisant l'expression du courant I , on obtient :

$$Q = \kappa\Delta T + \frac{(\alpha_p - \alpha_n)^2 \Delta T}{R_L + R} T_1 - \left(\frac{(\alpha_p - \alpha_n)\Delta T}{2(R_L + R)} \right)^2 R. \quad (1.25)$$

Le rendement η est défini comme le rapport P/Q de l'énergie électrique récupérée sur l'énergie thermique qui traverse le module. En introduisant le ratio $m = R_L/R$, on obtient :

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \frac{\frac{m}{m+1}}{1 + \frac{\kappa R}{\alpha^2} \frac{m+1}{T_1} - \frac{1}{2}(T_1 - T_2) \frac{1}{m+1}} \quad (1.26)$$

1.2.7.2 La figure de mérite zT

Le rendement maximal η_{max} est atteint lorsque le le ratio m est tel que $\partial\eta/\partial m = 0$. En faisant ceci on trouve le ratio m_{max} optimal qui maximise le rendement [44] :

$$m_{max} = \sqrt{1 + \frac{1}{2}z\bar{T}} \quad (1.27)$$

Avec,

$$z = \frac{\alpha^2}{\kappa R} = \frac{\alpha^2}{(\sqrt{\kappa_A \rho_A} + \sqrt{\kappa_B \rho_B})^2}, \quad (1.28)$$

où κ_A , κ_B , ρ_A et ρ_B sont respectivement, les conductivités thermiques et résistivités électriques des matériaux A et B . Si l'on substitue m_{max} dans l'expression de l'efficacité η , on obtient l'efficacité maximale η_{max} :

$$\eta_{max} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \frac{m_{max} - 1}{m_{max} + \frac{T_2}{T_1}} \quad (1.29)$$

$$\eta_{max} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \frac{\sqrt{1 + \frac{1}{2}z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + \frac{1}{2}z\bar{T}} + \frac{T_2}{T_1}} \quad (1.30)$$

Où $\bar{T} = T_1 + T_2$. Le premier terme, $\frac{T_1 - T_2}{T_1}$ représente l'efficacité thermodynamique d'un système réversible et le second terme représente la baisse d'efficacité due aux pertes irréversibles de la conduction thermique et de l'effet Joule. Cette équation représente aussi la dépendance de l'efficacité en fonction des propriétés intrinsèques des matériaux. En effet, toute la physique des matériaux est contenue dans un seul terme, le $z\bar{T}$, appelé figure de mérite. Plus cette figure de mérite est élevée, plus le rendement de conversion thermoélectrique est important. Dans la suite de ce travail, nous verrons l'optimisation des matériaux thermoélectriques uniquement du point de vue de l'augmentation du $z\bar{T}$. Ici, le $z\bar{T}$ est utilisé dans le cas d'un module thermoélectrique avec plusieurs conducteurs en série. Cependant il peut aussi être défini pour un seul matériau. Dans ce cas il prend la forme :

$$z\bar{T} = \frac{\alpha^2 \sigma \bar{T}}{\kappa}, \quad (1.31)$$

où σ est la conductivité électrique. Nous allons passer maintenant à l'étude des problèmes liés à l'optimisation de cette figure de mérite $z\bar{T}$.

1.3 Thermoelectricité : enjeux

1.3.1 Optimisation du zT

1.3.1.1 Interdépendance des propriétés physiques

Le problème central de la thermoélectricité réside dans l'interdépendance des propriétés physiques. En effet, nous avons vu précédemment que le rendement thermoélectrique peut être réduit à l'optimisation de la figure de mérite zT . Ce nombre sans dimension est dépendant des propriétés physiques intrinsèques au matériau. Ces propriétés n'étant pas sans relation les unes avec les autres, cela induit des difficultés pour optimiser zT . Par exemple, l'augmentation de la conductivité électrique peut également diminuer la résistance thermique et ainsi supprimer les bénéfices sur zT . Dans le cas présent, plusieurs relations lient toutes les propriétés physiques qui entrent en jeu dans l'expression de zT . Un des avantages de l'utilisation du zT , est qu'il dépend des propriétés physiques intrinsèques, ce qui ne fait pas intervenir de modèle. Cependant, afin de démontrer la dépendance entre les différents propriétés, il faut faire appel à des modèles qui simplifient les expressions de ces propriétés. Comme nous l'avons vu précédemment, la figure de mérite s'exprime :

$$zT = \frac{\alpha^2 \sigma T}{\kappa}, \quad (1.32)$$

avec le coefficient Seebeck α , la conductivité électrique σ et la conductivité thermique κ . Dans un solide, il y a deux contributions à la conductivité thermique, une du réseau par le biais des phonons κ_L et une autre directement par les électrons κ_e :

$$\kappa = \kappa_L + \kappa_e \quad (1.33)$$

La contribution des électrons à la conductivité thermique, κ_e , peut être liée à la conductivité électrique σ . En effet, Wiedemann et Franz ont démontré [45], que dans un métal, avec l'approximation du gaz d'électrons où l'on considère uniquement des mécanismes de diffusion des électrons par des impuretés, la conductivité thermique électronique κ_e peut s'écrire :

$$\kappa_e = L\sigma T, \quad (1.34)$$

où L est le facteur de Lorenz qui vaut : $2.4 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$. Nous voyons ici le premier problème d'interdépendance des propriétés qui rend difficile l'optimisation du zT . En effet, plus la conductivité électrique σ d'un matériau est bonne, plus la contribution électronique κ_e à la conductivité thermique κ est élevée. Or pour avoir un bon rendement thermoélectrique il faut une grande conductivité électrique et une faible conductivité thermique. C'est le premier problème lié à l'optimisation des matériaux thermoélectriques. Il est bon de noter que nous ne connaissons pas de moyen de découpler la contribution à la conductivité thermique des électrons de celle des phonons. Expérimentalement, ce qui est mesuré est une conductivité thermique totale. Après mesure de la conductivité thermique totale, la contribution des phonons est déduite de la mesure de la conductivité électrique en combinaison avec la loi Wiedemann-Franz. Nous pensons qu'il est nécessaire d'insister sur ce point car, c'est un problème intrinsèque à l'étude des phénomènes de transport de chaleur dans les solides. Il est impossible d'obtenir une mesure directe de la contribution des phonons.

Nous passons maintenant au second problème lié à l'optimisation des matériaux thermoélectriques, celui ci est lié à la concentration de porteur. Le lien entre la concentration de porteur n et le coefficient Seebeck S peut être compris grâce à des modèles de transport électronique. Pour des métaux ou des semi-conducteurs dégénérés, dans l'approximation des bandes paraboliques et d'une diffusion qui ne dépend pas de l'énergie [46, 47], le coefficient Seebeck peut s'écrire :

$$\alpha = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (1.35)$$

où m^* est la masse effective des porteurs de charge, k_B la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, e la charge élémentaire et T la température. Pour comprendre le problème attaché à cette relation, il faut exprimer la conductivité électrique en fonction de la concentration en porteur de charge :

$$\sigma = ne\mu, \quad (1.36)$$

avec μ la mobilité électronique. Grâce aux équations (1.35) et (1.36) nous pouvons voir que si l'on augmente le nombre de porteur de charge n , cela est bénéfique pour la conductivité électrique mais cela diminue aussi le coefficient Seebeck, il y a donc un régime optimum. C'est le second problème lié à l'optimisation des matériaux thermoélectriques.

Nous allons voir à présent le troisième problème lié à l'optimisation des matériaux thermoélectriques. Ce dernier problème est lié à la masse effective des porteurs de charge. L'équation (1.35) nous dit qu'une plus grande masse effective donne lieu à un meilleur coefficient Seebeck, cependant, cela implique aussi que les porteurs de charge sont plus lourds et se déplacent avec des vitesses réduites, c'est-à-dire des mobilités plus petites. Or, la conductivité électrique est directement proportionnelle à la mobilité.

Il y a trois problèmes liés à l'optimisation du zT lié à une interdépendance des propriétés physiques mises en jeu. Premièrement, il y a la dépendance entre la conductivité électrique et la contribution des électrons à la conductivité thermique. Deuxièmement, la dépendance inverse du coefficient Seebeck et de la conductivité électrique par rapport à la concentration de porteurs de charge. Et enfin la dépendance inverse entre la masse effective et la mobilité. Ces trois problèmes laissent peu de champ d'action quant à une optimisation. La seule propriété physique qui ne montre pas de dépendance directe à d'autres propriétés est la contribution du réseau à la conductivité thermique κ_L . Le plus simple pour optimiser le zT est donc de réduire la conductivité thermique de phonon, car cela est sensé ne pas influencer les propriétés électroniques. Ce qui pose néanmoins un autre problème, celui d'arriver à modifier les matériaux en jouant uniquement sur la conductivité thermique de phonon. Le travail présenté dans ce document est uniquement centré sur la conductivité thermique de phonon et sa réduction. Les propriétés électroniques ne sont pas prises en compte, en dehors des calculs de structure électronique nécessaires au calcul les phonons.

1.3.1.2 Les matériaux les plus adaptés pour la thermoélectricité

Comme nous l'avons vu précédemment, la figure de mérite d'un matériau est très influencée par sa structure électronique. De ce point de vue, il existe trois types de matériaux, les métaux, les semi-conducteurs ainsi que les isolants. Ce qui revient à classer les matériaux en fonction uniquement de l'ouverture du gap électronique. Les métaux n'ont pas de gap, les semi-conducteurs ont des petits gaps tandis que les isolants ont des grands gaps. Le tableau 1.1 montre les ordres de grandeur typiques des propriétés électroniques dont dépend le rendement thermoélectrique ; à titre de comparaison les conductivités thermiques sont les mêmes pour les trois types de matériaux. Pour des applications thermoélectriques, les métaux ont des coefficients Seebeck trop faibles, les isolants ont des conductivités électriques trop faibles, limitant leur zT . Les matériaux les plus aptes pour la thermoélectricité sont des semi-conducteurs ; ils sont dans un régime intermédiaire. Ceci est illustré par la figure 1.6. À faible concentration de porteurs de charge, nous sommes dans le régime des isolants, à haute concentration, nous sommes dans le régime métallique et dans le régime intermédiaire nous avons les semi-conducteurs. Toutes les propriétés qui déterminent zT y sont tracées, le coefficient Seebeck α , la conductivité électrique σ , la conductivité thermique κ ainsi que le facteur de puissance, c'est-à-dire le produit $\alpha^2\sigma$. La courbe verte représente zT . Nous voyons très clairement que la densité de porteurs de charge susceptible de maximiser le zT se situe aux alentours de 10^{19} et 10^{20} cm^{-3} .

Propriétés	Métaux	Semi-conducteurs	Isolants
$S(\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1})$	~ 5	~ 200	$\sim 10^3$
$\sigma(\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$	$\sim 10^6$	$\sim 10^3$	$\sim 10^{-12}$
$Z(\text{K}^{-1})$	$\sim 3\cdot 10^{-6}$	$\sim 2\cdot 10^{-3}$	$\sim 5\cdot 10^{-17}$

TABLEAU 1.1 – Propriétés électroniques des métaux, semi-conducteurs et isolants à 300 K [48]

1.3.1.3 Verre de phonon et cristal d'électron

Slack et Mahan ont cherché à décrire les caractéristiques nécessaires pour obtenir un bon matériau thermoélectrique. Ils postulent que le matériaux doit posséder un gap semi-conducteur étroit (0.25 eV à 300 K) avec des porteurs de charge possédant une très haute mobilité [50, 51]. Dans les semi-conducteurs, le coefficient Seebeck et la conductivité électrique dépendent fortement des taux de dopage des matériaux ainsi que de la composition chimique. Ces paramètres doivent donc être optimisés pour obtenir de meilleurs performances. De plus, la conductivité thermique du matériaux doit être la plus faible possible pour augmenter le zT et maintenir le gradient de température. Fréquemment, des substitutions chimiques permettent de modifier les matériaux et de réduire leur conductivité thermique de réseau. À la vue de tout ces arguments, Slack a proposé que les meilleurs matériaux thermoélectriques devraient posséder des propriétés de type cristal d'électron et verre de phonon. Un matériau avec les propriétés électriques d'un matériau cristallin et les propriétés thermiques des matériaux amorphes. Les matériaux thermoélectriques récents aspirent à atteindre cette propriété.

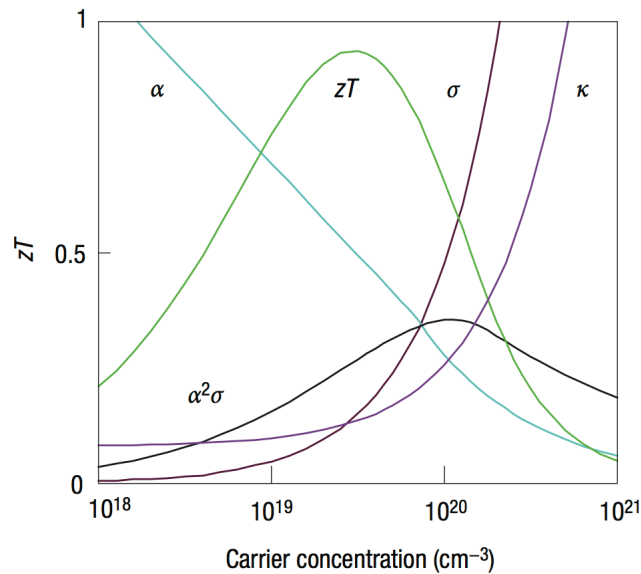


FIGURE 1.6 – Évolution de la figure de mérite zT et des différentes propriétés électriques et thermiques en fonction de la concentration en porteurs de charge [49].

1.3.2 Les matériaux thermoélectriques actuels

Historiquement, le développement des matériaux thermoélectriques a commencé avec de semi-conducteurs simples tel que SiGe, InSb ou encore PbTe [48, 52] pour aboutir plus récemment à des matériaux plus complexes tels que les skutterudites [53–55], les clathrates [56–58], les chalcogenides [59], les cobaltites [60], les alliages half-Heusler [61], etc. Il existe aussi d'autres types de thermoélectriques cette fois-ci à plus basse dimensionnalité, il y a les puits quantiques [62, 63], les nanofils [64, 65] ou encore les jonctions moléculaires [66]. La figure 1.7 montre quelques zT pour différents types de matériaux thermoélectriques semi-conducteurs. Dans cette partie nous allons discuter très brièvement des différentes approches adoptées pour optimiser les matériaux thermoélectriques. Pour plus de détail, de très bons articles de revue sont disponibles [67–69].

Plusieurs approches différentes ont été adoptées pour créer et optimiser des matériaux thermoélectriques. Avant de commencer la discussion, il est bon de noter que tous les matériaux imaginables sont potentiellement thermoélectriques, sous réserve d'une asymétrie en nombre de porteurs entre les électrons et les trous. De ce fait, il existe une pléthore de matériaux disponibles et qui sont de potentiels candidats à des applications thermoélectriques. Bien évidemment, chaque matériau ne possède pas de bonnes propriétés thermoélectriques. L'étape préliminaire consiste donc à identifier des matériaux « bruts » possédant d'emblée un bon zT intrinsèque. Ensuite, une fois le matériau sélectionné, plusieurs stratégies d'optimisation peuvent être utilisées. Dans cette partie, nous allons lister brièvement les approches principales les plus utilisés pour l'optimisation des propriétés thermoélectriques. Le tableau 1.2 regroupe les approches classiques ainsi que leurs effets sur les propriétés thermoélectriques.

Les premières approches ont permis de mettre au point les matériaux les plus utilisés industriellement de nos jours. Elles reposent majoritairement sur l'utilisation d'alliages binaires covalents. Comme nous l'avons vu précédemment, afin d'obtenir le meilleur rendement de conver-

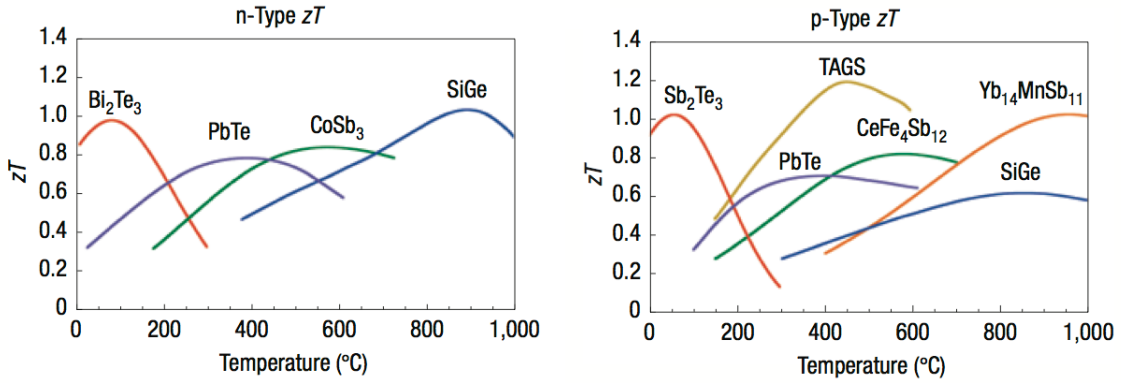


FIGURE 1.7 – Figure de mérite zT en fonction de la température pour différents matériaux half-Heusler. La figure de gauche présente les semi-conducteurs de type n et la figure de droite les semi-conducteurs de type p [49].

Méthode	Effet	Composés
Porteurs de charge (semi-conducteur) [48, 52] $n \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	Maximise le facteur de puissance	PbTe , ZnSb , Bi_2Te_3
Structure de bande multivaluée [70, 71]	Augmentation des masses effectives	PbTe , Bi_2Te_3
Masse atomique moyenne élevée [72, 73]	Diminue la conductivité thermique. Augmente la mobilité.	PbTe , Bi_2Te_3
Désordre structural [74]	Diminue la conductivité thermique.	$\text{Pb}(\text{Te},\text{Se})$, $(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_3$
Atome résonateur [53–55]	Diminue la conductivité thermique. Centres de diffusion pour les phonons.	Skutterudites, Clathrates
Défauts ponctuels : lacunes, interstitiels, solutions solides [8, 75–78].	Diminue la conductivité thermique. Augmente les fluctuations de masses. Diffusion des phonons.	Zn_4Sn_3 , Half-Heusler
Électrons fortement corrélés [79]	Augmentation du coefficient Seebeck	CePd_3
Basse dimensionalité [80, 81]	Améliore les propriétés de transport électrique.	Super-réseaux puits quantiques.
Joint de grain [82]	Diminue la conductivité thermique. Réduit le libre parcours moyen des phonons.	Système nano-grain

TABEAU 1.2 – Approches pour l’optimisation du facteur de mérite (d’après [67]).

sion thermoélectrique, il est nécessaire d'avoir une concentration de porteurs de charge faible avec une haute mobilité ainsi que des phonons très anharmoniques. Ces paramètres sont assez bien satisfaits dans le cas d'alliages à base d'éléments lourds tels que Hg, Tl, Pb ou Bi en association avec S, Se ou Te. Les plus utilisés sont Bi_2Te_3 , PbTe , CoSb_3 , SiGe , etc. Certains facteurs de mérite zT de ces matériaux sont reportés sur la figure 1.7. La plupart du temps, ces semi-conducteurs sont dopés soit n soit p afin d'améliorer les propriétés de transport électrique.

Les approches plus récentes sont centrées sur des matériaux avec des structures cristallines plus complexes. Ces approches mettent en jeu des processus physiques plus particuliers. Par exemple, dans le cas des skutterudites, la structure cristalline comprend de grandes cages atomiques dans lesquelles il est possible d'insérer des hétéro-atomes. Ces atomes souvent lourds, qualifiés dans la littérature de « *rattling atoms* » (grelots) jouent le rôle de résonateurs pour diffuser les phonons. Ces atomes ont de grandes oscillations autour de leurs positions d'équilibre. La figure 1.8 montre un exemple de structure cristalline de skutterudite. Les atomes rouges sur la figure sont les « *rattling atoms* ». Une autre approche similaire à celle des « *rattling atoms* »

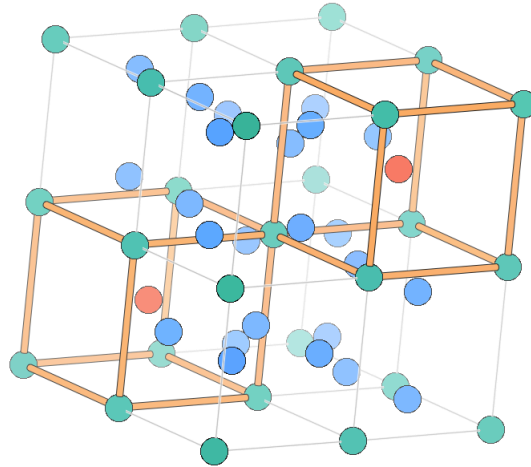


FIGURE 1.8 – Structure cristalline du skutterudite CoSb_3 [55]. Les atomes verts figurent les atomes de cobalt et les atomes bleus ceux d'antimoine. Les atomes rouges représentent quant à eux l'insertion de « *rattling atoms* ».

consiste à utiliser des défauts ponctuels présents initialement dans la structure. Par exemple, la présence d'un réseau de lacunes au sein de la structure cristalline peut influencer de manière significative le transport des phonons. C'est le cas des alliages à l'étude dans cette thèse, les half-Heusler.

1.4 Conclusions

Dans ce chapitre introductif, nous avons décrit les principaux effets thermoélectriques, l'effet Seebeck liant directement le gradient de température au gradient de potentiel, l'effet Peltier liant courant de chaleur et courant électrique ainsi que l'effet Thomson, manifestation continue de l'effet Seebeck. Nous avons vu aussi que tous les coefficients qui émergent de ces effets sont liés les uns aux autres grâce aux relations de Kelvin. Ensuite le zT a été mis en évidence

en effectuant le bilan énergétique d'une machine thermique. L'optimisation intrinsèque des matériaux thermoélectriques peut se réduire uniquement à l'optimisation du zT . De plus, c'est un paramètre sans dimension qui fait intervenir directement les propriétés physiques et qui n'est pas dépendant d'un modèle spécifique. Les problèmes liés aux interdépendances entre les différentes propriétés physiques impliquées dans le zT ont été mis en évidence. Nous avons vu que le plus simple pour optimiser le zT est de jouer sur la conductivité thermique de phonon, seule propriété qui ne dépend pas directement des autres. Il a été montré que la grande majorité des recherches actuelles sur les matériaux thermoélectriques sont basées sur des semi-conducteurs avec des structures cristallines complexes, tel que les half-Heusler.

Chapitre 2

Les matériaux half-Heusler

Sommaire

2.1	Introduction	23
2.2	Études expérimentales sur les half-Heusler	26
2.2.1	Structure cristalline	26
2.2.2	half-Heusler parfaits	27
2.2.3	Optimisation des propriétés thermoélectriques	30
2.2.3.1	Dopage semi-conducteur	30
2.2.3.2	Dopage phononique	30
2.2.3.3	Introduction de nanostructures	33
2.3	Études théoriques sur les HH	37
2.4	Conclusions	38

2.1 Introduction

Un grand nombre de composés cristallisent avec la structure dite Heusler. Ils présentent des propriétés variées et sont adaptés à toutes sortes d'applications potentielles. Le premier composé « Heusler » a été découvert en 1903 par Fritz Heusler [83] lequel a mis en évidence le caractère ferromagnétique d'un alliage sans constituants magnétique Cu_2MnAl [84]. Ce sont des alliages ternaires semi-conducteurs ou métalliques. Lorsqu'ils sont de stœchiométrie 2:1:1, ils sont communément appelés « alliages full-Heusler » et « half-Heusler » lorsqu'ils sont de stœchiométrie 1:1:1. Plus de 1 500 composés full ou half-Heusler ont été découverts. D'une composition à l'autre les matériaux Heusler présentent des spectres d'application très variés. Parmi lesquels nous pouvons citer, la supraconductivité [85, 86], les isolants topologiques [87, 88], les propriétés magnétiques [89] tel que la magnéto-optique, magnétocalorique et magnétoélectrique et bien évidemment la thermoélectricité [90]. Le tableau périodique des éléments sur la figure 2.1 montre les différentes compositions possibles des half-Heusler. Les propriétés de certains half-Heusler peuvent être déduites de leur nombre d'électrons de valence [91]. Les structures half-Heusler ont suscité un grand intérêt en tant que candidats pour de futurs matériaux thermoélectriques grâce à leur température optimale de fonctionnement, de l'ordre de 700 K. C'est typiquement l'ordre de grandeur de la température des sources de chaleur dans les systèmes aérospatiaux. Certains composés half-Heusler possèdent de bonnes propriétés thermoélectriques

intrinsèques, mais insuffisantes pour des applications pratiques. Plusieurs approches ont été utilisées pour améliorer les propriétés thermoélectriques des half-Heusler. Dans ce chapitre, nous allons brièvement décrire les matériaux half-Heusler utilisés pour la thermoélectricité. Le problème fondamental des half-Heusler sera abordé, ainsi que les différentes méthodes expérimentales utilisées pour essayer d'y palier. Nous ferons aussi une étude des dispersions des valeurs expérimentales, reflet d'une synthèse très délicate. Nous terminerons par les études théoriques disponibles sur ces matériaux.



FIGURE 2.1 – Tableau périodique des éléments formant des phases Heusler X_2YZ . Le premier site atomique X doit avoir des éléments correspondant aux éléments rouges dans le tableau périodique. Les sites Y correspondant aux éléments bleus et les site Z, les éléments verts.

2.2 Études expérimentales sur les half-Heusler

Les matériaux thermoélectriques half-Heusler qui nous intéressent sont des composés intermétalliques de formule $MNiSn$ ou encore $MCoSb$ avec $M=Ti, Zr$ ou Hf . Des calculs de structures de bandes ont permis de montrer que les systèmes half-Heusler avec 18 électrons de valence sont des semi-conducteurs à gap étroit [91]. Cette propriété confère aux électrons une grande masse effective ainsi qu'une augmentation du coefficient Seebeck. Ceci permet aux composés parfaits half-Heusler d'avoir de bonnes propriétés thermoélectriques, en particulier un coefficient Seebeck intéressant. Cependant, leur conductivité thermique est un facteur limitant. C'est le problème majeur des composés half-Heusler pour la thermoélectricité. En effet, celle-ci est de l'ordre de grandeur de $10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 300 K [4, 7, 92] et limite considérablement l'efficacité thermoélectrique. L'objectif étant d'améliorer le rendement de conversion thermoélectrique, il est donc logique de se focaliser sur la conductivité thermique. Le but principal ici est donc de diminuer la conductivité thermique des matériaux half-Heusler tout en essayant de garder intactes les propriétés électriques ou de les améliorer. La chaleur étant portée majoritairement par les phonons, le problème peut se rapporter à la diffusion du maximum possible de phonons. L'objectif étant d'atteindre les propriétés thermiques des matériaux amorphes ou très fortement désordonnés qui possèdent de très faibles conductivités thermiques. Cette faible conductivité est expliquée par une marche aléatoire des phonons dans le matériau. Leur libre parcours moyen est quasiment réduit à la distance inter-atomique. Par exemple, les meilleures conductivités thermiques sont observées dans les matériaux monocristallins alors que les faibles conductivités thermiques sont observées dans les matériaux polycristallins ou amorphes. Afin de comprendre comment on peut diminuer la conductivité thermique de réseau, il est nécessaire d'identifier tous les mécanismes susceptibles de diffuser les phonons. Les phonons sont des quasi-particules définies par le réseau cristallin. Ils peuvent être vus comme les modes propres de vibration du cristal. Étant fortement dépendants de la structure cristalline, la moindre modification de ce réseau peut modifier significativement le comportement des phonons. Plus précisément, en dehors de l'anharmonicité intrinsèque des potentiels interatomiques, toute brisure de la symétrie cristalline (notamment les symétries de translation) induit une diffusion des phonons près de cette brisure de symétrie locale. Tout type de défaut cristallin peut donc par principe diffuser les phonons et ainsi réduire la conductivité thermique. Dans un premier temps nous allons introduire la structure cristalline des composés half-Heusler pour ensuite décrire rapidement les procédés de synthèse utilisés pour les élaborer. Nous allons ensuite étudier les différentes voies utilisées pour augmenter les rendements thermoélectriques, notamment le dopage semi-conducteur, le dopage isoélectronique ainsi que la nanostructuration.

2.2.1 Structure cristalline

Les half-Heusler cristallisent avec le groupe d'espace $F\bar{4}3m$, dont un prototype est $MgAgAs$. Ce sont des alliages ternaires avec pour formule générale XYZ où les atomes X et Y sont généralement des métaux de transition et l'atome Z est un métal ou un métalloïde. Cette structure peut être vue comme quatre réseaux cubiques face-centrés s'interpénétrant dont un des quatre sous-réseaux est constitué de lacunes. Le sous-réseau de lacunes est une des particularités des structures half-Heusler. La structure half-Heusler est ainsi formée d'un réseau de type ZnS blende (atomes X et Z) ainsi que d'un réseau de type $NaCl$ (atomes X et Y), les deux

étant imbriqués. Les atomes les plus électropositifs (atomes Y) occupent les sites octaédriques tandis que les métaux de transition (atomes X et Y) se placent en sites tétraédriques. Les composés half-Heusler peuvent être sujets à plusieurs types de désordre structuraux parmi lesquels nous comptons, les désordres de types CsCl, BiF₃, full-Heusler, CaF₂ et de type W [93]. Des discussions plus précises sur les structures half-Heusler et leurs particularités peuvent être trouvés dans l'article de Graf *et al.* [93]. Pour une structure half-Heusler constituée des atomes NiXSn, les atomes de nickel prennent les positions de Wickoff 4c, les atomes d'étain les positions 4a et les atomes X (Ti, Zr, Hf) les positions 4b. La structure cristalline de ces composés est représenté figure 2.2. Nous présenterons dans le chapitre 4 une étude plus détaillée de la structure cristalline des half-Heusler, notamment nous verrons qu'il existe différentes phases inéquivalentes.

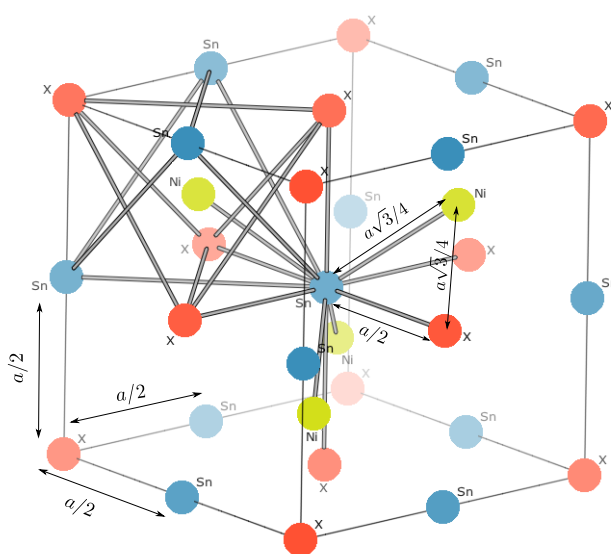


FIGURE 2.2 – Structure cristalline de la phase half-Heusler NiXSn. Les atomes bleus représentent l'étain, les atomes jaunes le nickel et les atomes rouge les éléments $X = \text{Ti, Zr ou Hf}$.

2.2.2 half-Heusler parfaits

Procédés de synthèse

Les méthodes de synthèse des composés half-Heusler sont diverses et variées. La méthode la plus utilisée restant le SPS [94], pour « Spark Plasma Sintering » ou littéralement « frittage plasma par étincelage ». Cette méthode consiste à faire passer un courant continu pulsé très intense à travers une poudre contenant les éléments en question, afin d'utiliser la dissipation thermique due à l'effet Joule pour chauffer très rapidement la poudre. Dans la pratique, des poudres ou éventuellement des nano-poudres sont enfermées dans un container de forme cylindrique, généralement en graphite. Deux pistons permettent d'appliquer simultanément une forte pression. Cette méthode permet de fritter très rapidement les matériaux sans pour autant faire grossir significativement la taille de grain. On peut ainsi conserver une microstructure

ou une nanostructure souhaitée après le frittage. Le terme plasma dans la dénomination de la méthode provient du fait que l'on suppose qu'il se forme un plasma à la surface des grains pendant le frittage. Cette interprétation est toutefois controversée.

Dispersion des mesures expérimentales

Nous allons maintenant discuter des mesures expérimentales disponibles pour les half-Heusler. Le tableau 2.1 regroupe des mesures et calculs théoriques de conductivité thermique pour les trois half-Heusler NiTiSn, NiZrSn et NiHfSn. Nous remarquons très rapidement la grande dispersion des valeurs obtenues pour les trois composés, du point de vue théorique comme du point de vue expérimental. Pour la partie théorie, la seconde colonne du tableau présente la méthode utilisée. Dans le cas expérimental, les méthodes de synthèse sont précisées avec entre parenthèses les moyens de caractérisation utilisés. Il est possible que les différences entre les différentes mesures expérimentales soient liées en partie à des défauts dans la synthèse. Elles peuvent venir également des diverses microstructures présentes dans le matériau. C'est ce qui est observé quand la microstructure des échantillons est caractérisée [95] mais ce n'est pas toujours le cas. Il est clair que la même méthode de synthèse peut aussi mener à des grandes différences dans les mesures. Par exemple, pour NiZrSn, Uher *et al.* [4] rapportent une valeur de $17.2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ tandis que Kawaharada *et al.* [96] rapportent $9.5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Les deux références utilisent pourtant la même méthode de fusion par arc, cependant pour la première référence il y a un recuit d'une semaine alors que pour la seconde référence il n'est que de 50 h. Lorsque le groupe de Uher à recuit ses échantillons uniquement pendant 2 jours, ils obtiennent une valeur de $8.6 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, ce qui est plus proche de la valeur obtenu par le groupe de Kawaharada. Dans les deux cas les échantillons sont supposés être monophasés, cependant ceci est dépendant de la méthode de caractérisation et de l'échelle d'observation. Par exemple, la diffraction des rayons X utilisée ne permet pas de détecter les phases mineures. La mesure ne semble donc pas concluante. À la vue de cette grande dispersion des valeurs expérimentales, il est très difficile d'effectuer des comparaisons fiables entre les calculs théoriques et les mesures. Ces grandes différences entre les mesures n'empêchent pas d'agir sur les conductivités thermiques afin de les réduire. Tant que la conductivité thermique d'un échantillon de référence sans traitement est mesurée, il est possible d'apprécier l'effet bénéfique ou négatif du traitement des matériaux.

	$\kappa_L(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	Méthode	
NiTiSn	17.91[97]	LBTE ^{théorie}	
	16.8[97]	ML ^{théorie}	
	10.7[98]	AGL ^{théorie}	
	7.6[99]	LBTE ^{théorie}	
	6[100, 101]	AM(XRD/EDX/SEM)	
	7.4[14, 95]	AM(XRD/SEM)	
	9.3[7]*	AM(XRD)	
	NiZrSn	19.6[97]	LBTE ^{théorie}
		17.5[97]	ML ^{théorie}
		10.22[98]	AGL ^{théorie}
17.2[4]		AM(XRD)	
10.1[100, 101]		AM/SPS(XRD/EDX/SEM)	
9.5[96]		AM(XRD/EDX)	
8.8[7]*		AM(XRD)	
3.83[102]		LM/SPS(XRD/SEM)	
5.38[102]		LM/MS/SPS(XRD/SEM)	
11.5[92]*		SSR/SPS(XRD/EMP)	
NiHfSn	19.5[97]	ML ^{théorie}	
	12.97[98]	AGL ^{théorie}	
	12.5[4]	AM(XRD)	
	6.7[7]*	AM(XRD)	
	3.89[102]	LM/SPS(XRD/SEM)	
	4.80[102]	LM/MS/SPS(XRD/SEM)	

TABLEAU 2.1 – Conductivités thermiques de réseau. Pour les valeurs expérimentales repérées par une astérisque (*) la conductivité thermique totale est reportée. Pour les valeurs théoriques, la méthode de calcul est indiquée. La méthode de synthèse des matériaux est indiquée pour les valeurs expérimentales. Les échantillons sont sensés être monophasés ou uniformes à l'échelle de la méthode de caractérisation qui est employée par les auteurs.

LBTE : Linearized Boltzmann Transport Equation

ML : Machine Learning

AGL : Automatic Gibbs Library

AM : Arc Melting

LM : Levitation Melting

MS : Melt-Spinning

SPS : Spark Plasma Sintering

SSR : Solid State Reaction

XRD : X-Ray Diffraction

EDX : Energy Dispersive X-Ray spectrometry

EMP : Electron Microprobe

SEM : Scanning Electron Microscopy

2.2.3 Optimisation des propriétés thermoélectriques

Une des premières stratégies pour améliorer les rendements de conversion thermoélectriques est de doper le matériaux pour modifier la concentration des porteurs de charge. On agit ainsi majoritairement sur les propriétés électriques. En revanche, des substitutions iso-électroniques permettent de les préserver au mieux. Les fluctuations de masse ainsi que les fluctuations des constantes de force introduite dans le réseau cristallin par les dopants créent des centres de diffusion pour les phonons et peuvent ainsi réduire la conductivité thermique. La troisième stratégie pour optimiser le rendement thermoélectrique par réduction de la conductivité thermique est la nanostructuration. Dans ce cas il s'agit d'introduire des défauts de taille nanométrique au sein de la matrice. Ainsi, aux fluctuations de masse et de constante de forces, on ajoute des interfaces qui participent à la diffusion des phonons. L'introduction de défauts à différentes échelles permet notamment de diffuser les phonons sur une plus grande plage de longueur d'onde. Nous allons présenter très brièvement ces trois stratégies.

2.2.3.1 Dopage semi-conducteur

Une augmentation du nombre de porteurs de charge par dopage permet de maximiser la conductivité électrique. Cependant, avec ce processus, le coefficient Seebeck diminue et tend à compenser l'effet du dopage, (*cf* chapitre 1). Il a été montré que la valeur du facteur de puissance, le produit entre le coefficient Seebeck et la conductivité électrique, prend une valeur maximale pour des concentrations de porteurs de charge de l'ordre de 10^{19} et 10^{21} porteurs par cm^{-3} [49]. Ceci montre que les semi-conducteurs fortement dopés présentent les meilleures propriétés thermoélectriques. Dans les matériaux half-Heusler étudiés de type $M\text{NiSn}$ et $M\text{CoSb}$, le dopage semi-conducteur est fait sur les sites de l'étain ou de l'antimoine. Par exemple, pour la structure NiTiSn , un dopage entre 1 % et 5 % de Sb sur les sites de Sn donne les meilleurs conductivités électriques [6], (jusqu'à 50 fois la conductivité électrique du matériau parfait à 300 K). De plus ce dopage permet aussi de diminuer la conductivité thermique [103] (jusqu'à 40 % à 300K). La figure 2.3 montre des mesures des propriétés électriques et thermiques pour le composé $\text{ZrCoSb}_{1-x}\text{Sn}_x$ tirées de la référence [103]. Nous voyons très clairement l'effet bénéfique d'un dopage semi-conducteur sur zT . À 600 K, un facteur 10 est observé dans l'augmentation de zT pour des concentrations de dopants de 0.1 et 0.15. Ceci est majoritairement dû à l'augmentation du facteur de puissance S^2/ρ , notamment par l'augmentation de la conductivité électrique. Dans le cas présent, une diminution significative de la conductivité thermique est aussi observée, ce qui participe d'autant plus à l'augmentation de zT . Cet exemple illustre bien le double effet bénéfique du dopage. Cependant, ce n'est pas toujours le cas [104].

2.2.3.2 Dopage phononique

Pour améliorer les propriétés thermiques on peut chercher à perturber la propagation des phonons sans modifier les propriétés électriques. Un dopage isoélectronique peut permettre de découpler les effets électroniques et les effets sur les phonons. Dans notre cas il sera question de substitutions isoélectroniques sur les sites atomiques M ($M\text{NiSn}$). En effet, dans l'optique de conserver les propriétés électriques précédemment modifiées avec un dopage semi-conducteur, il est préférable d'utiliser des substitutions isoélectroniques, sensées ne modifier que très légèrement la structure électronique. Dans cette thèse nous nous consacrons uniquement aux effet des

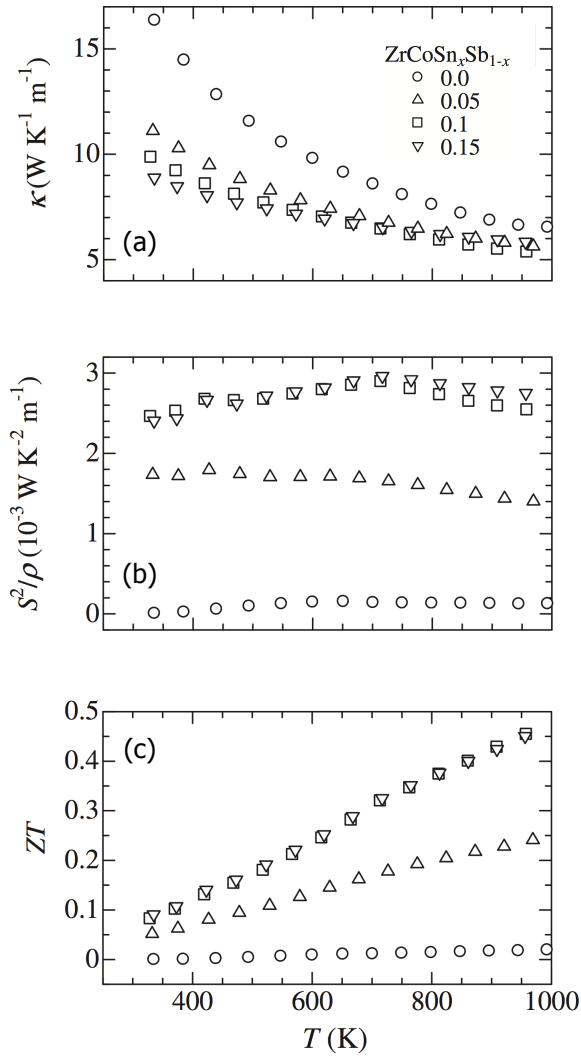


FIGURE 2.3 – Dépendance en température des propriétés thermoélectriques du composé $\text{ZrCoSn}_x\text{Sb}_{1-x}$ pour différentes concentrations x . (a) Conductivité thermique; (b) facteur de puissance; (c) Figure de mérite. Ces figures sont tiré de la référence [103].

substitutions isoélectroniques. Beaucoup d'expériences [8, 12, 92] ont été conduites pour étudier l'influence de différents types de dopants à différentes concentrations. Ces études ont montré une nette amélioration des rendements thermoélectriques notamment grâce à une diminution de la conductivité thermique. La composante principale de cette réduction est la variation de masse induite par les atomes en substitution. Dans les chapitres 5 et 6 de ce manuscrit nous verrons en détail la contribution de cet effet dans le cadre des half-Heusler NiTiSn , NiZrSn et NiHfSn . Le tableau 2.2 regroupe quelques exemples de l'effet des substitutions isoélectroniques sur la conductivité thermique, ainsi que sur zT quand les mesures sont disponibles. Les parenthèses indiquent le composé de référence. Prenons l'exemple d'un dopage au palladium sur les sites de nickel dans le composé NiZrSn . Pour $\text{Ni}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}\text{ZrSn}$ on observe une réduction de la conductivité thermique de 50 % par rapport au composé NiZrSn . Dans tout les cas reportés

dans ce tableau, une diminution de la conductivité thermique est toujours observée. Cependant, l'effet sur zT n'est pas forcément bénéfique dans toutes les situations. En effet, le groupe de Uher [92] rapporte une diminution de 25 % de la conductivité thermique en ayant substitué 50 % des atomes de nickel par des atomes de palladium dans la structure $\text{ZrNiSn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$. Ils observent cependant une réduction de zT de 57 %. De même que pour le cas du dopage semi-conducteur vu précédemment, il est très difficile de jouer uniquement sur une seule propriété en raison de l'interdépendance de toutes les propriétés physiques. Il est bon de noter que ce tableau regroupe des mesures de conductivité thermique totale et non uniquement la contribution des phonons. Nous pouvons être dans des situations du type : le dopage réduit la conductivité thermique de phonon, par contre il augmente la conductivité électrique ce qui induit aussi une augmentation de la conductivité thermique totale. Pour ce qui est des substitutions sur les site de titane, zirconium ou hafnium, on observe systématiquement une augmentation de zT .

Composition	Variations de zT	Variations de conductivité thermique	Température
$\text{ZrNi}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}\text{Sn}$	~	-50 % (NiZrSn)	800K [92]
$\text{ZrNi}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}\text{Sn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$	↘	-21 % ($\text{ZrNiSn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$)	800K [92]
$\text{ZrNi}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}\text{Sn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$	↘	-25 % ($\text{ZrNiSn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$)	800K [92]
$\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Ni}_{0.8}\text{Pd}_{0.2}\text{Sn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$	↗	-28 % ($\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{NiSn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$)	800K [92]
$\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}\text{Sn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$	↘	-50 % ($\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{NiSn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$)	800K [92]
$\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{NiSn}$	↗	-50 % (NiZrSn)	300K [7]
$\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{NiSn}$	↗	-47 % (TiNiSn)	300K [7]
$\text{Ti}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{NiSn}$	↗	-61 % (TiNiSn)	300K [7]
$\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{NiSn}^*$	↗	-22 % (NiZrSn)	300K [4]
$\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{NiSn}^{**}$	↗	-50 % (NiZrSn)	300K [4]
$\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{NiSn}^{***}$	↗	-69 % (NiZrSn)	300K [4]
$\text{Hf}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{NiSn}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}$	↗	-37 % ($\text{HfNiSn}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}$)	300K [104]
$\text{Hf}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{NiSn}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}$	↗	-49 % ($\text{HfNiSn}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}$)	300K [104]
$\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{NiSn}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}$	↗	-51 % ($\text{HfNiSn}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}$)	300K [104]

TABLEAU 2.2 – Quelques exemples de dopage phononique sur les composés half-Heusler. Les composés entre parenthèses indiquent la composition de référence. Les étoiles spécifient les différents temps de recuit. * : sans recuit, ** : 2 jours, *** : 1 semaine.

Pour terminer cette discussion sur les deux types de dopages, la figure 2.4 regroupe quelques évolutions en température de zT pour différents composés half-Heusler avec différents dopages. Le meilleur zT a été obtenu par le groupe de Sakurada et Sutoh [8, 105] avec une valeur maximale de 1.5 à 700 K. Cette valeur a été obtenue pour le composé $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{Sn}_{0.998}\text{Sb}_{0.002}$. Le composé de référence NiTiSn a été optimisé avec un dopage semi-conducteur sur les sites d'étain avec 0.2 % de substitution par des atomes d'antimoine. Il a aussi été optimisé par un dopage phononique avec 50 % des atomes de titane ayant été substitués par 25 % de zirconium et 25 % de hafnium.

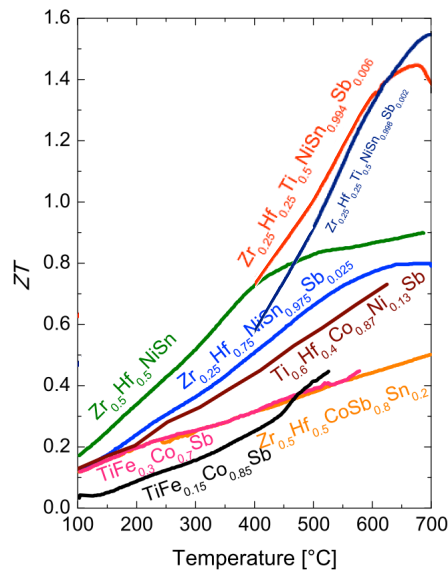


FIGURE 2.4 – Figure de mérite en fonction de la température pour plusieurs composés half-Heusler d’après [106].

2.2.3.3 Introduction de nanostructures

L’idée initiale sous jacente à l’inclusion de nanoparticules est de diminuer la conductivité thermique de réseau en diffusant les phonons aux interfaces matrice/nanoparticule tout en conservant les propriétés électriques intactes ou en les améliorant. L’inclusion de nanoparticules est communément appelée la « nanostructuration ». Identifier et contrôler les propriétés des nanoparticules précisément est très complexe. En effet, une taille de nanoparticules non adaptée, la localisation de ces nanoparticules au sein de la matrice, leur composition et leur concentration peuvent devenir des facteurs limitants. Si ces paramètres ne sont pas bien contrôlés, une détérioration des performances thermoélectriques peut être observée. De façon opposée, si ces facteurs sont bien identifiés, en plus d’une diminution de la conductivité thermique, on peut observer une augmentation du coefficient Seebeck et/ou de la conductivité électrique. Dans la suite de ce chapitre, nous allons brièvement décrire les effets observés expérimentalement avec l’inclusion de nanoparticules. Nous verrons, entre autres, que ces effets ne sont pas monotones et nécessitent une identification précise des paramètres optimaux pour chaque type de nanoparticule. Dans cette partie nous allons exposer quelques voies empruntées par les expérimentateurs pour nanostructurer les matériaux half-Heusler. Dans un premier temps nous allons décrire les deux méthodes utilisées pour la synthèse de ces nanocomposites et nous verrons brièvement quels types de nanoparticule sont utilisés et quels sont les effets supposés sur les propriétés observées.

La nanostructuration des composés peut être catégorisée en terme de microstructure [107] :

- les composés à matrice half-Heusler microscopique avec nanoinclusions,
- les composés à matrice half-Heusler nanoscopique avec nanoinclusions.

La figure 2.5 illustre les deux approches. Ces deux approches peuvent être subdivisée en deux. Les nanostructures peuvent être insérées de façon *ex-situ* ou *in-situ*. L'approche *in-situ* consiste à faire "apparaître" les nanoparticules directement au sein de la matrice, par exemple par nano-précipitation. Les inclusions nanoscopiques se forment directement dans la matrice homogène par nucléation ou croissance [15, 108–113]. L'approche *ex-situ* est basé sur un mélange mécanique des nanoparticules avec la matrice initiale. Par exemple les mélanges peuvent être fait avec la méthode « ball milling » [11, 17, 95, 114, 115] ou encore « melt spinning » [116, 117]. Nous

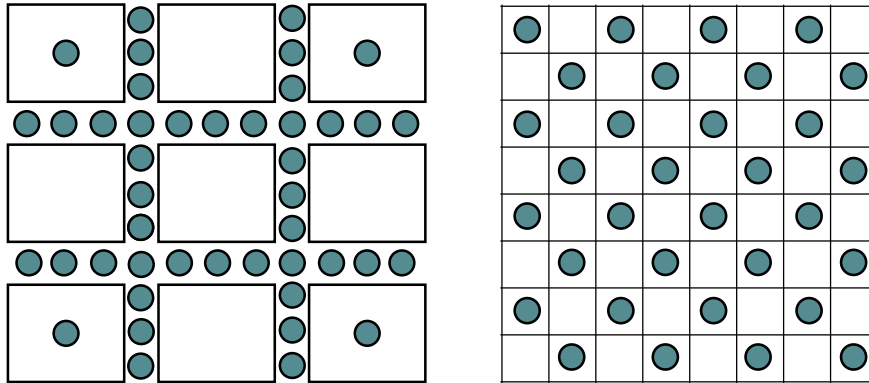


FIGURE 2.5 – À gauche : matrice half-Heusler microscopique avec nano-inclusions, à droite : matrice half-Heusler nanoscopique avec nano-inclusion. Les cercles verts représentent les nano-inclusions et les carrés blanc, la matrice half-Heusler.

allons maintenant faire une liste non exhaustive des différents facteurs à prendre en compte quant il s'agit de nanostructurer. En effet, cette méthode est beaucoup plus délicate à mettre en œuvre que le simple dopage. Certes les effets induits par les dopages peuvent être complexes, mais nous sommes limités à quelques paramètres tel que la concentration ou le type de dopant. L'insertion de nanostructures est susceptible d'induire beaucoup plus de biais que les dopages. Par exemple :

- Taille et distribution des nanoparticules :
 - Les nanoparticules ont tendance à se localiser majoritairement aux joints de grains [9, 118, 119].
 - Les nanoparticules doivent être suffisamment petites pour ne pas diffuser les électrons et aussi mieux diffuser les phonons [9, 118, 120, 121].
 - Les grains doivent être suffisamment gros pour ne pas diffuser les électrons aux joints de grain [121].
 - Les nanoparticules peuvent croître pendant la synthèse [112, 113].
- Effet de la concentration
 - Si la concentration est trop élevée, un réseau métallique peut être formé entre les nanoparticules et ainsi détériorer les propriétés [113].
- Effet de la composition
 - Les nanoparticules doivent être inertes et ne pas réagir avec la matrice [122, 123].

- La composition des nanoparticules peut être utilisée pour améliorer les propriétés électriques.
- Une composition adaptée peut amener à la formation d’interfaces cohérentes entre matrice et nanoparticules [112, 124, 125].
- Le facteur de puissance peut être augmenté par l’effet « energy filtering » [9, 15, 113, 118, 119, 126–128].

Il n’y a aucun doute sur le fait que ces effets agissent directement sur les propriétés thermoélectriques. Et dans le cas où ils sont mal contrôlés, une détérioration des propriétés thermoélectriques peut être observée. De manière similaire au dopage, l’approche qui est faite avec les nanostructures est empirique. Par exemple, différents types de nanostructure sont testés avec différentes concentrations et une tendance générale est déduite. Le tableau 2.3 regroupe quelques expériences de nanostructuration sur des composé half-Heusler. Les diminutions relatives des propriétés thermoélectriques sont montrées : la résistivité électrique ρ , la conductivité thermique κ , le coefficient Seebeck α , le facteur de puissance, produit de la conductivité électrique σ et du coefficient Seebeck au carré α^2 : $\sigma\alpha^2$, ainsi que le facteur de mérite zT . Les différents types de nanostructure et leur pourcentage volumique sont aussi montrés. Les tailles des nanostructures sont aussi montrées quand elles sont disponibles dans les articles. Les valeurs avec un astérisque « * » indiquent que la conductivité thermique de réseau est donnée, et non la conductivité thermique totale. La principale information à retirer de ce tableau est la complexité liée à la nanostructuration. En effet, comme nous pouvons le voir pour les différentes propriétés thermoélectriques, il est très difficile, voir impossible, de ne jouer que sur une propriété spécifique. L’interdépendance des propriétés thermoélectriques est très importante. L’approche initiale de la nanostructuration était centrée sur la réduction de la conductivité thermique. Or, il apparait évident, que les propriétés électriques sont affectées aussi. L’objectif de la nanostructuration s’est recentré sur une amélioration simultanée des propriétés. Comme le montre le tableau, tout les cas sont possibles. Une amélioration simultanée de toutes les propriétés, une amélioration centrée sur une seule ou plusieurs propriétés, la dégradation de toutes les propriétés ou la dégradation conjointe avec une amélioration. Ceci étant dit, il est très difficile de comprendre et prédire l’effet des nanostructures. Les mécanismes mis en jeu sont encore mal compris. Comme précédemment avec les dopages, l’approche adoptée pour la nanostructuration est très empirique.

HH initial	p/n type	Type de nanostructure	Température	%vol	taille des nanostructures	ρ	κ	$ \Delta S $	σS^2	zT	Référence
ZrNiSn	n-type	ZrO ₂	300-900K	6 %	≈ 20nm	+44 %	-35 %	-3 %	-30 %	+15 % [800K]	[120]
ZrNiSn	n-type	ZrO ₂	300-900K	2 %	≈ 20nm	≈	-6 %	-5 %	-30 %	+10 % [800K]	[120]
Hf _{0.3} Zr _{0.7} CoSb _{0.3} Sb _{0.7}	p-type	ZrO ₂	800K	1 %	80-250nm	-5 %	-6 %	≈	+7 %	+7 %	[9]
Hf _{0.3} Zr _{0.7} CoSb _{0.3} Sb _{0.7}	p-type	ZrO ₂	800K	2 %	80-250nm	+15 %	-6 %	+12 %	+20 %	+20 %	[9]
Zr _{0.5} Hf _{0.5} Ni _{0.8} Pd _{0.2} Sn _{0.99} Sb _{0.01}	n-type	ZrO ₂	800K	3 %	20nm	+6 %	-5 %	≈	-2 %	-2 %	[118]
Zr _{0.5} Hf _{0.5} Ni _{0.8} Pd _{0.2} Sn _{0.99} Sb _{0.01}	n-type	ZrO ₂	800K	6 %	20nm	+4 %	-18 %	+6 %	+30 %	+30 %	[118]
Zr _{0.5} Hf _{0.5} Ni _{0.8} Pd _{0.2} Sn _{0.99} Sb _{0.01}	n-type	ZrO ₂	800K	9 %	20nm	+21 %	-30 %	+8 %	+37 %	+37 %	[118]
ZrNiSn	n-type	γ -Al ₂ O ₃	800K	3 %	20nm	+15 %	-10 %		-9 %	+1 %	[129]
ZrNiSn	n-type	γ -Al ₂ O ₃	800K	6 %	20nm	+17 %	-23 %		-45 %	-32 %	[129]
ZrNiSn	n-type	C60	800K	3 %		-45 %	+34 %	-50 %			[123]
Ti _{0.5} Zr _{0.25} Hf _{0.25} Co _{0.95} Ni _{0.05} Sb	n-type	InSb	800K	1 %	≈10-30nm	+9 %	-21 %	+51 %		+160 %	[15]
Ti _{0.5} Zr _{0.25} Hf _{0.25} Co _{0.95} Ni _{0.05} Sb	n-type	InSb	800K	3 %		+2 %	-8 %	+37 %		+90 %	[15]
Ti _{0.5} Zr _{0.25} Hf _{0.25} Co _{0.95} Ni _{0.05} Sb	n-type	InSb	800K	7 %	≈200-300nm	-5 %	+5 %	+25 %		+55 %	[15]
TiCo _{0.85} Fe _{0.15} Sb	p-type	InSb	900K	0.7 %		-63 %	-7 %	+36 %		+370 %	[36]
TiCo _{0.85} Fe _{0.15} Sb	p-type	InSb	900K	1 %		-60 %	-15 %	+31 %		+450 %	[36]
TiCo _{0.85} Fe _{0.15} Sb	p-type	InSb	900K	1.5 %		-66 %	-17 %	+17 %		+370 %	[36]
TiCo _{0.85} Fe _{0.15} Sb	p-type	InSb	900K	3 %		-65 %	-5 %	+7 %		+275 %	[36]
Zr _{0.25} Hf _{0.75} NiSn	n-type	Full-Heusler	775K	6 %		-15 %	≈	-8 %		-4 %	[113]
Zr _{0.25} Hf _{0.75} NiSn	n-type	Full-Heusler	775K	9 %		-33 %	+10 %	-15 %		-8 %	[113]
Zr _{0.25} Hf _{0.75} NiSn	n-type	Full-Heusler	775K	12 %	5-20nm	-50 %	+16 %	-25 %		-14 %	[113]
Zr _{0.25} Hf _{0.75} NiSn	n-type	Full-Heusler	775K	30 %	5-20nm	-83 %	+70 %	-67 %		-71 %	[113]
Zr _{0.25} Hf _{0.75} NiSn	n-type	Full-Heusler	775K	60 %	5-20nm	-93 %	+140 %	-82 %		-88 %	[113]
Zr _{0.25} Hf _{0.75} NiSn	n-type	Full-Heusler	775K	2 %	10nm	-35 %	-36 %*	+20 %			[112]
Zr _{0.25} Hf _{0.75} NiSn	n-type	Full-Heusler	775K	5 %	10nm	-31 %	≈*	-13 %			[112]
Zr _{0.25} Hf _{0.75} NiSn _{0.975} Sb _{0.025}	n-type	Full-Heusler	775K	2 %		-20 %	-8 %*	+6 %			[112]
Zr _{0.25} Hf _{0.75} NiSn _{0.975} Sb _{0.025}	n-type	Full-Heusler	775K	3 %		-21 %	-5 %*	+12 %			[112]
Zr _{0.25} Hf _{0.75} NiSn _{0.975} Sb _{0.025}	n-type	Full-Heusler	775K	4 %		-31 %	-12 %*	+15 %			[112]
Zr _{0.25} Hf _{0.75} NiSn _{0.975} Sb _{0.025}	n-type	Full-Heusler	775K	6 %		-24 %	-3 %*	+24 %			[112]
Zr _{0.25} Hf _{0.75} NiSn _{0.975} Sb _{0.025}	n-type	Full-Heusler	775K	10 %		-4 %	+16 %*	+20 %			[112]

TABLEAU 2.3 – Effet des nanostructures sur les propriétés thermoélectriques.

2.3 Études théoriques sur les HH

Nous allons maintenant expliquer brièvement les travaux théoriques disponibles sur les half-Heusler pour la thermoélectricité. Ici nous passons en revue uniquement les travaux théoriques à l'échelle atomique centrés sur le calcul des propriétés physiques des matériaux half-Heusler, car ce sont ces travaux qui nous intéressent pour cette thèse. Il est bon de noter que de manière générale assez peu d'études théoriques sont disponibles concernant ces matériaux. Les articles théoriques traitent la plupart du temps du calcul et de la prédiction des propriétés physiques importantes pour la thermoélectricité : conductivité électrique, coefficient Seebeck et conductivité thermique. Ces travaux sont importants car ils apportent une dimension supplémentaire aux expériences. Ils peuvent permettre de guider les expériences vers des voies d'optimisation. Ils permettent de confirmer les modèles théoriques et d'observer leurs déviations. Les calculs théoriques peuvent être vus comme des expériences numériques, de ce fait ils sont un substitut potentiel aux expériences. En effet, les expériences étant très difficiles et coûteuses à mettre en œuvre, il est pratique de pouvoir les réaliser numériquement de façon plus systématique et moins coûteuse. Un des autres avantages de la simulation numérique est le découplage des effets. En effet, numériquement il est assez facile de découpler les effets pris en compte, alors qu'expérimentalement cela est parfois impossible. La thermoélectricité étant un très bon exemple, en raison de l'interdépendance de toutes les propriétés physiques mises en jeu. Numériquement il est simple de découpler la contribution des phonons à la conductivité thermique totale, expérimentalement, cela est encore impossible.

Conductivité électrique et coefficient Seebeck Les études théoriques se concentrent majoritairement sur des calculs de la conductivité électrique [130]. Bien souvent la méthode utilisée est une équation de transport de Boltzmann pour les électrons dans l'approximation du temps de relaxation basée sur des calculs *ab initio* pour obtenir la structure de bande. Par exemple, utilisant cette méthode le groupe de Yang [131] a réussi à prédire les taux de dopage semi-conducteur optimaux. C'est-à-dire la concentration de porteurs de charge susceptible d'augmenter au maximum la conductivité électrique. Des calculs de structure électronique [132–134] permettent de comprendre les liaisons chimiques ainsi que la formation et la stabilité des half-Heusler thermoélectriques et par exemple de prédire les valeurs des gaps semi-conducteurs. Ce type d'information est très important vis-à-vis de l'optimisation de la conductivité électrique.

Conductivité et propriétés thermiques Les études centrées sur le calcul des propriétés thermiques sont moins nombreuses que celles sur les propriétés électroniques. Ceci est compréhensible, car la plupart du temps l'étude des propriétés thermiques nécessite au préalable une étude de la structure électronique. De plus, à notre connaissance, la majorité des articles disponibles ne traitent que des propriétés thermiques des matériaux parfaits. Carrete *et al.* ont fait une étude de type « high-throughput » sur plusieurs milliers de composé half-Heusler [135]. Après avoir réduit l'ensemble à quelques half-Heusler pertinents, dont deux des composés à l'étude dans cette thèse, NiTiSn et NiZrSn, ils ont calculé leur conductivité thermique. Ils proposent aussi une méthode pour estimer la conductivité thermique des half-Heusler grâce à une méthode « machine-learning ». Similairement, Toher *et al.* utilisent la méthode « Automatic Gibbs Library » pour estimer la conductivité thermique. Ces estimations permettent d'identifier rapidement les potentiels matériaux avec les plus faibles conductivités thermiques.

Ensuite, une description complètement *ab initio* est nécessaire afin de confirmer les résultats. Cette description est disponible pour le composé NiTiSn, Ding *et al.* [99] ont calculé la conductivité thermique de manière complètement *ab initio* avec une méthode itérative de résolution de l'équation de Boltzmann. La conductivité électrique est aussi calculée dans l'approximation du temps de relaxation.

En ce qui concerne l'étude des défauts dans les half-Heusler thermoélectriques peu d'articles sont disponibles. Le groupe de Colinet [136] a montré que des lacunes de nickel ainsi que du nickel en interstitiel sont les défauts les plus stables dans le composé NiTiSn. L'effet sur la structure électronique, les propriétés de phonon et la stabilité du composé ont été calculés. Concernant le dopage phononique, Shiomi *et al.* [137] ont étudié l'effet du dopage sur les sites de zirconium dans le composé ZrCoSb en supposant une transférabilité des constantes de force anharmoniques, ensuite la conductivité thermique a été calculée dans l'approximation du temps de relaxation. Sun *et al.* [138] rapportent les propriétés électroniques ainsi que les propriétés harmoniques de phonon du dopage en zirconium et hafnium sur les sites de titane dans le composé TiCoSb. Ceci pour certaines concentrations précises. Ils montrent entre autres que le dopage peut avoir un effet bénéfique sur les propriétés électroniques. À notre connaissance, aucune étude théorique sur l'effet du dopage sur les composés NiTiSn, NiZrSn et NiHfSn n'est disponible. En ce qui concerne les nanostructures, l'article de Kirievsky [139] confirme leur potentiel sur le half-Heusler NiTiSn. Et le groupe de Geng [140] prédit une réduction de la conductivité thermique due à des nanostructures par le biais de modèles phénoménologiques. En conclusion, on note une différence significative entre les nombres d'études théoriques et expérimentales dans le domaine des half-Heusler thermoélectriques.

2.4 Conclusions

Dans cette partie nous avons fait l'état de l'art des composés half-Heusler pour la thermoélectricité. Nous avons vu, entre autres, que la synthèse de ces matériaux est extrêmement délicate, ce qui donne lieu à une grande dispersion des valeurs expérimentales, notamment pour les mesures de conductivité thermique. Ceci est probablement dû à la grande variété de microstructures des produits synthétisés. Nous avons vu aussi que la propriété limitante des half-Heusler est la conductivité thermique. La plupart des stratégies expérimentales sont donc mises en œuvre dans le but de la réduire. Les expérimentateurs font appel à trois traitements d'optimisation des matériaux bruts. Dans un premier temps, un dopage semi-conducteur est effectué pour agir sur les propriétés électriques. Il s'agit d'augmenter la concentration de porteurs de charge. Nous avons vu que ce dopage peut aussi avoir un effet bénéfique sur la conductivité thermique. Dans un second temps, un dopage phononique est effectué pour diffuser les phonons et de réduire la conductivité thermique. Avec cette méthode, de grandes réductions dans la conductivité thermique sont observées, cependant des dégradations des propriétés électriques peuvent en compenser les effets. Dans un dernier temps, une nanostructuration est effectuée afin de réduire encore la conductivité thermique. Nous avons montré que l'insertion de nanoparticules mène à toutes sortes de comportements des propriétés physiques. Une amélioration globale de toutes les propriétés physiques ou une dégradation peuvent être observées. Même si expérimentalement il est impossible de découpler les effets, il est intéressant de pouvoir le faire numériquement afin d'extraire uniquement les effets sur la conductivité thermique.

Chapitre 3

Théorie et méthodes numériques

Sommaire

3.1	Introduction	39
3.2	Des phonons à l'équation de Boltzmann	40
3.2.1	Phonons et approximation Harmonique	40
3.2.2	Interactions phonon-phonon	43
3.2.3	Équation de transport de Boltzmann	46
3.2.3.1	Approximation du temps de relaxation	46
3.2.3.2	Solution directe	47
3.2.4	Interaction phonon-isotopes	48
3.3	Théorie de la fonctionnelle de la densité	48
3.3.1	Équation de Schrodinger indépendante du temps	49
3.3.2	Théorèmes de Hohenberg et Kohn	49
3.3.3	Equation de Kohn-Sham	50
3.3.4	Potentiel échange-corrélation	51
3.3.4.1	LDA	52
3.3.4.2	GGA	52
3.3.5	Méthode des ondes augmentées par projecteurs (PAW)	52
3.3.6	Méthode "Frozen Phonon"	53
3.4	Conclusions	54

3.1 Introduction

Dans ce chapitre nous allons décrire les théories et méthodes qui ont été utilisées tout au long de cette thèse afin de calculer les propriétés thermiques.

La conduction thermique est un transport d'énergie sans transport de matière (c.-à-d. sans convection) depuis une région chaude vers une région plus froide. À l'échelle macroscopique, ce phénomène est décrit par l'équation de la chaleur que l'on peut déduire d'un bilan d'énergie, soit :

$$\frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} + \frac{1}{\rho C_p} \vec{\nabla}_r \cdot \mathbf{Q}(\vec{r}, t) = 0, \quad (3.1)$$

où $T(\vec{r}, t)$ est la température dépendante de la position \vec{r} et du temps t . $\mathbf{Q}(\vec{r}, t)$ est la densité de flux de chaleur, ρ la masse volumique et C_p la capacité calorifique. En utilisant la loi de Fourier [141] liant la densité de flux de chaleur au gradient de température :

$$\mathbf{Q}(\vec{r}, t) = -\kappa \vec{\nabla}_r T, \quad (3.2)$$

avec κ la conductivité thermique, on obtient l'équation de la chaleur :

$$\frac{\partial T(\vec{r}, t)}{\partial t} - \frac{\kappa}{C_p \rho} \Delta_r T = 0. \quad (3.3)$$

Cette équation relie la différence de température avec un flux de chaleur instantané.

L'équation de la chaleur décrit la diffusion de la chaleur dans la matière à l'échelle macroscopique mais elle ne décrit pas précisément les processus physiques mis en jeu donnant lieu à la diffusion des porteurs de chaleur. Dans les solides, l'énergie thermique est portée par les électrons ou les phonons et plus particulièrement par les phonons dans les isolants et les solides faiblement conducteurs. Comprendre et quantifier les interactions entre ces phonons est un point critique pour pouvoir prédire précisément les propriétés de transport thermique. Une approche théorique pour calculer la conductivité thermique de phonon dans les matériaux faciliterait notre compréhension de la dissipation de chaleur dans les matériaux thermoélectrique. À des températures supérieures à une dizaine de kelvins, la conductivité thermique de phonon est généralement dominée par des mécanismes de diffusion à trois phonons. Ces mécanismes tirent leur origine de l'anharmonicité des potentiels inter-atomiques. La diffusion anharmonique des phonons est un processus résistif intrinsèque qui ne requiert pas la présence de défauts. En 1929, Peierls a pour la première fois formulé une description microscopique de la conductivité thermique de phonon grâce à l'équation de transport de Boltzmann pour les phonons (PBTE : Phonon Boltzmann Transport Equation). Bien que le cadre pour décrire la conductivité thermique est bien connu, le développement d'une approche théorique prédictive pour calculer la conductivité thermique est limité par la difficulté d'accès des forces inter-atomiques harmoniques et anharmoniques. L'équation de transport de Boltzmann permet de décrire l'évolution d'un système hors d'équilibre thermodynamique par le biais de la densité de particules en mouvement et en interaction les unes avec les autres. Les phonons étant des particules définies par le réseau atomique, les informations de structure électronique gouvernant ce réseau sont essentielles. En effet, ce sont les électrons de valence qui sont à l'origine des liaisons inter-atomiques, ce sont donc les électrons qui vont gouverner la structure cristalline sur laquelle est définie les phonons.

3.2 Des phonons à l'équation de Boltzmann

Dans cette partie nous allons introduire les bases pour calculer la conductivité thermique dans les matériaux cristallins.

3.2.1 Phonons et approximation Harmonique

Dans un gaz, à une certaine température, les atomes et molécules se déplacent avec une distribution de vitesses : c'est l'agitation thermique. À cette distribution de vitesses est associée une température. Dans les solides, la situations est un peu différente. En effet, les atomes n'ont

plus la possibilité de se déplacer sur de grandes distances car ils sont liés les uns aux autres. Ils forment ce qu'on appelle un réseau cristallin. Dans la description d'un monocristal, on peut tirer parti de l'invariance par translation pour ramener l'étude d'un cristal à l'étude d'un motif cristallin qui se répète par l'action des translations. Les atomes ne pouvant pas se déplacer, car liés les uns aux autres, ils ont néanmoins la possibilité de s'écarter de leurs positions d'équilibre moyennes. Dans la vision classique, un cristal est vu comme des atomes liés les uns aux autres par un partage d'électrons. L'énergie associée aux liaisons atomiques étant dépendante de la distance entre les atomes, certaines positions sont préférentielles. Si un atome voit sa position s'écarter de sa position d'équilibre, il va subir une force de « rappel » et va avoir tendance y retourner. Ceci donne lieu à une vibration des atomes autour de leurs positions d'équilibre. Dans ce contexte, les liaisons atomiques peuvent être décrites comme des ressorts harmoniques. La dynamique de ce réseau cristallin peut ainsi être analysée en termes de modes propres de vibration. Un mode propre de vibration se traduit comme une onde de matière à laquelle est associée une énergie $\hbar\omega$, avec ω , la fréquence de vibration des atomes autour de leurs positions d'équilibres. Les énergies des modes propres de vibration d'un cristal sont quantifiées. Le quanta d'énergie associé à l'excitation élémentaire d'un cristal est appelé un phonon. À l'instar d'un photon qui est un quanta d'énergie du champ électromagnétique, un phonon est un quanta d'énergie du réseau cristallin. Les phonons sont donc une manifestation cohérente de l'énergie cinétique dans un milieu élastique discret. L'étude des phénomènes de transport de chaleur dans les cristaux peut donc se réduire à l'étude des phonons et de leur dynamique. Si on fait l'approximation que les potentiels inter-atomiques sont quadratiques, c'est-à-dire dans l'approximation harmonique, nous sommes dans une description d'un système de phonon sans interaction. Afin de rajouter des interactions, et donc des processus résistifs, il est nécessaire de considérer l'anharmonicité du cristal. Nous allons brièvement développer le formalisme lié aux phonons dans l'approximation harmonique, c'est-à-dire l'oscillateur harmonique quantique. Puis dans un second temps nous irons au delà de l'approximation harmonique en introduisant les interactions entre 3 phonons. La suite de ce chapitre se base sur l'ouvrage de référence de Srivastava [142] et celui de Ziman [143]. Considérons un cristal pour lequel on note $R_{l\tau\alpha}$ la composante cartésienne α de l'atome τ dans la cellule primitive l , l'Hamiltonien du système s'écrit :

$$\mathcal{H} = \sum_{l\tau\alpha, l'\tau'\beta}^N \frac{p_{l\tau\alpha}^2}{2M_\tau} + V(R_{l\tau\alpha}), \quad (3.4)$$

où le premier terme est l'énergie cinétique avec $p_{l\tau\alpha}$ l'impulsion et M_τ la masse de l'atome τ . Le second terme est l'énergie potentielle. Si l'on définit le déplacement des atomes autour de leurs positions d'équilibre $R_{l\tau\alpha}^0$ par :

$$\eta_{l\tau\alpha} = R_{l\tau\alpha} - R_{l\tau\alpha}^0, \quad (3.5)$$

alors le développement de l'énergie potentielle jusqu'au second ordre s'écrit :

$$V = V_0 + \sum_{l\tau} \sum_{\alpha} \left. \frac{\partial V}{\partial \eta_{l\tau\alpha}} \right|_0 \eta_{l\tau\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{l\tau l'\tau'} \sum_{\alpha\beta} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial \eta_{l\tau\alpha} \partial \eta_{l'\tau'\beta}} \right|_0 \eta_{l\tau\alpha} \eta_{l'\tau'\beta} \quad (3.6)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{l\tau l'\tau'} \sum_{\alpha\beta} \phi_{l\tau\alpha, l'\tau'\beta} \eta_{l\tau\alpha} \eta_{l'\tau'\beta} \quad (3.7)$$

V_0 est choisi comme origine des énergies et comme à l'équilibre les forces entre atomes sont nulles, le terme en dérivée première s'annule. Nous avons aussi introduit les constantes de force du second ordre :

$$\phi_{l\tau\alpha, l'\tau'\beta} = \frac{\partial^2 V}{\partial \eta_{l\tau\alpha} \partial \eta_{l'\tau'\beta}} \quad (3.8)$$

Dans cette approximation, les équations du mouvement s'écrivent :

$$M_\tau \frac{d^2 \eta_{l\tau\alpha}}{dt^2} = - \sum_{l'\tau'\beta} \phi_{l\tau\alpha, l'\tau'\beta} \eta_{l'\tau'\beta} \quad (3.9)$$

En cherchant des solutions de la forme :

$$\eta_{l\tau\alpha} = u_{l\tau\alpha} e^{-i\omega t} = u_{\tau\alpha} e^{i(\mathbf{q} \cdot R_l - \omega t)}, \quad (3.10)$$

on obtient que les fréquences ω doivent satisfaire l'équation aux valeurs propres :

$$M_\tau \omega^2 u_{l\tau\alpha} = \sum_{l'\tau'\beta} \phi_{l\tau\alpha, l'\tau'\beta} e^{i\mathbf{q} \cdot (R_{l'} - R_l)} u_{\tau'\beta} \quad (3.11)$$

ou encore :

$$\omega^2 x_{\tau\alpha} = \sum_{\tau'\beta} D_{\tau\alpha, \tau'\beta}(\mathbf{q}) x_{\tau'\beta} \quad (3.12)$$

si l'on définit la matrice dynamique :

$$D_{\tau\alpha, \tau'\beta}(\mathbf{q}) = \sum_{l'} \frac{\phi_{l\tau\alpha, l'\tau'\beta}}{\sqrt{M_\tau M_{\tau'}}} e^{i\mathbf{q} \cdot (R_{l'} - R_l)}, \quad (3.13)$$

et les déplacements réduits $x_{\tau\alpha} = \sqrt{M_\tau} \eta_{l\tau\alpha}$. Les fréquences propres du cristal sont donc les valeurs propres de la matrice dynamique $\omega_{\mathbf{q}p}$. Dans la suite, on notera $e_{\tau\alpha}(\mathbf{q}p)$ le vecteur propre associé. Nous allons maintenant chercher une représentation diagonale de l'Hamiltonien (3.4) en le combinant avec le développement de l'énergie potentielle (3.7). On obtient pour l'Hamiltonien harmonique :

$$\mathcal{H}_{harm} = \sum_{l\tau\alpha, l'\tau'\beta}^N \frac{p_{l\tau\alpha}^2}{2M_\tau} + \frac{1}{2} \sum_{l\tau\alpha, l'\tau'\beta} \sum_{\alpha\beta} \phi_{l\tau\alpha, l'\tau'\beta} \eta_{l\tau\alpha} \eta_{l'\tau'\beta} \quad (3.14)$$

Pour simplifier cet Hamiltonien, on peut introduire de nouvelles coordonnées, si on fait la transformée de Fourier des coordonnées $\eta_{l\tau\alpha}$ et du moment $p_{l\tau\alpha}$, suivie d'une transformation en coordonnées normales :

$$X(\mathbf{q}p) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\tau} \sqrt{M_\tau} e_{\tau\alpha}^*(\mathbf{q}p) \cdot \sum_l \eta_{l\tau\alpha} e^{-i\mathbf{q} \cdot l} \quad (3.15)$$

$$P(\mathbf{q}p) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\tau} \sqrt{M_\tau} e_{\tau\alpha}(\mathbf{q}p) \cdot \sum_l p_{l\tau\alpha} e^{i\mathbf{q} \cdot l} \quad (3.16)$$

où les $e_{\tau\alpha}(\mathbf{q}p)$ et $e_{\tau\alpha}^*(\mathbf{q}p)$ sont les vecteurs de polarisation qui sont utilisés pour représenter la grandeur et la direction de la vibration de l'atome τ dans le mode $\mathbf{q}p$ ou p est la branche de polarisation. Ce sont aussi les vecteurs propres correspondant aux valeurs propres $\omega_{\mathbf{q}p}^2$. Ces

nouvelles coordonnées correspondent aux premières variables de quantification, c'est la représentation de type ondulatoire associée aux ondes de matière. Pour ré-exprimer l'Hamiltonien, une dernière étape est nécessaire, nous passons à la représentation de type quasi-particule où nous utilisons des opérateurs de seconde quantification :

$$a_{\mathbf{q}p} = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{\mathbf{q}p}}} P(\mathbf{q}p) - i\sqrt{\frac{\omega_{\mathbf{q}p}}{2\hbar}} X^\dagger(\mathbf{q}p) \quad (3.17)$$

$$a_{\mathbf{q}p}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2\hbar\omega_{\mathbf{q}p}}} P^\dagger(\mathbf{q}p) + i\sqrt{\frac{\omega_{\mathbf{q}p}}{2\hbar}} X(\mathbf{q}p) \quad (3.18)$$

Les $a_{\mathbf{q}p}^\dagger$ et $a_{\mathbf{q}p}$ sont les opérateurs de création et d'annihilation d'un phonon dans le mode $\mathbf{q}p$ (le \dagger représente le conjugué hermitien de l'opérateur en question). En utilisant ces opérateurs, on obtient que l'Hamiltonien harmonique s'exprime comme une somme d'oscillateurs harmoniques quantiques indépendant.

$$\mathcal{H}_{\text{harm}} = \sum_{\mathbf{q}} \sum_{p=1}^3 \hbar\omega_{\mathbf{q}p} \left(a_{\mathbf{q}p}^\dagger a_{\mathbf{q}p} + \frac{1}{2} \right) \quad (3.19)$$

Dans cette représentation l'Hamiltonien est diagonal. En effet, si l'on considère des états $|n_{\mathbf{q}p}\rangle$ possédant n phonons de vecteur d'onde \mathbf{q} et de polarisation p et que l'on applique l'opérateur Hamiltonien, on obtient :

$$\mathcal{H}_{\text{harm}} |n_{\mathbf{q}p}\rangle = \sum_{\mathbf{q}p} \hbar\omega_{\mathbf{q}p} \left(n_{\mathbf{q}p} + \frac{1}{2} \right) |n_{\mathbf{q}p}\rangle \quad (3.20)$$

avec les valeurs propres $\epsilon_{\mathbf{q}p} = \hbar\omega_{\mathbf{q}p} (n_{\mathbf{q}p} + \frac{1}{2})$. L'énergie moyenne des phonons dans le mode $\mathbf{q}p$ s'exprime :

$$\bar{\epsilon}_{\mathbf{q}p} = \hbar\omega_{\mathbf{q}p} \bar{n}_{\mathbf{q}p} \quad (3.21)$$

Où $\bar{n}_{\mathbf{q}p}$ est la distribution de Bose-Einstein :

$$\bar{n}_{\mathbf{q}p} = \frac{1}{(e^{\hbar\omega_{\mathbf{q}p}/k_B T} - 1)}. \quad (3.22)$$

3.2.2 Interactions phonon-phonon

Dans l'approximation harmonique il n'y a pas de terme dissipatif pour les phonons. Du point de vue des oscillateurs, il n'y a pas d'amortissement. Ceci donne lieu à une conductivité thermique infinie, car les phonons n'éprouveraient aucune résistance dans leur propagation. Pour calculer la conductivité thermique, il est nécessaire d'introduire un terme d'interaction. Si nous reprenons l'expression du développement de Taylor de l'énergie totale d'un cristal par rapport aux déplacements atomiques autour de leurs positions d'équilibre (3.7), mais cette fois ci à un ordre supérieur, on obtient :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{l\tau l'\tau'} \sum_{\alpha\beta} \phi_{l\tau\alpha, l'\tau'\beta} \eta_{l\tau\alpha} \eta_{l'\tau'\beta} \quad (3.23)$$

$$+ \frac{1}{6} \sum_{l\tau l'\tau''\tau'''} \sum_{\alpha\beta\gamma} \phi_{l\tau\alpha, l'\tau'\beta, l''\tau''\gamma} \eta_{l\tau\alpha} \eta_{l'\tau'\beta} \eta_{l''\tau''\gamma} \quad (3.24)$$



(a) Classe 1 : Les deux phonons dans les modes $\mathbf{q}p$ et $\mathbf{q}'p'$ s'annihilent et donnent lieu à la création d'un troisième phonon dans le mode $\mathbf{q}''p''$. (b) Classe 2 : Le phonon $\mathbf{q}p$ s'annihile, donnant lieu à la création de deux nouveaux phonons dans les modes $\mathbf{q}'p'$ et $\mathbf{q}''p''$.

FIGURE 3.1 – Diagrammes de Feynman : événements de classe 1 (collision) et 2 (annihilation)

avec :

$$\phi_{l\tau\alpha, l'\tau'\beta, l''\tau''\gamma} = \frac{\partial^3 V}{\partial \eta_{l\tau\alpha} \partial \eta_{l'\tau'\beta} \partial \eta_{l''\tau''\gamma}}. \quad (3.25)$$

Si on utilise les mêmes opérateurs d'annihilation et création de phonon que précédemment, on peut réécrire l'Hamiltonien dans le formalisme de la seconde quantification :

$$\mathcal{H} = \sum_{\mathbf{q}p} \hbar\omega_{\mathbf{q}p} (a_{\mathbf{q}p}^\dagger a_{\mathbf{q}p} + \frac{1}{2}) + \frac{1}{3!} \sum_{\mathbf{q}p; \mathbf{q}'p'; \mathbf{q}''p''} \delta_{\mathbf{G}, \mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}''} \Phi(\mathbf{q}p, \mathbf{q}'p', \mathbf{q}''p'') \times (a_{\mathbf{q}p}^\dagger - a_{-\mathbf{q}'p'}) (a_{\mathbf{q}'p'}^\dagger - a_{-\mathbf{q}'p'}) (a_{\mathbf{q}''p''}^\dagger - a_{-\mathbf{q}''p''}), \quad (3.26)$$

où $\Phi(\mathbf{q}p, \mathbf{q}'p', \mathbf{q}''p'')$ est proportionnel à la transformée de Fourier des constantes de forces au troisième ordre $\phi_{\tau\alpha, \tau'\beta, \tau''\gamma}^{\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q}''}$ projeté sur les directions des vecteurs de polarisation :

$$\Phi(\mathbf{q}p, \mathbf{q}'p', \mathbf{q}''p'') = \frac{i}{\sqrt{VN_0}} \sum_{\tau\tau'\tau''} \sum_{\alpha\beta\gamma} \frac{\hbar^{3/2}}{\sqrt{8M_\tau M_{\tau'} M_{\tau''} \omega_{\mathbf{q}p} \omega_{\mathbf{q}'p'} \omega_{\mathbf{q}''p''}}} \quad (3.27)$$

$$\times e_{\tau\alpha}(\mathbf{q}p) e_{\tau'\beta}(\mathbf{q}'p') e_{\tau''\gamma}(\mathbf{q}''p'') \phi_{\tau\alpha, \tau'\beta, \tau''\gamma}^{\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q}''}, \quad (3.28)$$

avec,

$$\phi_{\tau\alpha, \tau'\beta, \tau''\gamma}^{\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q}''} = \sum_{l', l''} \phi_{0\tau\alpha, l'\tau'\beta, l''\tau''\gamma} e^{i\mathbf{q}' \cdot l'} e^{i\mathbf{q}'' \cdot l''} \quad (3.29)$$

Ainsi, le développement de l'énergie au troisième ordre introduit des processus de diffusion entre les phonons par des mécanismes à trois phonons. Ces processus à trois phonons peuvent être classés en deux catégories : les événements de classe 1 ou encore les processus de collision ainsi que les événements de classe 2 ou les processus de désintégration. Ces deux types de processus sont montrés sur la figure 3.1. Les lois de conservation du moment et de l'énergie pour les processus de classe 1 s'expriment :

$$\mathbf{q}'' = \mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{G}, \quad (3.30)$$

$$\hbar\omega_{\mathbf{q}''p''} = \hbar\omega_{\mathbf{q}p} + \hbar\omega_{\mathbf{q}'p'}, \quad (3.31)$$

et pour ceux de classe 2 :

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}' + \mathbf{q}'' + \mathbf{G}, \quad (3.32)$$

$$\hbar\omega_{\mathbf{q}p} = \hbar\omega_{\mathbf{q}'p'} + \hbar\omega_{\mathbf{q}''p''}. \quad (3.33)$$

avec \mathbf{G} un vecteur du réseau réciproque et les \mathbf{q} , \mathbf{q}' et \mathbf{q}'' sont les vecteurs d'onde des trois phonons impliqués dans la diffusion. Cette conservation du moment total donne lieu à deux cas. Les cas où $\mathbf{G} = 0$ et celui où $\mathbf{G} \neq 0$. Les processus de diffusion tombant dans le premier cas s'appellent les processus « normaux », en anglais « normal processes ». Ces processus ne participent pas directement à la résistance thermique. En effet, si par exemple, si un phonon dans le mode $\mathbf{q}p$ entre en collision avec un phonon dans le mode $\mathbf{q}'p'$, il donne lieu à un troisième phonon dans le mode $\mathbf{q}''p''$ et on a pour la loi de conservation du moment :

$$-\mathbf{q} - \mathbf{q}' + \mathbf{q}'' = 0. \quad (3.34)$$

Pour ce type de processus, la direction de propagation de l'énergie est conservé. C'est pour cette raison que ces processus de types « normaux » participent peu à la résistance thermique. Certes, il y a diffusion des phonons, cependant le phonon résultant est dans le même sens de propagation que les deux phonons initiaux. Le second cas où $\mathbf{G} \neq 0$ donne lieu à des processus que l'on appelle « Umklapp ». Ce sont ces processus qui sont majoritairement responsables de la résistance thermique. En effet, la règle de conservation du moment pour le même processus que dans le premier cas s'écrit :

$$-\mathbf{q} - \mathbf{q}' + \mathbf{q}'' = \mathbf{G} \quad (3.35)$$

Pour ce type de processus, comme on fait appel à un vecteur du réseau réciproque \mathbf{G} , la direction de propagation est changée. Le phonon résultant de la diffusion se propagera dans une direction autre que celle des phonons initiaux. Ce qui donne lieu à de la résistance thermique.

Grâce à la théorie des perturbation et notamment à la règle d'or de Fermi [144, 145], il est possible d'exprimer directement les taux de transition pour des processus à trois phonons, entre un état initial $|i\rangle$ et un état final $\langle f|$:

$$W(i \rightarrow j) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f| V_3 |i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i). \quad (3.36)$$

$\delta(E_f - E_i)$ traduit la conservation de l'énergie, et V_3 est la partie anharmonique du potentiel. En appelant n_{qp} de la population de phonons dans le mode qp , le taux de diffusion pour les événements de classe 1 est :

$$\tilde{P}_{\mathbf{q}p, \mathbf{q}'p', \mathbf{q}''p''}^{(1)} = \frac{2\pi}{\hbar} n_{\mathbf{q}p} n_{\mathbf{q}'p'} (n_{\mathbf{q}''p''} + 1) |\tilde{V}_{3-\mathbf{q}p, -\mathbf{q}'p', \mathbf{q}''p''}|^2 \delta(\hbar\omega_{\mathbf{q}p} + \hbar\omega_{\mathbf{q}'p'} - \hbar\omega_{\mathbf{q}''p''}). \quad (3.37)$$

alors que pour les événements de classe 2 ont a :

$$\tilde{P}_{\mathbf{q}p, \mathbf{q}'p', \mathbf{q}''p''}^{(2)} = \frac{2\pi}{\hbar} n_{\mathbf{q}p} (n_{\mathbf{q}'p'} + 1) (n_{\mathbf{q}''p''} + 1) |\tilde{V}_{3-\mathbf{q}p, \mathbf{q}'p', \mathbf{q}''p''}|^2 \delta(\hbar\omega_{\mathbf{q}p} - \hbar\omega_{\mathbf{q}'p'} - \hbar\omega_{\mathbf{q}''p''}). \quad (3.38)$$

$\tilde{V}_{3-\mathbf{q}p, \mathbf{q}'p', \mathbf{q}''p''}$ est le couplage anharmonique des trois phonons mis en jeu lors de la diffusion,

$$\tilde{V}_{3-\mathbf{q}p, \mathbf{q}'p', \mathbf{q}''p''} = \sqrt{\frac{\hbar}{8N_0\omega_{\mathbf{q}p}\omega_{\mathbf{q}'p'}\omega_{\mathbf{q}''p''}}} \sum_{\tau\tau'\tau''} \sum_{\alpha\beta\gamma} \phi_{\tau\alpha, \tau'\beta, \tau''\gamma}^{\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q}''} \frac{e_{\tau\alpha}^{\mathbf{q}p} e_{\tau'\beta}^{\mathbf{q}'p'} e_{\tau''\gamma}^{\mathbf{q}''p''}}{\sqrt{M_\tau M_{\tau'} M_{\tau''}}}, \quad (3.39)$$

où N_0 est le nombre de cellule unitaire dans le cristal. On peut exprimer le taux de diffusion des phonons comme étant la somme de chaque classe d'événements (classe 1 et 2) pour des petites déviations de l'équilibre comme [142] :

$$-\left(\frac{\partial n_{\mathbf{q}p}}{\partial t}\right)_{coll} = \sum_{\mathbf{q}'p', \mathbf{q}''p''} \left[\tilde{P}_{\mathbf{q}p, \mathbf{q}'p', \mathbf{q}''p''}^{(1)} (\Phi_{\mathbf{q}p} + \Phi_{\mathbf{q}'p'} - \Phi_{\mathbf{q}''p''}) + \tilde{P}_{\mathbf{q}p, \mathbf{q}'p', \mathbf{q}''p''}^{(2)} (\Phi_{\mathbf{q}p} - \Phi_{\mathbf{q}'p'} - \Phi_{\mathbf{q}''p''}) \right], \quad (3.40)$$

Les $\Phi_{\mathbf{qp}}$ sont des perturbations du premier ordre (linéaire) de la distribution d'équilibre de Bose-Einstein :

$$n_{\mathbf{qp}} = \bar{n}_{\mathbf{qp}} - \frac{k_B T}{\hbar} \frac{\partial \bar{n}_{\mathbf{qp}}}{\partial \omega_{\mathbf{qp}}} \Phi_{\mathbf{qp}}. \quad (3.41)$$

Avec $\frac{k_B T}{\hbar} \frac{\partial \bar{n}_{\mathbf{qp}}}{\partial \omega_{\mathbf{qp}}} = -\bar{n}_{\mathbf{qp}}(\bar{n}_{\mathbf{qp}} + 1)$ on obtient :

$$n_{\mathbf{qp}} = \bar{n}_{\mathbf{qp}} + \bar{n}_{\mathbf{qp}}(\bar{n}_{\mathbf{qp}} + 1) \Phi_{\mathbf{qp}}. \quad (3.42)$$

3.2.3 Équation de transport de Boltzmann

Le taux de diffusion donné par l'équation (3.40) sous présence d'un gradient de température donne lieu à l'équation de transport de Boltzmann pour les phonons, en régime permanent :

$$-\mathbf{c}_{\mathbf{qp}} \cdot \nabla T \left(\frac{\partial n_{\mathbf{qp}}}{\partial T} \right) + \left(\frac{\partial n_{\mathbf{qp}}}{\partial t} \right)_{coll} = 0. \quad (3.43)$$

Ici $\mathbf{c}_{\mathbf{qp}}$ est la vitesse de groupe du mode \mathbf{qp} . Si l'on suppose que la perturbation qui amène le système hors équilibre est petite, $\frac{\partial n_{\mathbf{qp}}}{\partial T}$ peut être remplacé par $\frac{\partial \bar{n}_{\mathbf{qp}}}{\partial T}$. Si l'on remplace le terme de collision par l'équation (3.40), cela donne l'équation de transport de Boltzmann pour les phonons :

$$-\mathbf{c}_{\mathbf{qp}} \cdot \nabla T \left(\frac{\partial \bar{n}_{\mathbf{qp}}}{\partial T} \right) + \sum_{\mathbf{q}'p', \mathbf{q}''p''} \left[\tilde{P}_{\mathbf{qp}, \mathbf{q}'p', \mathbf{q}''p''}^{(1)}(\Phi_{\mathbf{qp}} + \Phi_{\mathbf{q}'p'} - \Phi_{\mathbf{q}''p''}) + \tilde{P}_{\mathbf{qp}, \mathbf{q}'p', \mathbf{q}''p''}^{(2)}(\Phi_{\mathbf{qp}} - \Phi_{\mathbf{q}'p'} - \Phi_{\mathbf{q}''p''}) \right] = 0. \quad (3.44)$$

Il apparaît évident qu'il y a un couplage direct entre $\Phi_{\mathbf{qp}}$, $\Phi_{\mathbf{q}'p'}$ et $\Phi_{\mathbf{q}''p''}$. Cela revient à dire que la population de phonons perturbée du mode \mathbf{qp} est couplée avec les populations de phonons perturbées de tous les autres modes $\mathbf{q}'p'$ et $\mathbf{q}''p''$ sur toute la zone de Brillouin. La difficulté de résolution de cette équation réside dans ce couplage. Dans cette thèse nous faisons appel à deux méthodes décrites ci-dessous de résolution de cette équation. La première méthode permet de trouver directement la solution par une reformulation de l'équation. Cette méthode sera utilisée dans le chapitre 4 de cette thèse. Les temps de calcul associés à cette méthode étant relativement longs, nous avons fait aussi appel à l'approximation du temps de relaxation qui permet de simplifier l'équation et de la résoudre dans des temps beaucoup plus raisonnables. Nous allons voir dans un premier temps en quoi consiste cette approximation, puis nous présenterons la méthode générale permet d'accéder à la solution complète.

3.2.3.1 Approximation du temps de relaxation

Dans l'approximation du temps de relaxation [143, 146], on considère que tous les phonons sont dans leur distribution d'équilibre, sauf pour le phonon auquel on s'intéresse. Mathématiquement, nous avons donc $\Phi_{\mathbf{q}'p'} = 0$ et $\Phi_{\mathbf{q}''p''} = 0$. L'équation (3.40) devient donc :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial n_{\mathbf{qp}}}{\partial t} \right)_{coll} &= \bar{n}_{\mathbf{qp}}(\bar{n}_{\mathbf{qp}} + 1) \Phi_{\mathbf{qp}} \pi \sum_{\mathbf{q}'p', \mathbf{q}''p''} |\tilde{V}_{3-\mathbf{qp}, \mathbf{q}'p', \mathbf{q}''p''}|^2 \\ &\times [2(\bar{n}_{\mathbf{q}'p'} - \bar{n}_{\mathbf{q}''p''}) \delta(\omega_{\mathbf{qp}} + \omega_{\mathbf{q}'p'} - \omega_{\mathbf{q}''p''}) \\ &\quad + (\bar{n}_{\mathbf{q}'p'} + \bar{n}_{\mathbf{q}''p''} + 1) \delta(\omega_{\mathbf{qp}} - \omega_{\mathbf{q}'p'} - \omega_{\mathbf{q}''p''})] \end{aligned} \quad (3.45)$$

Si on introduit le temps de relaxation τ_{qp} :

$$\frac{1}{\tau_{qp}} = 2\pi \sum_{\mathbf{q}'p''} |\tilde{V}_{3-\mathbf{qp},\mathbf{q}'p',\mathbf{q}''p''}|^2 \times [(\bar{n}_{\mathbf{q}'p'} - \bar{n}_{\mathbf{q}''p''})\delta(\omega_{\mathbf{qp}} + \omega_{\mathbf{q}'p'} - \omega_{\mathbf{q}''p''}) + (\bar{n}_{\mathbf{q}'p'} + \bar{n}_{\mathbf{q}''p''} + 1)\delta(\omega_{\mathbf{qp}} - \omega_{\mathbf{q}'p'} - \omega_{\mathbf{q}''p''})] \quad (3.46)$$

En utilisant le temps de relaxation ainsi que l'équation (3.42) on obtient pour l'expression du terme de collision :

$$\left(\frac{\partial n_{\mathbf{qp}}}{\partial t}\right)_{coll} = \frac{n_{\mathbf{qp}} - \bar{n}_{\mathbf{qp}}}{\tau_{qp}} \quad (3.47)$$

C'est l'approximation du temps de relaxation. Le flux de chaleur en présence d'un gradient de température peut être écrit grâce aux énergies des phonons $\hbar\omega_{\mathbf{qp}}$, aux populations perturbées de phonons $n_{\mathbf{qp}}$ et à la vitesse des phonons $c_{\mathbf{qp}}^\alpha = \frac{\partial \omega_{\mathbf{qp}}}{\partial \mathbf{q}}$:

$$Q_\alpha = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{qp}} \hbar\omega_{\mathbf{qp}} c_{\mathbf{qp}}^\alpha n_{\mathbf{qp}} = - \sum_{\beta} \kappa_{\alpha\beta} \nabla_\beta T \quad (3.48)$$

où $\kappa_{\alpha\beta}$ est le tenseur de conductivité thermique. Il donne la valeur de la conductivité thermique dans la direction α si le gradient de température est dans la direction β . On peut trouver une expression plus directe du tenseur de conductivité thermique si l'on utilise les équations (3.43), (3.45) et (3.46) on obtient :

$$\kappa_{\alpha\beta} = \frac{1}{Vk_B T^2} \sum_{\mathbf{qp}} c_{\mathbf{qp}}^\alpha c_{\mathbf{qp}}^\beta \omega_{\mathbf{qp}}^2 n_{\mathbf{qp}} (n_{\mathbf{qp}} + 1) \tau_{\mathbf{qp}} \quad (3.49)$$

3.2.3.2 Solution directe

L'équation de transport de Boltzmann peut être résolue de façon exacte en utilisant une méthode d'itération auto-cohérente comme l'ont montré Omini *et al* [147]. Broido *et al* [148] ainsi que Deinzer *et al*. [149] ont utilisé cette méthode pour calculer la conductivité thermique du silicium et du germanium donnant lieu à un bon accord avec l'expérience. Une approche plus récente basée sur une formulation variationnelle a été développée par Fugallo *et al* [150]. Ici nous utilisons une méthode plus directe [151]. Dans l'équation (3.40) nous avons obtenu que le terme de collision apparaît comme une combinaison linéaire aux points qp , $q'p'$ et $q''p''$ des variations de la fonction d'occupation autour de sa valeur à l'équilibre. Ces combinaisons peuvent être représentées par un opérateur linéaire $\Omega_{\mathbf{qp},\mathbf{q}'p'}$, ce qui permet de réécrire l'équation de Boltzmann comme,

$$\sinh\left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{qp}}}{2k_B T}\right) \mathbf{c}_{\mathbf{qp}} \cdot \nabla T \frac{\partial \bar{n}_{\mathbf{qp}}}{\partial T} = - \sum_{\mathbf{q}'p'} \Omega_{\mathbf{qp},\mathbf{q}'p'} \sinh\left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}'p'}}{2k_B T}\right) n_{\mathbf{q}'p'}^{(1)} \quad (3.50)$$

avec

$$n_{\mathbf{qp}}^{(1)} = \bar{n}_{\mathbf{qp}} (\bar{n}_{\mathbf{qp}} + 1) \Phi_{\mathbf{qp}} \quad (3.51)$$

et

$$\Omega_{\mathbf{qp},\mathbf{q}'p'} = \delta_{\mathbf{q}\mathbf{q}'} \delta_{p'p} \frac{1}{\tau_{\mathbf{qp}}} + \frac{\pi}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{q}''p''} |\Phi(\mathbf{qp}, \mathbf{q}'p', \mathbf{q}''p'')|^2 \frac{\Delta(\mathbf{q} + \mathbf{q}' + \mathbf{q}'')}{\sinh\left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{q}''p''}}{2k_B T}\right)} \quad (3.52)$$

$$\times [\delta(\omega_{\mathbf{q}'p'} - \omega_{\mathbf{qp}} + \omega_{\mathbf{q}''p''}) + \delta(\omega_{\mathbf{q}'p'} - \omega_{\mathbf{qp}} - \omega_{\mathbf{q}''p''}) + \delta(\omega_{\mathbf{q}'p'} + \omega_{\mathbf{qp}} - \omega_{\mathbf{q}''p''})]. \quad (3.53)$$

L'équation (3.50) est une équation linéaire et peut être résolue pour $n_{\mathbf{qp}}^{(1)}$ et permet ainsi d'obtenir la conductivité thermique :

$$\kappa_{\alpha} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{qp}} \hbar \omega_{\mathbf{qp}} c_{\mathbf{qp}}^{\alpha} n_{\mathbf{qp}}^{(1)} \quad (3.54)$$

La figure 3.2 montre les résultats de cette méthode appliqué à trois composés. L'accord entre l'expérience et la théorie est excellent.

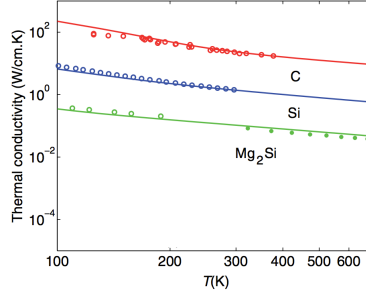


FIGURE 3.2 – Conductivités thermiques calculées par Chaput [151] et comparées à l'expérience pour le carbone diamant [152], le silicium [153] ainsi que Mg₂Si [154, 155]. Les lignes pleines correspondent aux calculs et les cercles aux expériences.

3.2.4 Interaction phonon-isotopes

En plus des interactions phonon-phonon, la diffusion des phonons par les défauts isotopiques existe dans tous les matériaux. Tamura a montré que le temps de vie résultant de ces interactions peut être exprimé par [156] :

$$\frac{1}{\tau_{isotope}} = \frac{\pi}{2N} \omega_{\mathbf{qp}}^2 \sum_{\mathbf{q}'p'} \delta(\omega_{\mathbf{qp}} - \omega_{\mathbf{q}'p'}) \sum_{\tau} g_{\tau} |e_{\tau\alpha}^*(\mathbf{q}'p') \cdot e_{\tau\alpha}^*(\mathbf{qp})|^2. \quad (3.55)$$

$g_{\tau} = \sum_i c_i \frac{(M_{\tau}^i - \langle M_{\tau} \rangle)^2}{\langle M_{\tau} \rangle^2}$ est la variance des masses des différents isotopes de concentrations c_i . Le temps de vie est ajouté au temps de vie de l'opérateur $\Omega_{\mathbf{qp},\mathbf{q}'p'}$ en utilisant la règle de Matthiessen.

3.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité

Les constantes de force dont nous avons besoin afin de résoudre l'équation de Boltzmann sont des dérivées de l'énergie totale du système, celle-ci doit donc pouvoir être calculée. Dans ce travail, nous effectuons ces calculs dans le cadre de la théorie de la fonctionnel de la densité (DFT). Nous avons utilisé le code de calcul VASP [157–161]. Pour plus de détails à propos des applications de ce code, plusieurs articles écrits par les développeurs du code, exposant le code VASP sont disponibles [162, 163]. Ce chapitre est consacré à un rappel très bref des concepts de base de la DFT.

3.3.1 Équation de Schrodinger indépendante du temps

Pour écrire l'équation de Schrodinger nous devons commencer par décrire l'Hamiltonien du système. Un solide est un ensemble d'atomes, où les atomes sont constitué d'électrons et d'un noyau. On peut voir un solide comme N électrons dans un réseau de A noyaux. Ce système quantique est décrit par une fonction d'onde ψ qui va être dépendante des coordonnées de chaque particule, soit $3(N + A)$ coordonnées. Dans un système comme celui-ci, l'Hamiltonien s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}\psi = & \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{\vec{r}_i}^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{\vec{R}_I}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,I}^{N,A} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \right. \\ & \left. + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{I,J}^A \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \psi = E\psi \end{aligned} \quad (3.56)$$

où le premier terme représente l'énergie cinétique des électrons, le second terme représente l'énergie cinétique des noyaux, le troisième terme l'interaction électron-noyau, le quatrième terme l'interaction électron-électron et le dernier terme l'interaction noyau-noyau. Les m_i et M_I sont respectivement les masses des électrons et des noyaux, \vec{r}_i et \vec{R}_I les vecteurs positions des électrons et des noyaux. Les Z_I sont les numéros atomiques des noyaux et e la charge élémentaire. Cet Hamiltonien est très compliqué, mais il peut être simplifié si l'on considère que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons. Les noyaux peuvent être considérés comme fixes. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer [164]. En vertu de cette approximation on suppose que :

$$\psi = \psi_{e^-} \times \psi_n, \quad (3.57)$$

ψ est la fonction d'onde totale du système, ψ_{e^-} la fonction d'onde des électrons et ψ_n la fonction d'onde des noyaux. Dans ce cas, la fonction d'onde des électrons ψ_{e^-} est solution de l'Hamiltonien :

$$\mathcal{H}_{e^-} \psi_{e^-} = \left[-\sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,I}^{N,A} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi_{e^-} = E\psi_{e^-} \quad (3.58)$$

où N est le nombre d'électrons. Si l'on considère un cristal à l'échelle macroscopique, l'ordre de grandeur du nombre d'électrons est de 10^{23} , il est assez évident que la résolution de l'équation de Schrodinger, même dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer est impossible. Une approche alternative est donc nécessaire. C'est dans cette optique que s'inscrit la DFT. Elle offre des perspectives intéressantes, qui en théorie, permet d'obtenir les densités électroniques et l'énergie totale du système de façon exacte.

3.3.2 Théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT repose sur deux théorèmes fondamentaux [165] établis par Hohenberg et Kohn, qui permettent de décrire l'énergie du système comme une fonctionnelle de la densité électronique $n(\mathbf{r})$. Pour N électrons dans un potentiel extérieur $v_{ext}(\mathbf{r})$, la fonction d'onde à N électrons ψ_{e^-} permet d'obtenir la densité $n(\mathbf{r})$:

$$n(\mathbf{r}) = \int_{\mathbb{R}^{3(N-1)}} |\psi_{e^-}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N-1})|^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_{N-1} \quad (3.59)$$

Théorème n°1 On a le théorème réciproque suivant : la densité électronique $n(\mathbf{r})$ détermine, à une constante additive près, le potentiel extérieur $V_{ext}(\mathbf{r})$. L'énergie du système peut ainsi être écrite sous la forme d'une fonctionnelle de la densité électronique $n(\mathbf{r})$:

$$\mathcal{E}[n(\mathbf{r})] = \mathcal{F}[n(\mathbf{r})] + \mathcal{V}_{ext}[n(\mathbf{r})] \quad (3.60)$$

avec

$$\mathcal{V}_{ext}[n(\mathbf{r})] = \int v_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (3.61)$$

$\mathcal{F}[n(\mathbf{r})]$ est une fonctionnelle universelle. Elle comprend la fonctionnelle de l'énergie cinétique $\mathcal{T}[n(\mathbf{r})]$ et la fonctionnelle d'interaction électron-électron $\mathcal{V}_{e-e}[n(\mathbf{r})]$:

$$\mathcal{F}[\approx] = \mathcal{T}[n(\mathbf{r})] + \mathcal{V}_{e-e}[n(\mathbf{r})] \quad (3.62)$$

En principe, $n^0(\mathbf{r})$ est accessible à partir du théorème suivant :

Théorème n°2 : La densité électronique de l'état fondamental, $n^0(\mathbf{r})$, minimise la fonctionnelle $\mathcal{E}[n(\mathbf{r})]$:

$$\mathcal{E}[n^0(\mathbf{r})] = \min_{n(\mathbf{r})} \mathcal{E}[n(\mathbf{r})]. \quad (3.63)$$

3.3.3 Equation de Kohn-Sham

Les théorèmes de Hohenberg et Kohn donne rôle particulier à la densité électronique, mais, dans la pratique, ils ne permettent pas d'effectuer le calcul de $\mathcal{E}[n(\mathbf{r})]$. Pour effectuer ces calculs, Kohn et Sham [166] ont proposé de remplacer le système d'électrons en interaction par un système fictif d'électrons indépendants possédant la même densité que le système dans l'état fondamental. Puisque les électrons sont indépendants, l'Hamiltonien du système est un opérateur à une particule, qui peut s'écrire :

$$h(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}), \quad (3.64)$$

où $v_{eff}(\mathbf{r})$ est un potentiel effectif local qui est choisi pour que le système fictif ait la densité $n^0(\mathbf{r})$ dans son état fondamental. On obtient :

$$v_{eff} = v_{ext} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{xc} \quad (3.65)$$

où v_{xc} est le potentiel d'échange et corrélation. Il contient les effets des corrélations électroniques au delà du potentiel de Hartree, ainsi que les corrections à l'énergie cinétique au delà du modèle des électrons indépendants. Les valeurs propres de $h(\mathbf{r})$:

$$h(\mathbf{r})\psi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j\psi_j(\mathbf{r}), \quad (3.66)$$

ne sont pas les énergies du système réel, en revanche, ses fonctions propres permettent de reproduire la vraie densité

$$n^0(\mathbf{r}) = \sum_j^N |\psi_j(\mathbf{r})|^2 \quad (3.67)$$

Celle-ci peut être obtenue en utilisant les équations (3.64), (3.65) et (3.67) conjointement. Elles sont résolues itérativement comme montré sur la figure 3.3.

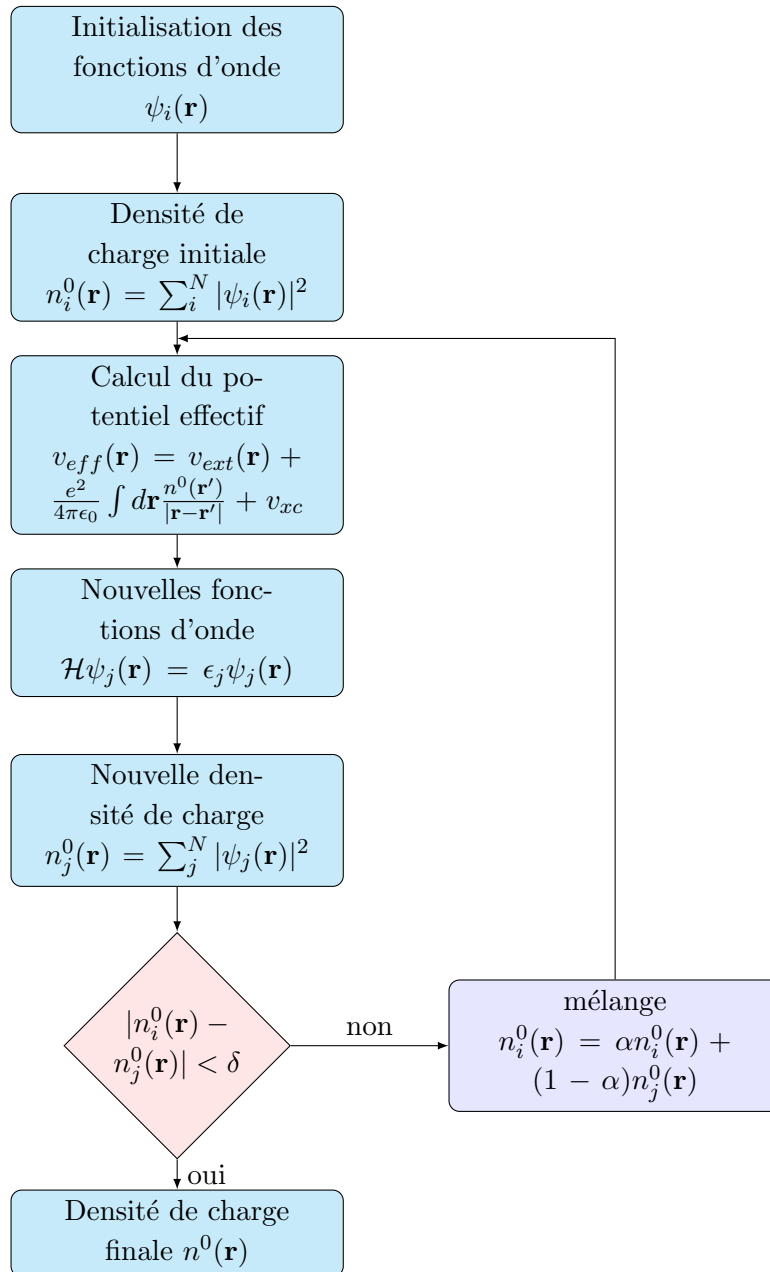


FIGURE 3.3 – Diagramme d'un cycle de calcul auto-cohérent DFT.

3.3.4 Potentiel échange-corrélation

Dans l'équation (3.65), v_{xc} est universel mais il n'est pas connu. Nous devons donc avoir recourt à des approximations.

3.3.4.1 Approximation de la densité locale (LDA)

La première approximation considère que l'énergie d'échange corrélation \mathcal{E}_{xc} est une fonctionnelle locale de la densité [166] :

$$\mathcal{E}_{xc} = \int n(\mathbf{r})[\epsilon_x(n(\mathbf{r})) + \epsilon_c(n(\mathbf{r}))]d\mathbf{r} \quad (3.68)$$

où les termes $\epsilon_{x/c}(n(\mathbf{r}))$ sont les densités d'énergie d'échange et de corrélation pour un électron dans un gaz homogène d'électrons [167]. Le terme d'échange peut être calculé analytiquement [168] :

$$\epsilon_x = \frac{-3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int n(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}} d\mathbf{r}. \quad (3.69)$$

Le terme de corrélation ne possède pas d'expression analytique exacte sauf pour des limites de corrélation nulles ou infinies. Différentes approximations de ce terme ont donné lieu à différentes approximations de la fonctionnelle LDA. Telles que Perdew-Zunger (PZ81), Cole-Perdew (CP), Perdew-Wang (PW92) [169–171], etc. Dans les systèmes où la densité varie lentement, l'approximation LDA donne de bon résultats. Dans les systèmes fortement corrélés, la situation est différente car les effets non locaux deviennent de plus en plus importants.

3.3.4.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

Nous pouvons généraliser le raisonnement précédent en supposant que la densité d'énergie ne dépend plus seulement de la valeur de la densité au point considéré, mais également de son gradient [172],

$$\mathcal{E}_{xc} = \int n(\mathbf{r})[\epsilon_x(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) + \epsilon_c(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))]d\mathbf{r}. \quad (3.70)$$

Cette approximation vise à être plus précise que l'approximation LDA dans les cas où la densité électronique varie rapidement dans l'espace. Cependant, la fonctionnelle GGA n'est pas unique et plusieurs formulations ont été proposées [173–175]. Dans ce travail nous avons fait le choix de l'approche PBE [176], qui donne en général de bons résultats pour les calculs de phonons [177].

3.3.5 Méthode des ondes augmentées par projecteurs (PAW)

Une fois l'approximation du potentiel d'échange et corrélation choisie, l'équation de Schrödinger :

$$\left[\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + v_{eff} \right] \psi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j \psi_j(\mathbf{r}) \quad (3.71)$$

doit être résolue numériquement. La méthode des ondes planes propose de développer les fonctions d'onde en série de Fourier :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}}^k e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (3.72)$$

Cependant, les oscillations rapides des fonctions d'ondes autour des noyaux ne permettent pas une approche aussi simple d'être mise en pratique : le nombre de vecteurs \mathbf{G} nécessaires afin de représenter ces oscillations est trop grand. La méthode PAW (Projector Augmented Waves) de

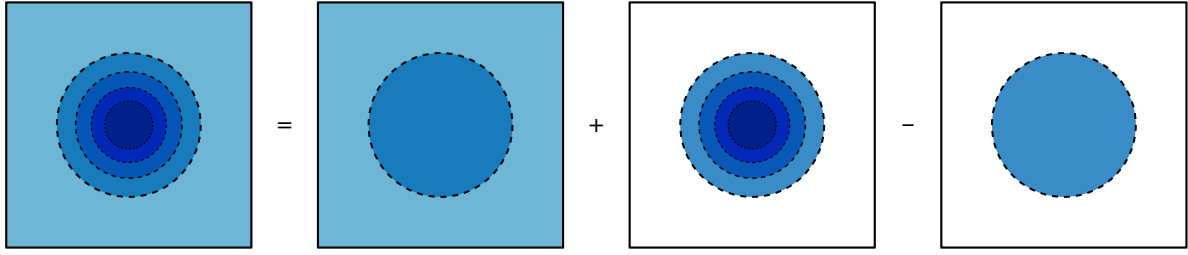


FIGURE 3.4 – Formalisme PAW. Le carré à gauche montre la fonction d’onde du système, le second carré la pseudo-fonctions d’onde $\tilde{\psi}_j(\mathbf{r})$. Les deux contributions sur la droite représentent les différences entre les deux fonctions et sont choisie a priori lors d’un calcul antérieur.

Blöchl en 1994 [178–180] propose de conserver la série d’ondes planes, mais définit un pseudo-hamiltonien, $\tilde{\mathcal{H}}(\mathbf{r})$, qui a les mêmes valeurs propres que \mathcal{H} , ϵ_j , mais où les oscillations autour des noyaux sont supprimées au maximum. Les développements (3.72) sont donc utilisables. Les fonctions propres de $\tilde{\mathcal{H}}(\mathbf{r})$, $\tilde{\psi}_j(\mathbf{r})$ sont alors écrites comme :

$$\tilde{\psi}_j(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}}^k e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (3.73)$$

et leur lien aux fonctions $\psi_j(\mathbf{r})$ est montré sur la figure 3.4

3.3.6 Méthode ”Frozen Phonon”

Maintenant que nous avons décrit la théorie de la fonctionnelle de la densité utilisée pour obtenir l’énergie du système. Nous allons voir comment utiliser cette méthode pour accéder aux constantes de force inter-atomiques nécessaires aux calculs de phonons. Les constantes de force harmoniques et anharmoniques sont définies par :

$$\phi_{l\tau\alpha, l'\tau'\beta} = \frac{\partial^2 V}{\partial \eta_{l\tau\alpha} \partial \eta_{l'\tau'\beta}}, \quad (3.74)$$

$$\phi_{l\tau\alpha, l'\tau'\beta, l''\tau''\gamma} = \frac{\partial^3 V}{\partial \eta_{l\tau\alpha} \partial \eta_{l'\tau'\beta} \partial \eta_{l''\tau''\gamma}}. \quad (3.75)$$

Ce sont les dérivées secondes et tierces de l’énergie potentielle électronique totale en fonction des déplacements des atomes par rapport à leur position d’équilibre. Si nous utilisons la méthode des déplacements finis, les constantes de force peuvent être approximées par [181, 182] :

$$\phi_{l\tau\alpha, l'\tau'\beta} \simeq -\frac{F_{l\tau\alpha}(\Delta\eta_{l'\tau'\beta}) - F_{l\tau\alpha}}{\Delta\eta_{l\tau\alpha}} \quad (3.76)$$

où $F_{l'\tau'\beta}(\Delta\eta_{l\tau\alpha})$ est la force sur l’atome $l'\tau'\beta$ lorsque l’atome $l\tau\alpha$ est déplacé de $\Delta\eta_{l\tau\alpha}$. De la même manière,

$$\phi_{l\tau\alpha, l'\tau'\beta, l''\tau''\gamma} \simeq \frac{F_{l\tau\alpha}(\Delta\eta_{l'\tau'\beta}, \Delta\eta_{l''\tau''\gamma}) - F_{l\tau\alpha}(\Delta\eta_{l'\tau'\beta})}{\Delta\eta_{l'\tau'\beta} \Delta\eta_{l''\tau''\gamma}} \quad (3.77)$$

Cette fois-ci, deux atomes sont déplacés simultanément de leur position d’équilibre. Nous voyons que pour accéder aux constantes de force harmoniques et anharmoniques, nous pouvons effectuer des calculs de structure électronique, ceux-ci permettant d’obtenir l’énergie totale du

système ϵ et donc les forces sur les atomes :

$$F_{l\tau\alpha} = \frac{\partial \epsilon}{\partial R_{l\tau\alpha}}. \quad (3.78)$$

Les formules (3.76) et (3.77) montrent que tous les atomes doivent être déplacés dans les 3 directions de l'espace pour obtenir les constantes de force. Cependant, la symétrie du système peut être utilisée pour réduire le nombre de déplacements nécessaires [183–186].

3.4 Conclusions

Dans ce chapitre la théorie *ab initio* pour calculer la conductivité thermique de phonon à été exposé. Si nous partons de l'Hamiltonien d'un cristal parfait, le développement au second ordre de l'énergie potentielle en fonction des déplacements atomiques nous informe sur les propriétés harmoniques des phonons, tel que les relations de dispersion. Dans ce cadre harmonique aucune dissipation de chaleur n'est possible. Pour prendre en compte des effets de dissipation, le développement doit être fait à un ordre supérieur à 2. Ceci introduit des interactions phonon-phonon. Ensuite pour accéder à la conductivité thermique, l'équation de transport de Boltzmann est appliquée aux phonons. Nous avons exposé l'approximation du temps de relaxation qui néglige les populations de phonon hors équilibre lorsqu'un phonon relaxe vers l'équilibre. Nous avons aussi exposé un solution directe à cette équation, solution que nous utiliserons dans le chapitre suivant. Cette résolution étant dépendante des constantes de force interatomiques harmoniques et anharmoniques du cristal. Pour récupérer numériquement ces constantes de force, nous avons vu qu'il est possible d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité dont nous avons exposé les bases ainsi que les approximations utilisées dans ces travaux.

Propriétés électroniques et thermiques *ab initio* des matériaux half-Heusler NiXSn, X={Ti,Zr,Hf}

Sommaire

4.1	Introduction	55
4.2	Matériaux half-Heusler	56
4.2.1	Structures cristallines des composés half-Heusler	56
4.2.2	Propriétés électroniques des half-Heusler	60
4.2.2.1	Structure de bande électronique	61
4.2.3	Propriétés thermiques des half-Heusler	64
4.2.3.1	Calcul harmonique et quasi-harmonique	64
4.2.3.2	Calcul anharmonique	72
4.3	Synthèse de half-Heusler à l’Onera	79
4.3.1	Introduction	79
4.3.2	Élaborations	79
4.3.3	Caractérisation microstructurale	80
4.3.3.1	Microscope électronique à balayage	80
4.3.4	Mesure de diffusivité thermique	82
4.4	Conclusions et perspectives	85

4.1 Introduction

Comme nous l’avons vu précédemment, la démarche expérimentale pour réduire la conductivité thermique de réseau consiste à introduire, à plusieurs échelles, des défauts dont le rôle est de diffuser les phonons. À chaque échelle, les défauts sont spécifiques et il peut donc cohabiter différents types d’objet dans un matériau chacun permettant de perturber la propagation des phonons à une longueur d’onde spécifique. À l’échelle la plus fine, la première étape pour manipuler les propriétés du matériau consiste à introduire des éléments en solution solide. La

plupart du temps, ce sont des substitutions d'éléments chimiques qui permettent d'introduire des fluctuations de masse et de constantes de force. Ce sont le plus souvent les petites longueurs d'onde qui sont affectées par ces défauts ponctuels. Pour poser le problème et afin de comprendre chaque étape expérimentale, il est nécessaire de bien modéliser les propriétés thermiques de la matrice parfaite des matériaux complexes. Ce chapitre est consacré à cette étude. Dans notre cas, les matrices de référence sont tout simplement les composés half-Heusler parfaits, NiTiSn, NiZrSn et NiHfSn. Notre étude nous a conduit à d'abord effectuer une analyse de la stabilité des configurations possibles de l'ordre atomique dans les composés half-Heusler. Nous montrons que toutes les configurations ne sont pas équivalentes. Ensuite, bien qu'elles ne constituent pas notre premier objectif, les propriétés électroniques des half-Heusler seront présentées. Elles sont un préalable à l'étude des propriétés thermiques. L'étude des propriétés thermiques est divisée en deux grandes parties correspondant à deux niveaux d'approximation successifs : une approximation harmonique (au premier ordre) et une anharmonique, indispensable pour modéliser la conduction. L'objectif final étant, bien sûr, de calculer la conductivité thermique. Une étude comparative avec les diverses expériences disponibles est aussi présentée.

4.2 Matériaux half-Heusler

4.2.1 Structures cristallines des composés half-Heusler

La structure cristalline a été rapidement décrite dans le chapitre d'introduction des half-Heusler, ici nous donnons plus de détails. Les matériaux de type Heusler apparaissent sous deux grandes familles qui diffèrent par leurs stœchiométries. La première famille est constituée des half-Heusler de stœchiométrie 1:1:1 et la seconde famille par les full-Heusler de stœchiométrie 2:1:1. La première famille, qui est étudiée dans ce travail, cristallise dans une structure cubique avec pour formule générale XYZ . Cette structure, non centro-symétrique, appartient au groupe d'espace $F\bar{4}3m$. La structure cristallographique des composés half-Heusler est souvent mal décrite dans la littérature. Ceci est notamment dû au nombre impressionnant de matériaux half-Heusler que l'on peut synthétiser. Généralement, la structure prototype utilisée pour représenter les half-Heusler, MgAgAs est elle même une exception et ne cristallise pas vers une structure qu'adopte la majorité des half-Heusler [93, 187, 188]

Phases α , β et γ

Dans cette partie, nous analysons la structure cristalline des composés half-Heusler NiTiSn, NiZrSn et NiHfSn. Les structures half-Heusler peuvent être vues comme quatre sous réseaux cubiques à faces centrées s'interpénétrant, avec un des sous-réseaux vide. Il y a quatre positions de Wickoff de multiplicité 4, ($4a$, $4b$, $4c$ et $4d$) correspondant à chacun des quatre sous-réseaux. Prenons l'exemple de la phase half-Heusler NiTiSn. Chaque élément, nickel, titane ou étain occupe un sous-réseau cubique à faces centrées correspondant à l'une des positions de Wickoff. Il existe ici plusieurs manières de distribuer les atomes sur les différents sous réseaux tout en gardant la symétrie du groupe d'espace. Par exemple, le nickel peut être placé en position de Wickoff $4a$, mais aussi sur les positions $4b$, $4c$ ou $4d$. Il reste ensuite 3 possibilités pour le deuxième atome et enfin 2 possibilités pour le troisième et dernier atome. En effectuant toutes ces permutations on trouve donc 24 configurations possibles, mais parmi celles-ci, plusieurs sont

équivalentes. Il n'existe en fait que 3 classes de configurations inéquivalentes comprenant chacune 8 configurations équivalentes. Chaque classe de configurations inéquivalentes correspond à une phase, les phases α , β et γ . Les tableaux 4.1, 4.2 et 4.3 regroupent toutes les phases ainsi que les énergies et paramètres de mailles pour les trois half-Heusler à l'étude.

Phase	Ni	Ti	Sn	Energie (eV/atome)	ΔE (eV/atome)	Paramètre de maille (Å)
α	4a	4c	4b	-5.570	0.677	6.14
β	4b	4a	4c	-5.595	0.652	6.12
γ	4c	4b	4a	-6.247	0.0	5.94

TABLEAU 4.1 – Tableau des phases possibles du composé half-Heusler NiTiSn, définies par la nature des atomes occupant les positions de Wickoff. Les énergies totales électroniques par atome ainsi que les paramètres de maille sont indiqués. Il existe trois classes de configurations inéquivalentes qui ont des énergies de formation différentes.

Phase	Ni	Zr	Sn	Energie (eV/atome)	ΔE (eV/atome)	Paramètre de maille (Å)
α	4a	4c	4b	-5.622	1.028	6.49
β	4b	4a	4c	-5.829	0.821	6.40
γ	4c	4b	4a	-6.650	0.0	6.15

TABLEAU 4.2 – Tableau des phases possibles du composé half-Heusler NiZrSn, définies par la nature des atomes occupant les positions de Wickoff. Les énergies totales électroniques par atome ainsi que les paramètres de maille sont indiqués. Il existe trois classes de configurations inéquivalentes qui ont des énergies de formation différentes.

Phase	Ni	Hf	Sn	Energie (eV/atome)	ΔE (eV/atome)	Paramètre de maille (Å)
α	4a	4c	4b	-6.041	1.025	6.47
β	4b	4a	4c	-6.201	0.865	6.35
γ	4c	4b	4a	-7.066	0.0	6.11

TABLEAU 4.3 – Tableau des phases possibles du composé half-Heusler NiHfSn, définies par la nature des atomes occupant les positions de Wickoff. Les énergies totales électroniques par atome ainsi que les paramètres de maille sont indiqués. Il existe trois classes de configurations inéquivalentes qui ont des énergies de formation différentes.

La phase γ minimise l'énergie totale et est donc la structure la plus stable. Cette configuration possède aussi le plus petit paramètre de maille, soit $a = 5.94$ Å. Il est important de noter que les paramètres de maille des 2 autres phases NiTiSn correspondent aux paramètres de maille des composés NiZrSn et NiHfSn dans leur phases la plus stable (γ). Les expérimentateurs ont souvent recours à un mélange de ces trois composés pour obtenir un matériau aux meilleures propriétés. Avec un apport, même faible, d'éléments en substitution, l'une ou l'autre

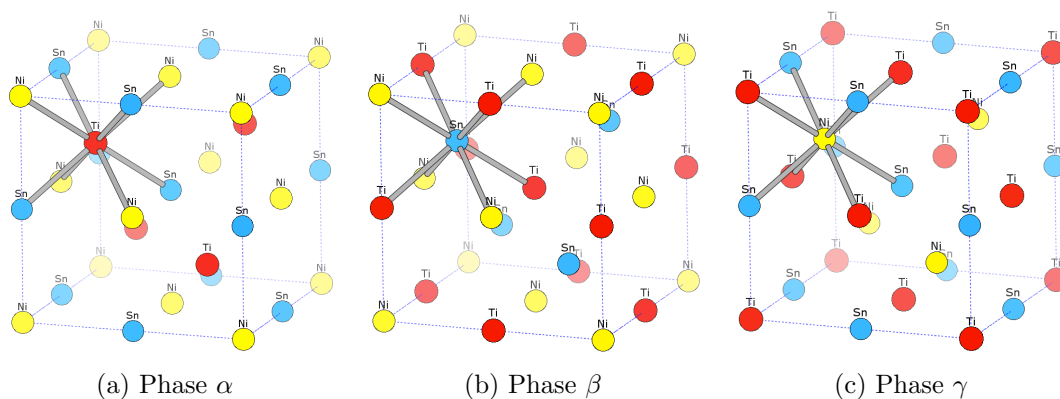


FIGURE 4.1 – Les trois structures cristallines non équivalentes half-Heusler.

des phases énergétiquement moins favorables à la stœchiométrie pourrait se trouver stabilisée. Ainsi, le paramètre de maille pourrait se rapprocher de ceux de NiZrSn et de NiHfSn. Les trois phases non équivalentes peuvent être vue comme ceci : il y a trois sites (c.-à-d. trois positions de Wickoff occupées sur quatre) possibles pour répartir les éléments Ni, Ti et Sn. En raison du sous-réseau lacunaire de la structure, deux de ces éléments ont 4 premiers voisins et le troisième élément a 8 premiers voisins. Les premiers voisins sont séparés les uns des autres par des vecteurs de type $\vec{t} = (\frac{1}{2}, 0, 0)a$. Les trois configurations possibles sont les suivantes :

Phase α : Les atomes de titane ont 4 atomes de nickel et 4 atomes d'étain en premiers voisins.
Les atomes de nickel et d'étain ont chacun 4 atomes de titane premiers voisins.

Phase β : Les atomes d'étain ont 4 atomes de nickel et 4 atomes de titane en premiers voisins.
Les atomes de nickel et de titane ont chacun 4 atomes d'étain premiers voisins.

Phase γ : Les atomes de nickel ont 4 atomes de titane et 4 atomes d'étain en premiers voisins.
Les atomes de titane et d'étain ont chacun 4 atomes de nickel premiers voisins.

Ces trois configurations sont représentées sur la figure 4.22. Ceci reste valable pour les deux autres composés NiZrSn et NiHfSn, il suffit juste de remplacer les atomes de titane par des atomes de zirconium ou de hafnium et le raisonnement reste le même. La phase γ est la plus stable. Il est bon de noter que, dans la littérature, les structures identifiées expérimentalement ne correspondent pas toujours à la phase γ . En effet, deux articles [77, 189], cités dans le Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases [188] font état de deux phases différentes pour le même composé NiTiSn. Dans la première référence [189] les auteurs identifient la phase α et dans la seconde référence [77] c'est la phase β . Dans les deux cas, les observations sont en contradiction avec les prédictions de la DFT. Ceci est vraisemblablement dû au fait que ces mesures sont assez anciennes et que les phases sont difficiles à discriminer par diffraction de rayons X. Afin de compléter cette étude, il est nécessaire de regarder l'influence du paramètre de maille sur l'énergie du système. Nous avons donc fait un calcul statique de structure électronique. Cela consiste à fixer les positions atomiques des éléments et ne changer uniquement que le paramètre de maille. La figure 4.2 montre l'énergie totale en fonction du paramètre de maille pour les trois configurations α , β et γ . Pour chaque paramètre de maille, un calcul statique est effectué en fixant les paramètres de maille. Pour les trois composés, nous obtenons des valeurs du paramètre de maille très proches de la mesure expérimentale. Dans le cas de NiTiSn, expérimentalement, des valeurs voisines de 5.93 Å sont rapportées

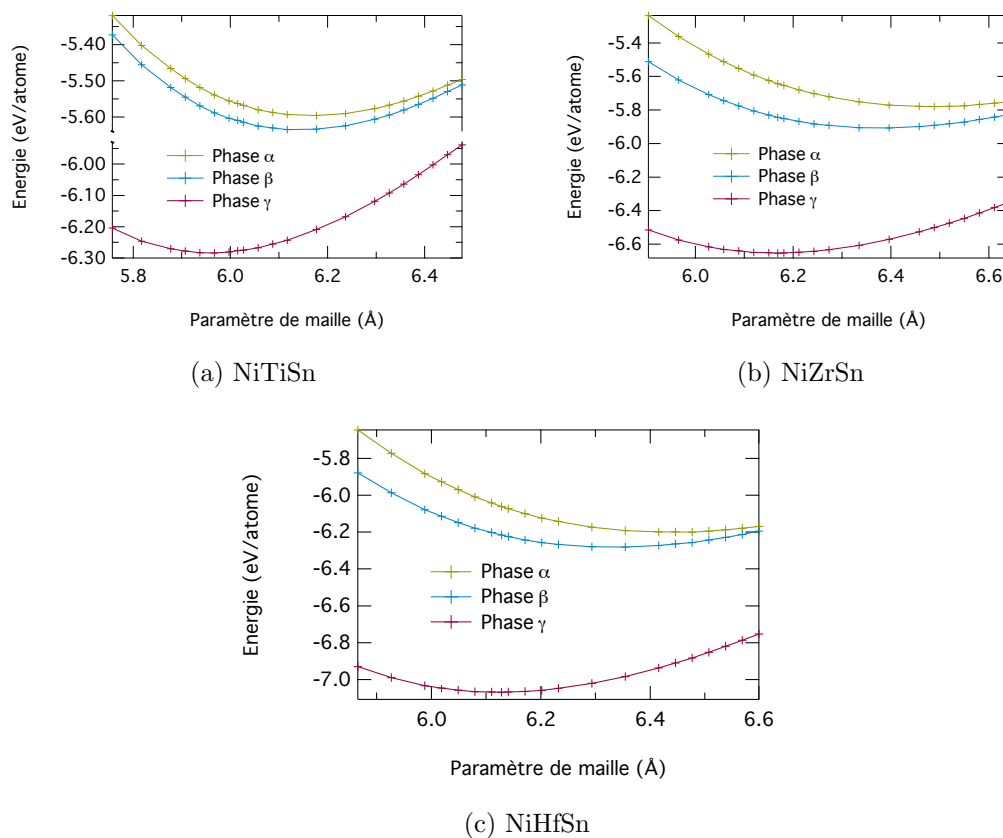


FIGURE 4.2 – Évolution de l'énergie en fonction du paramètre de maille pour les trois compositions et les trois configurations d'ordre.

Référence	NiTiSn (Å)	NiZrSn (Å)	NiHfSn (Å)
Ce travail	5.94	6.15	6.11
[7] ^{exp}	5.93	6.11	6.08
[77] ^{exp}	5.94	6.11	6.08
[198] ^{théorie}	5.81	6.07	5.95
[132] ^{théorie}	5.85	6.04	5.99
[192] ^{théorie}	5.95	6.14	6.12
[133] ^{exp}	5.93	-	-
[189] ^{exp}	5.92	-	-
[130] ^{exp}	5.92	-	-
[130] ^{théorie}	5.95	-	-
[193] ^{théorie}	5.95	-	-
[194] ^{théorie}	5.96	-	-
[195] ^{théorie}	5.99	-	-
[196] ^{théorie}	5.84	-	-
[197] ^{théorie}	5.83	-	-
[197] ^{théorie}	5.97	-	-

TABLEAU 4.4 – Paramètres de maille des trois phases half-Heusler à l'étude (Å).

[77, 130, 133, 189–191]. Nos résultats sont aussi en bon accord avec des calculs théoriques récents utilisant l'approximation GGA [130, 192–195], ainsi que ceux utilisant l'approximation LDA [132, 134, 196–198], qui néanmoins donnent des valeurs plus petites, voir tableau 4.4. Nous avons donc vu que sur les trois phases α , β et γ , la phase γ est la plus stable, car elle minimise l'énergie totale électronique. C'est donc la phase la plus susceptible d'exister. Dans la suite de cette étude nous allons donc effectuer tous nos calculs DFT avec la phase γ .

4.2.2 Propriétés électroniques des half-Heusler

Dans cette partie, les calculs de la structure électronique sont présentés. Ils serviront de base pour le calcul des propriétés thermiques. Dans un premier temps nous allons définir le cadre numérique de cette étude, c'est à dire les choix qui ont été faits quant aux paramètres numériques permettant d'assurer la bonne convergence des calculs de structure électronique. L'étude de la structure électronique va nous permettre aussi de justifier la plus grande stabilité de la configuration γ . Dans un second temps, nous pourrons commencer à discuter plus en détail la structure électronique des composés half-Heusler NiTiSn, NiZrSn et NiHfSn. Nous nous focaliserons majoritairement sur les densités d'état ainsi que les structures de bande. Une étude comparative de ces trois composés sera présentée et va nous permettre d'identifier les modifications induites au niveau de la structure électronique par la substitution des atomes de titane, de zirconium et d'étain. Ces modifications peuvent avoir une forte influence sur le transport électrique. Le paramètre zT d'un matériau thermoélectrique est proportionnel à la conductivité électrique ainsi qu'au carré du coefficient Seebeck. Ces deux propriétés étant déterminées par la structure électronique.

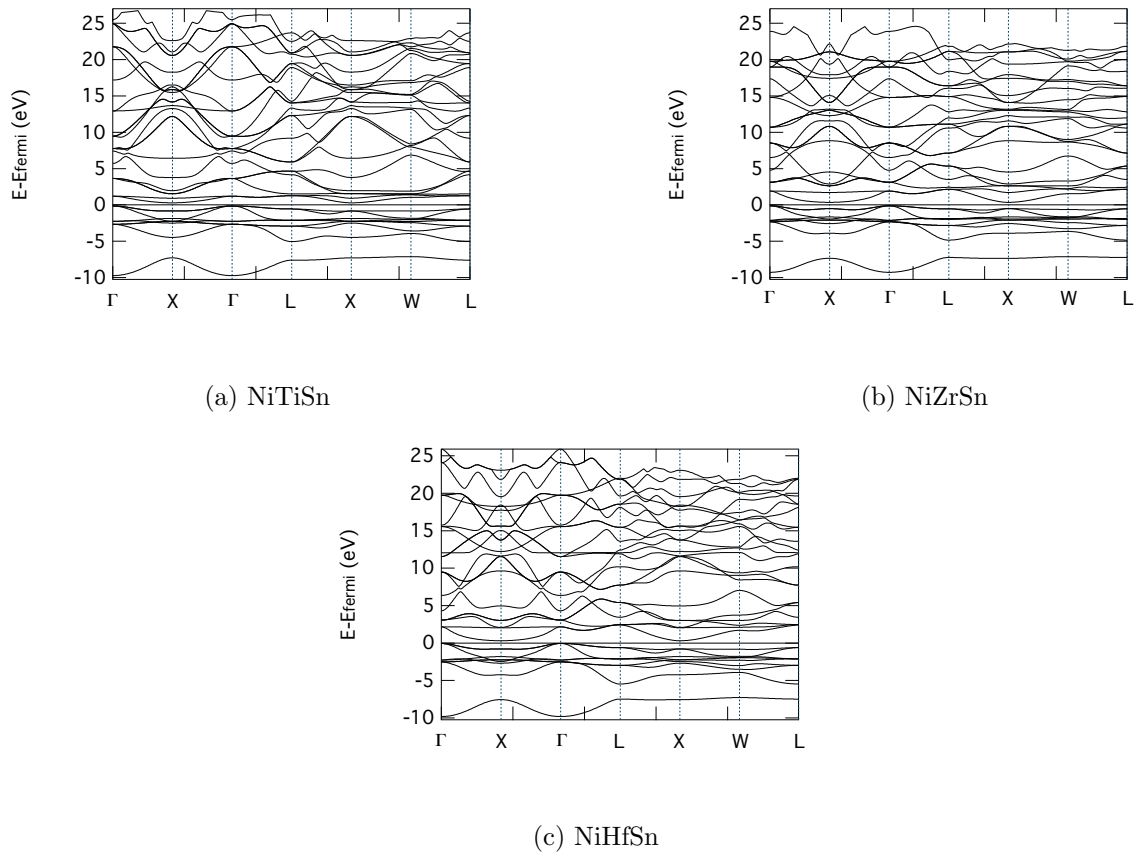


FIGURE 4.3 – Structure de bande des half-Heusler NiTiSn, NiZrSn et NiHfSn.

4.2.2.1 Structure de bande électronique

Les structures de bandes ainsi que les densités d'états, sont déduites des fonctions d'ondes du système résultant d'un cycle auto-cohérent DFT, comme cela a été décrit dans le chapitre 3. Nous avons utilisé le code VASP [157–159, 161, 162] avec des pseudopotentiels PAW [160, 178] et l'approximation PBE [176, 199] pour le potentiel d'échange et corrélation. Le calcul dépend de plusieurs paramètres numériques pour lesquels des tests de convergence ont été effectués au préalable. Dans notre étude, les critères de convergence ont pu être poussés suffisamment pour obtenir une excellente précision. Pour le cycle auto-cohérent, nous avons choisi une énergie (cut-off) de coupure du développement des fonctions d'onde sur une base d'ondes planes de 400 eV. Le critère de convergence de l'énergie est fixé à 10^{-8} eV. L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été effectué grâce à une grille régulière de $50 \times 50 \times 50$ avec un total de 3107 points k irréductibles. Les électrons $4s^23d^8$ sont traités comme des électrons de valence pour le nickel, les électrons $4s^23d^2$ pour le titane, $5s^24d^2$ pour le zirconium, $6s^25d^2$ pour l'hafnium ainsi que les électrons $5s^25p^2$ pour l'étain. Ensuite, pour représenter la structure de bande, l'énergie est calculée suivant plusieurs trajets remarquables de la zone de Brillouin. Chaque trajet est échantillonné avec 100 points k . Les structures de bandes pour les trois composés NiTiSn, NiZrSn et NiHfSn, sont respectivement présentées sur les figures 4.3a, 4.3b et 4.3c.

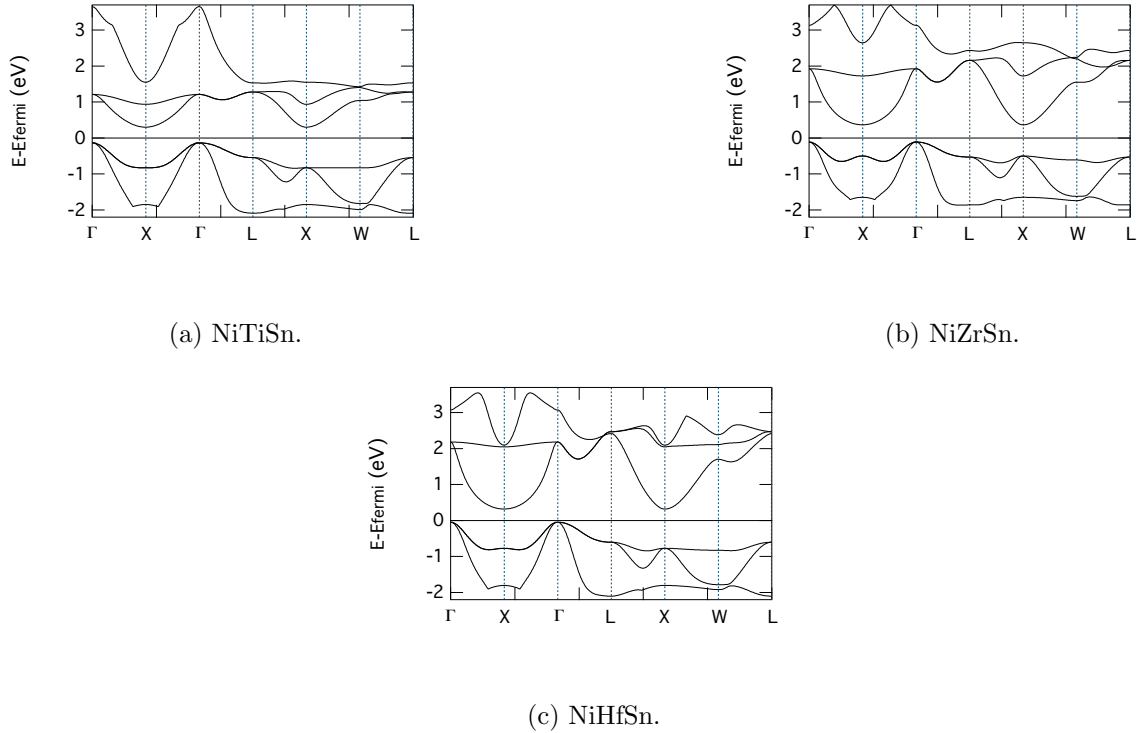


FIGURE 4.4 – Structure de bande des half-Heusler NiTiSn, NiZrSn et NiHfSn : zoom autour du niveau de Fermi.

Premièrement, on constate que ces trois composés sont des semi-conducteurs à gap indirect. Le gap direct et le gap indirect des trois half-Heusler NiTiSn, NiZrSn et NiHfSn sont regroupés dans le tableau 4.5. Les figures 4.4a, 4.4b et 4.4c sont des agrandissements des figures précédentes afin de mieux visualiser le gap direct et le gap indirect. Dans les trois cas, le gap indirect est suivant la direction $\Gamma \rightarrow X$ et de l'ordre de grandeur de ~ 0.4 eV. Expérimentalement, Aliev et *al.* [61] ont observé un gap de 0.12 eV. Ce désaccord entre l'évaluation théorique du gap en DFT et sa mesure expérimentale est un fait général et bien connu. La DFT surestime le gap. Nos calculs sont effectués dans l'état fondamental avec une approximation à une particule qui est insuffisante pour décrire le gap. Une autre partie de la différence entre l'expérience et la théorie pourrait aussi être due à l'effet des impuretés qui perturbent les distributions de charge.

Plusieurs articles théoriques rapportent des gaps entre 0.4 et 0.45 eV en utilisant les fonctionnelles GGA [130, 190, 193, 194] et des gaps entre 0.47 et 0.51 eV avec des fonctionnelles LDA [132, 197, 200]. La valeur que nous avons calculée est en bon accord avec ces calculs. Les différences résident principalement dans l'utilisation de pseudo-potentiels différents. Les gaps directs sont situés aux points de haute symétrie X et sont de l'ordre de 1 eV. Dans les trois cas, on remarque que les gaps sont très similaires. Ceci est dû au fait que la seule différence entre ces trois composés sont les atomes de titane, de zirconium et d'hafnium qui sont situés dans la même colonne du tableau périodique. Les états de valence de ces atomes sont très similaires, ce qui n'implique que de légères modifications de la structure électronique. Il est important de noter que, pour les configurations les moins stables des half-Heusler, c'est-à-dire les configura-

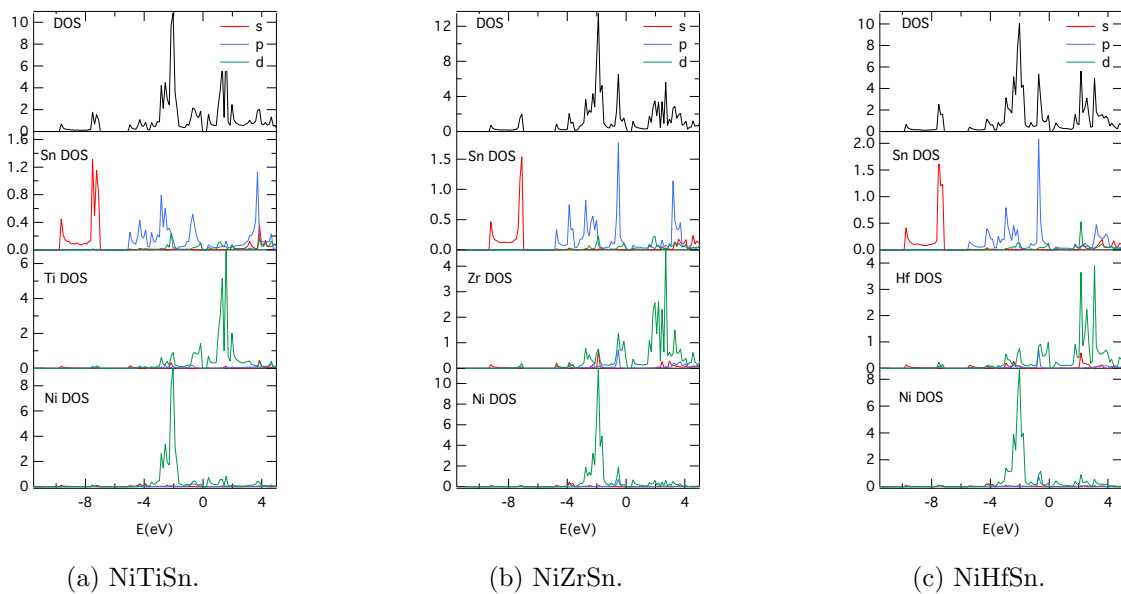


FIGURE 4.5 – Densité d'état projetée du composé NiTiSn (a), NiZrSn (b) et NiHfSn(c).

tions α et β , ces structures sont métalliques et ne possèdent donc pas de gap. La formation du gap est très certainement liée à la stabilité de la configuration γ . Grâce à une analyse de type liaisons fortes, Serdar Ögüt et Karin M. Rabe [198] ont identifié des mécanismes potentiellement à l'origine de la formation du gap. Premièrement, une hybridation $p - d$ du sous-réseau $\text{Sn}X$ ($X=\text{Ti}$, Zr ou Hf) empêche les bandes près du niveau de Fermi de se chevaucher. (Les états Γ_{15} en dessous du niveau de Fermi rejoindraient les états X_5 au-dessus du niveau de Fermi résultant en une fermeture du gap). Ceci peut être observé grâce aux densités d'état projetées sur chaque site atomique et chaque moment s , p et d figure 4.5a, 4.5b et 4.5c.

TABLEAU 4.5 – Gaps dans les structures parfaites.

Composé	gap indirect	gap direct
	(eV)	(eV)
NiTiSn	0.43	1.13
NiZrSn	0.48	0.86
NiHfSn	0.36	1.09

4.2.3 Propriétés thermiques des half-Heusler

Les bases de la structure électronique des trois composés half-Heusler étant posées, nous pouvons maintenant nous atteler à la modélisation des phonons et au calcul de leurs propriétés thermiques. Dans un premier temps, les approximations harmoniques et quasi-harmoniques sont utilisées. L'approximation harmonique nous permet de calculer toutes les propriétés thermodynamiques à volume constant, tandis que l'approximation quasi-harmonique nous permet d'accéder aux propriétés thermodynamiques à pression constante. Dans cette partie nous présentons des résultats utilisant la méthode des déplacements finis présentée au chapitre 3. Néanmoins, aucune de ces deux approximations (harmonique et quasi-harmonique) ne permet d'accéder à la conductivité thermique. En effet, ici, aucune interaction entre phonons n'est prise en compte. Les phonons étant des modes propres du système, ils sont orthogonaux entre eux et restent indéfiniment dans leur état. Dans ce cas, les phonons ont des temps de vie infinis et sont libres de se déplacer sans résistance. Par conséquent, il en résulterait une conductivité thermique infinie. Afin d'inclure des effets résistifs à la propagation de ces phonons, il est nécessaire d'aller au delà des approximations harmoniques et quasi harmoniques. Dans cette étude nous avons pris en compte les effets anharmoniques jusqu'au troisième ordre (*cf* chapitre 3). C'est-à-dire que nous considérons des processus faisant intervenir trois phonons. Dans le cas des composés à l'étude, ces processus semblent suffisants pour obtenir la conductivité thermique. La première partie de ce chapitre sera donc dédiée à l'étude harmonique et quasi-harmonique des composés half-Heusler NiTiSn, NiZrSn ainsi que NiHfSn. La partie suivante sera elle consacrée au calcul anharmonique qui nous permettra d'accéder à la conductivité thermique des trois composés. Une étude comparative sera présentée permettant de mettre en évidence les modifications apportées quand on se déplace dans la colonne IV B du tableau périodique, du titane au hafnium.

4.2.3.1 Calcul harmonique et quasi-harmonique

Cette partie est dédiée au calcul harmonique où nous utilisons la méthode *Frozen Phonon*. Dans le cas des half-Heusler qui appartiennent au groupe d'espace $F\bar{4}3m$ et après application des symétries, trois déplacements atomiques donnant lieu à trois calculs DFT indépendants sont nécessaires. En effet, en principe, trois déplacements dans les directions x , y et z pour tous les atomes de la maille utilisée seraient nécessaires. Mais puisque le cristal est cubique toutes ces directions sont équivalentes et il suffit de déplacer chaque atome dans une seule direction. Il suffit donc d'un déplacement par site et par direction, soit simplement trois calculs DFT indépendant. Les cycles auto-cohérents DFT ont été effectués en utilisant les mêmes pseudo-potentiels que pour les calculs de structure électronique du paragraphe précédent. Des constantes de force harmoniques nous déduisons la matrice dynamique. Cette matrice nous permet, dans un premier temps de calculer les énergies propres et les modes propres de vibration du cristal, c'est-à-dire les relations de dispersion des fréquences de vibration des phonons de la zone de Brillouin.

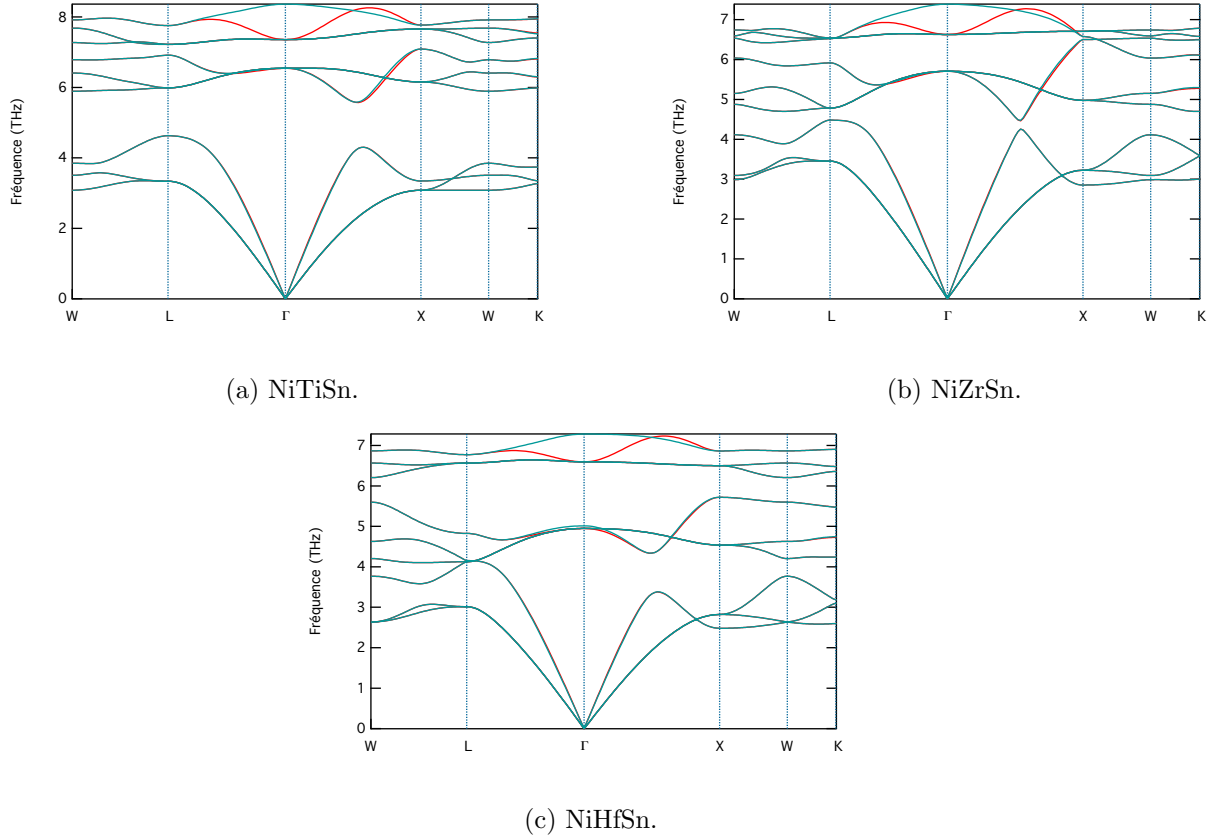


FIGURE 4.6 – Structure de bande de phonon des composés NiTiSn (a), NiZrSn (b) et NiHfSn (c). Les bandes vertes ont été calculées en prenant en compte le terme de correction non analytique. Elles sont comparés au bandes rouges où la correction n'a pas été prise en compte.

Structure de bande et densité d'état : Ces relations sont tracées sur les figures 4.6a, 4.6b et 4.6c suivant des directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin, pour les composés NiTiSn, NiZrSn et NiHfSn, respectivement.

Dans certain cristaux non métalliques, une polarisation peut apparaître créant un champ électrique macroscopique qui est susceptible de changer les forces sur les atomes. [201–204]. C'est une interaction à longue distance qui peut être prise en compte en ajoutant un terme correctif à la matrice dynamique :

$$D_{\alpha\beta}(jj', q \rightarrow 0) = D_{\alpha\beta}(jj', q = 0) + \frac{4\pi}{\sqrt{V}m_j m_{j'}} \frac{(\sum_{\gamma} q_{\gamma} Z_{j,\gamma}^*) (\sum_{\gamma'} q_{\gamma'} Z_{j',\gamma'}^*)}{\sum_{\alpha\beta} q_{\alpha} \epsilon_{\alpha\beta}^{\infty} q_{\beta}}. \quad (4.1)$$

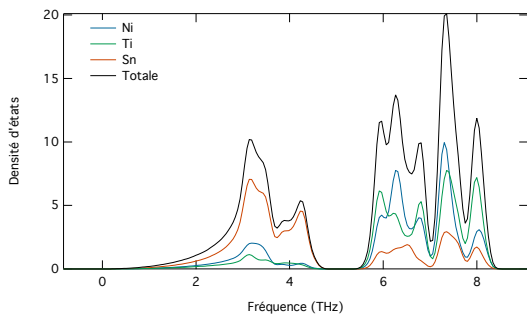
$D_{\alpha\beta}(jj', q \rightarrow 0)$ est la matrice dynamique entre les atomes j et j' autour du point Γ ($q \rightarrow 0$), α et β sont les directions de l'espace. $D_{\alpha\beta}(jj', q = 0)$ est la matrice dynamique au point Γ sans correction. Le dernier terme de l'équation représente la correction due à la polarisation. Cette correction dépend des masses des atomes m_j , du volume du crystal V , des charges de Born du composé Z^* et du tenseur diélectrique macroscopique $\epsilon_{\alpha\beta}^{\infty}$. Pour ajouter cette correction, il est nécessaire de calculer le tenseur diélectrique macroscopique statique du crystal. Ceci peut être

	Z_{Ni}^*	Z_X^*	Z_{Sn}^*	ϵ
X=Ti	-4.00797	2.87171	1.14128	24.544
X=Zr	-3.67644	2.65722	0.91397	22.381
X=Hf	-3.69219	2.73487	0.84914	21.265

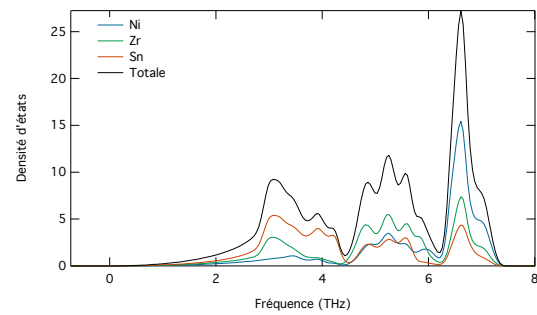
TABLEAU 4.6 – Valeurs des charges de Born et du tenseur diélectrique utilisées pour le calcul de la correction à la matrice dynamique. Le cristal étant cubique les valeurs sont les mêmes dans toutes les directions.

réalisé grâce à la DFPT (Density Functional Perturbation Theory), où la réponse linéaire est mesurée par l'application d'un champ électrique successivement dans les trois directions de l'espace. Cela nous permet aussi d'obtenir les charges effectives de Born. Ces charges représentent la variation de la polarisation en fonction du déplacement d'un atome. Cette contribution a pour effet majeur de lever une dégénérescence dans les branches optiques. Les structures de bande avec et sans cette contribution sont tracées sur les figures 4.6a 4.6b et 4.6c. Les bandes tracées en vert ont été calculées en prenant en compte cette contribution tandis que les bandes en rouge ont été calculées sans cette contribution. Nous observons la levée de dégénérescence ainsi que la correction en fréquence de certains niveaux optiques autour du point Γ . Le tableau 4.6 regroupe les valeurs des charges effectives de Born Z^* ainsi que le tenseur diélectrique ϵ .

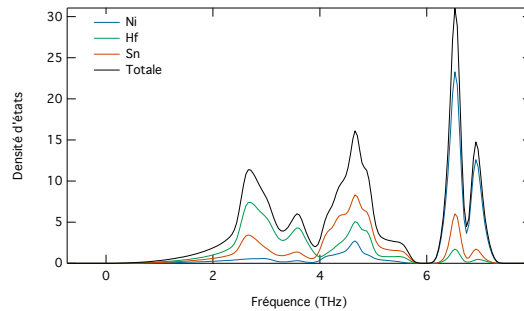
La présence de fréquences imaginaires dans les relations de dispersion des phonons correspondent à des modes de vibration imaginaires, caractéristiques d'instabilités dynamiques du cristal. De telles fréquences imaginaires sont souvent le signe qu'il existe une transition de phase proche (en température ou en concentration). Nous n'observons pas de mode imaginaire dans les trois cas, ce qui indique l'absence de transition de phase de type displacive pour les trois composés, en accord avec les expériences. Dans le cas de NiTiSn, un gap est présent dans la relation de dispersion, entre les branches acoustiques et optiques. Ce gap est fermé pour NiZrSn ainsi que NiHfSn. La formation de ce gap peut être comprise grâce aux masses des atomes. En effet, les fréquences de vibration des phonons ont une dépendance en $\sqrt{\frac{k}{m}}$, k étant les constantes de force et m les masses des atomes. Dans le cas du titane, la différence de masse entre les atomes de titane et les atomes d'étain est grande. Leurs fréquences propres de vibration sont donc éloignées, ce qui participe à la formation du gap. Dans le cas du composé NiHfSn, un gap apparaît aussi dans les relations de dispersion. Cette fois-ci, le gap n'est pas situé entre les branches acoustiques et les branches optiques mais est interne aux branches optiques. Ceci est dû à la grande différence de masse entre les atomes de hafnium et ceux de nickel. La contribution de chaque atome aux relations de dispersion peut être visualisée à l'aide des densités d'états projetées. Pour les trois composés, NiXSn, avec X =Ti, Zr ou Sn, ces contributions sont montrées figures 4.7a, 4.7b, 4.7c. D'après la structure cristalline des composés half-Heusler, les atomes d'étain ainsi que les atomes X =Ti, Zr ou Hf sont localisés sur des réseaux cubiques faces centrées avec un décalage de $a/2$ par rapport aux axes de la maille cubique. Les atomes de nickel remplissent la moitié des sites octaédriques, l'autre moitié étant des lacunes. Tous les atomes dans la structure se placent sur des sites de même groupe ponctuel de symétrie $\bar{4}3m$. Néanmoins chaque atome possède un environnement différent. Les atomes de nickel ont pour premier voisin quatre atomes d'étain ainsi que quatre atomes X , chacun distant de $a\sqrt{3}/4$. Res-



(a) Densité d'états projetée du composé NiTiSn



(b) Densité d'états projetée du composé NiZrSn



(c) Densité d'états projetée du composé NiHfSn

FIGURE 4.7 – Densités d'états de phonon

pectivement, les atomes d'étain ont un environnement en premiers voisins composé de quatre atomes de nickel, toujours distant de $a\sqrt{3}/4$, ainsi que de six atomes X distant de $a/2$. De même pour les atomes X , leur environnement est composé de quatre atomes de nickel ainsi que de six atomes d'étain. C'est ce qui est observé sur les densités d'états figures 4.6a. Dans le cas de NiTiSn, les états provenant des atomes les plus lourds, les atomes d'étain, sont localisés dans la partie basse fréquence du spectre tandis que les états à hautes fréquences sont occupés par les atomes de nickel ainsi que ceux de titane. Les atomes de nickel ($Z = 28$) et les atomes de titane ($Z = 22$) possèdent des masses relativement proches par conséquent leurs modes de vibration sont fortement couplés. Dans le cas du half-Heusler NiHfSn, la partie basse fréquence du spectre est cette fois-ci dominée par les atomes de hafnium ($Z = 72$). La partie haute fréquence est majoritairement dominée par les atomes de nickel et d'étain. Étant donné leur grande différence de masse, l'hybridation est faible et les états sont nécessairement plus localisés. La situation de NiZrSn est intermédiaire. Les états provenant des atomes d'étain et de zirconium dominent les basses fréquences tandis que la partie haute fréquence est dominée par l'atome le plus léger, le nickel. La différence de masse entre les différents atomes de ce composé est relativement faible. Cela a pour effet de fermer le gap séparant les modes acoustiques et optiques des deux autres composés NiTiSn et NiHfSn. Pour des fréquences intermédiaires, autour de 5,5 THz, on observe un mélange à peu près homogène d'états provenant de chaque atome en raison de leur faible différence de masse. À basse fréquence, entre 2 THz et 4,5 THz, les relations de dispersion du composé NiTiSn sont dominées par les atomes d'étain. Cette contribution diminue dans le cas de NiZrSn et est encore plus faible dans le cas de NiHfSn. Les trois dernière branches optiques de tous ces composés sont relativement plates, ce qui indique une faible dispersion et se traduit

par des pics localisés dans les densités d'états. Dans le cas du titane, on peut identifier trois régimes dans la densité d'état. Un régime acoustique à basse fréquence, de 0 THz à 4,5 THz, majoritairement dominé par les atomes d'étain ainsi qu'un régime à haute fréquence entre 5 THz et 8,5 THz, où l'on voit apparaître plusieurs pics, majoritairement dominés par les atomes de titane et de nickel. Pour les composés contenant le zirconium et le hafnium, la situation est un peu différente. Nous pouvons aussi identifier trois régimes. Un régime basse fréquence dominé cette fois ci par les atomes d'étain mais aussi par les atomes de zirconium ou de hafnium. Le gap dans le régime intermédiaire disparaît laissant place à une densité d'état où les trois atomes contribuent. Il est intéressant de noter quand dans les trois cas, Ti, Zr et Hf, les densités d'état présentent d'autres particularités communes. Une séparation des branches optiques et des branches acoustiques est clairement identifiable. Le cas extrême étant celui du titane où un gap sépare les branches. Pour les deux autres composés, ce gap n'est pas présent mais il y a un minimum dans la densité d'état. De même, dans les trois cas, une séparation des niveaux optiques est présente. Cette séparation est d'autant plus importante dans le cas de NiHfSn en raison de la présence du gap. Expérimentalement, grâce à des mesures de spectroscopie Raman ou infra-rouge, il est possible d'obtenir les fréquences de vibration des phonons optiques au point Γ de la zone de Brillouin [205–208]. Il est important de noter que les expériences sont faites à des températures de 80 K et 300 K alors que les calculs sont fait à 0 K. De plus, il ne faut pas oublier que les calculs sont effectués sur des monocristaux parfait. Expérimentalement, la synthèse de monocristaux est très difficile, des défauts subsistent toujours et sont susceptibles d'influencer les mesures. Dans les tableaux 4.7, 4.9 et 4.8 les fréquences des phonons optiques au point Γ sont comparées avec les expériences ainsi que d'autre calculs théoriques quand ils sont disponibles. Dans les trois cas, NiTiSn, NiZrSn et NiHfSn, les valeurs obtenues sont en accord avec les expériences. Dans tous les cas, nous sous-évaluons les fréquences de vibrations. Le plus gros écart est observé pour les phonons longitudinaux optiques de NiZrSn où nous sous-évaluons la fréquence d'environ 7 %.

	Expériences				Calcul		
	80 K		300 K		0 K		
	Ref. [205]	Ref. [205]	Ref. [206]	Ref. [206]	Cette étude	Ref. [207]	Ref. [208]
TO1	6.59	-	6.65	6.68	6.54	6.14	6.56
TO2	7.64	7.97	7.61	7.70	7.36	7.43	7.43
LO1	-	-	-	6.69	6.54	6.17	6.59
LO2	8.54	8.75	-	8.61	8.36	8.51	8.42

TABLEAU 4.7 – Fréquences de vibration des phonons en centre de zone du composé NiTiSn (THz).

Les propriétés thermodynamiques s'expriment directement à partir des fréquences de phonons dans l'approximation harmonique. Nous avons accès à la capacité calorifique de réseau à volume constant, ainsi que l'entropie et l'énergie libre de Helmholtz de réseau en fonction de la température. Chaque quantité thermodynamique s'exprime par une sommation des différents modes de vibration du crystal. Les expressions de chaque grandeur thermodynamique sont calculées à partir de la fonction de partition du système. Dans les expressions qui suivent, k_B est

NiHfSn	Expériences				Calcul
	80 K		300 K		0 K
	Ref. [205]	Ref. [205]	Ref. [206]	Ref. [206]	Cette étude
TO1	5.24	5.15	5.06	5.24	4.94
TO2	6.98	7.16	6.91	7.07	6.59
LO1	-	5.33	-	5.27	4.94
LO2	7.64	7.85		7.58	7.28

TABLEAU 4.8 – Fréquences de vibration des phonons en centre de zone du composé NiHfSn (THz).

	Expériences		calcul
	300 K		0 K
	Ref. [206]	Ref. [206]	Cette étude
TO1	5.96	6.03	5.70
TO2	7.01	7.10	6.63
LO1	-	6.03	5.70
LO2	-	7.79	7.39

TABLEAU 4.9 – Fréquences de vibration des phonons en centre de zone du composé NiZrSn (THz).

la constante de Boltzmann, \hbar la constante de Planck réduite, ω_{qp} les fréquences de chaque mode de phonon qp et T est la température. La capacité calorifique de réseau à volume constant C_V s'exprime :

$$C_V = \sum_{qp} k_B \left(\frac{\hbar\omega_{qp}}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega_{qp}}{k_B T}}}{[e^{\frac{\hbar\omega_{qp}}{k_B T}} - 1]^2}. \quad (4.2)$$

Les capacités calorifiques de réseau à volume constant sont tracées figure 4.8 pour les trois composés. Dans les trois cas, à haute température les capacités calorifiques tendent vers la loi de Dulong-Petit, c'est à dire vers $3R$ où R est la constante des gaz parfait. Des mesures expérimentales de capacité calorifique sont disponibles pour le composé NiTiSn [209]. La comparaison entre le calcul et les expériences est tracée sur la figure 4.9. La capacité calorifique est très bien reproduite avec un accord quasiment parfait avec l'expérience. Une déviation est observée à haute température. Nous avons aussi calculé l'énergie libre de Helmholtz ainsi que l'énergie interne des trois composés, figure 4.10 et 4.11 respectivement. L'énergie libre d'Helmholtz s'exprime suivant :

$$F = \frac{1}{2} \sum_{qp} \hbar\omega_{qp} + k_B T \sum_{qp} \ln(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_{qp}}{k_B T}}). \quad (4.3)$$

L'énergie interne de phonons s'exprime :

$$E = \sum_{qp} \hbar\omega_{qp} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{qp}}{k_B T}} - 1} \right). \quad (4.4)$$

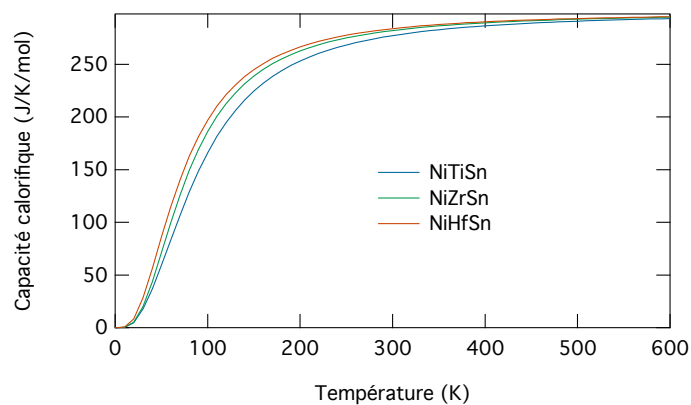


FIGURE 4.8 – Capacités calorifiques de réseau à volume constant pour les trois composés half-Heusler, NiTiSn, NiZrSn et NiHfSn

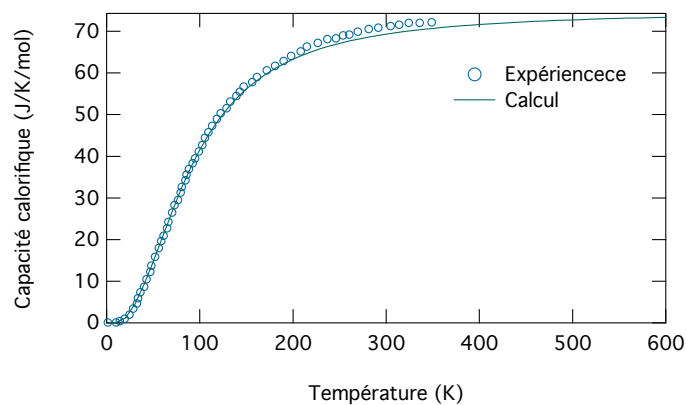


FIGURE 4.9 – Capacité calorifique de réseau à volume constant de NiTiSn comparé à l'expérience [209]

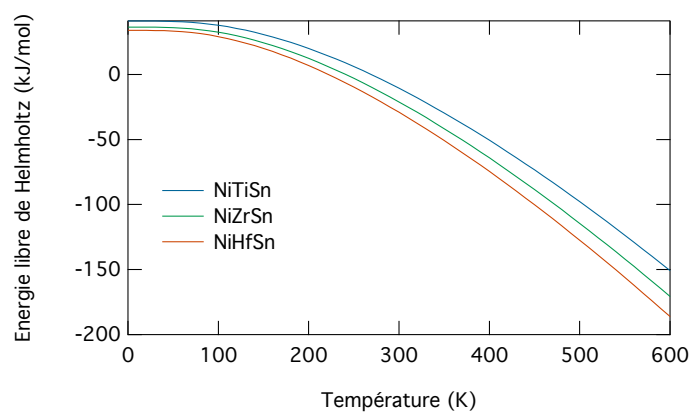


FIGURE 4.10 – Énergie libre de Helmholtz pour les trois composés half-Heusler, NiTiSn, NiZrSn et NiHfSn

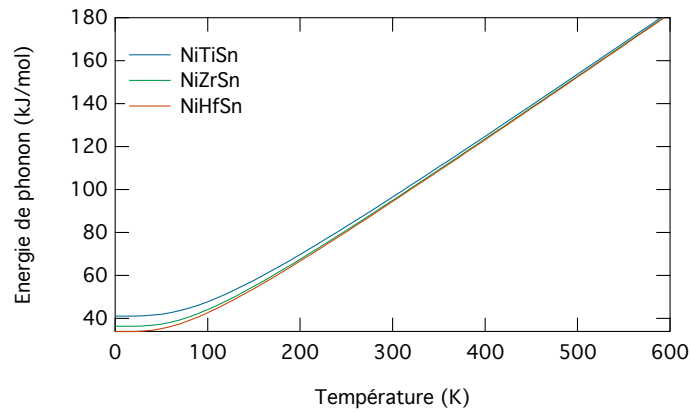


FIGURE 4.11 – Énergie de phonon des trois composés half-Heusler, NiTiSn, NiZrSn et NiHfSn

L'énergie de Helmholtz est communément définie comme étant le travail potentiellement utilisable par le système dans un environnement fermé à température constante. À température nulle l'énergie libre d'Helmholtz F_0 est égale à l'énergie interne E_0 , $F_0 = E_0$. Si l'atome X de la structures NiXSn devient de plus en plus lourd, l'énergie libre de Helmholtz diminue. À température croissante, nous observons que les énergies d'Helmholtz ainsi que les énergies internes présentent la même évolution pour les trois half-Heusler NiXSn. De plus, entre les trois composés, les valeurs de ces énergies sont très proches. À 600 K, l'énergie interne F vaut $180 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour les trois composés. Les différences d'énergie de Helmholtz entre les trois composés augmentent avec la température. Nous avons, à 600 K, $F_{\text{NiHfSn}} = -186.15$, $F_{\text{NiZrSn}} = -170.67$ et $F_{\text{NiTiSn}} = -150.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Pour décrire des effets thermiques dépendant du volume du cristal, comme par exemple, la dilatation thermique, il est possible d'utiliser l'approximation quasi-harmonique. En effet, dans le cadre de l'approximation harmonique, une fois le volume relaxé vers le volume d'équilibre à température nulle, il est gardé constant. Afin d'accéder aux effets dépendants du volume, nous avons besoin de connaître l'évolution des fréquences de vibration des phonons quand le volume change. Il est possible d'accéder à ces informations en faisant l'approximation quasi-harmonique. Elle stipule que l'approximation harmonique reste valable pour toutes les valeurs du paramètre de maille proches de la valeurs à 0 K. Il suffit donc d'effectuer un calcul harmonique en changeant le volume, c'est à dire le paramètre de maille. La procédure utilisée pour calculer les phonons est la même que celle utilisée précédemment. Un calcul harmonique est effectué pour un ensemble de paramètres de maille proches du paramètre de maille à l'équilibre. Ensuite les valeurs intermédiaires sont interpolées. De cette façon, nous obtenons la variation des fréquences de vibration des phonons en fonction du paramètre de maille. Une fois cette information connue, il est assez simple de dériver toutes les quantités thermodynamiques dépendant du volume. La capacité calorifique à pression constante, le coefficient de dilatation thermique, l'énergie libre de Gibbs, l'énergie d'Helmholtz en fonction du volume, les constantes de Grüneisen, peuvent être déduits des calculs quasi-harmoniques. Nous pouvons voir sur la figure 4.12 le calcul théorique de la dilatation thermique volumique du composé NiTiSn comparée à l'expérience [209]. Le coefficient de dilatation thermique volumique s'exprime comme :

$$\alpha_v = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (4.5)$$

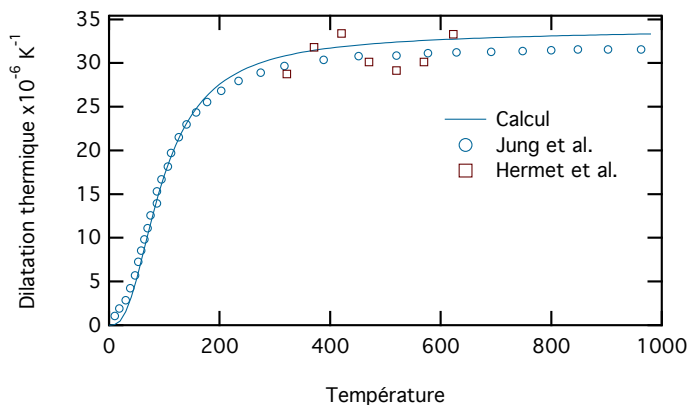


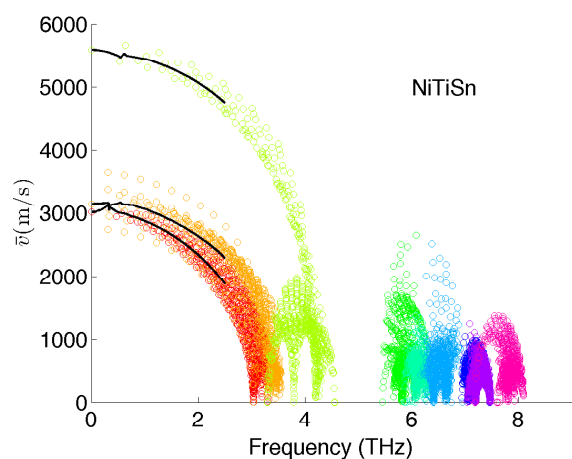
FIGURE 4.12 – Coefficient de dilatation thermique de NiTiSn : comparaison avec l’expérience [209, 210]

où V est le volume et T la température. Pour NiTiSn, à haute température, nous trouvons $\alpha_v = 30 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ tandis que l’expérience rapporte un coefficient légèrement inférieur. L’expérience est bien reproduite, les différences restantes peuvent être dues à la synthèse du composé (impuretés, etc) mais aussi dans l’écart que nous avons sur le paramètre de maille calculé qui diffère légèrement de ce qui est observé expérimentalement. Cette différence peut aussi avoir une origine liée à la méthode quasi-harmonique qui suppose que l’approximation harmonique reste valable pour des petits changements de volume.

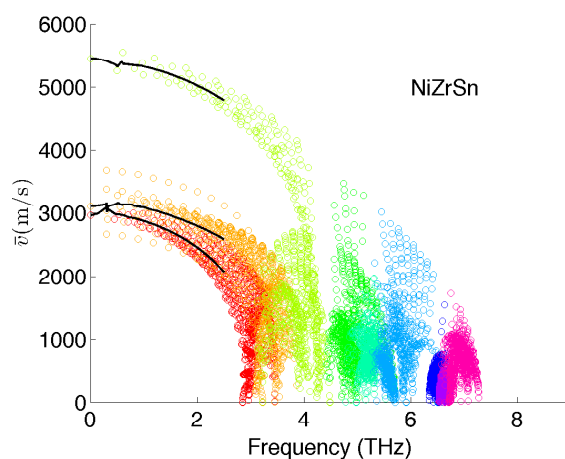
Vitesse des phonons : Les vitesses et les vitesses moyennes $\bar{v}(\omega)$ sont montrées figures 4.13a, 4.13b et 4.13c pour les trois composés. Les vitesses moyennes, représentées par des courbes noires, ont été calculées sur chaque bande séparément. Il y a deux régions principales dans le spectre, $\omega \lesssim 3$ THz ainsi que $\omega \gtrsim 3$ THz. Ces deux régions correspondent respectivement à l’intervalle de fréquence des phonons acoustiques, où les relations de dispersion sont presque linéaires et à l’intervalle de fréquence des phonons optiques où les relations de dispersion sont presque plates. A titre comparatif, les densités d’états nous permettent aussi de constater que pour le composé NiTiSn, la substitution des atomes de titane par des atomes de zirconium induit une réduction de la partie optique du spectre d’environ 1 THz. Dans le cas de NiZrSn, la substitution des atomes de zirconium par des atomes d’hafnium induit une réduction de la partie acoustique d’environ 0,5 THz. Ces réductions induisent aussi un changement des relations de dispersion, et donc un changement dans les vitesses ($\frac{\partial \omega}{\partial q}$). Ceci est directement visible sur les figures. Dans la partie basse fréquence du spectre, les vitesses des phonons dans NiHfSn sont réduites par rapport à NiTiSn et NiZrSn. Pour la partie haute fréquence, les vitesses sont moindres dans une plus grande plage de fréquence pour NiTiSn que pour NiZrSn ou NiHfSn.

4.2.3.2 Calcul anharmonique

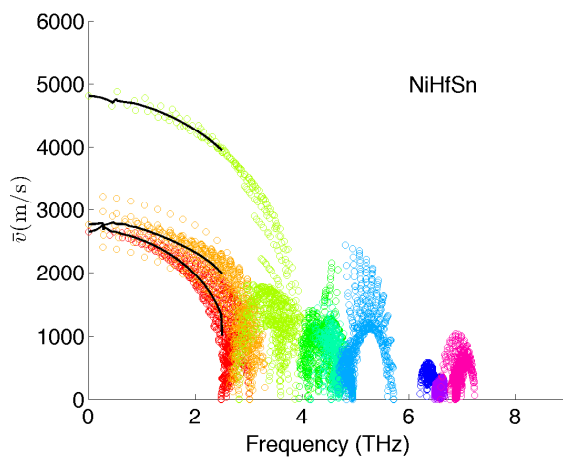
Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la partie anharmonique responsable du transport thermique. En effet, comme cela a été vu précédemment, cela consiste à introduire des termes d’ordre supérieur dans le développement de Taylor de l’énergie totale électronique



(a) Vitesses et vitesses moyennes des phonons en fonction de la fréquence pour le composé NiTiSn. Les moyennes sont représentées par les courbes continues. Les couleurs représentent les différentes bandes.



(b) Vitesses et vitesses moyennes des phonons en fonction de la fréquence pour le composé NiZrSn. Les moyennes sont représentées par les courbes continues. Les couleurs représentent les différentes bandes.



(c) Vitesses et vitesses moyennes des phonons en fonction de la fréquence pour le composé NiHfSn. Les moyennes sont représentées par les courbes continues. Les couleurs représentent les différentes bandes.

FIGURE 4.13 – Vitesses et vitesses moyennes des phonons

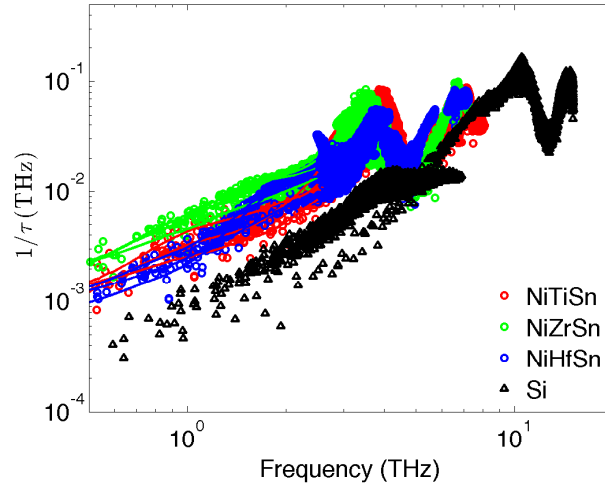


FIGURE 4.14 – Temps de vie inverse des phonons en fonctions de la fréquence pour les composés NiXSn comparés avec le silicium.

en fonction des déplacements atomiques. Dans ce travail, nous avons considéré uniquement le développement au troisième ordre pour prendre en compte l'anharmonicité. Ceci revient à introduire des processus de diffusion faisant intervenir trois phonons. Numériquement, les calculs sont très similaires au problème harmonique. La différence réside dans le fait qu'il faut maintenant effectuer un calcul DFT d'énergie totale électronique lorsque l'on déplace deux atomes de leur positions d'équilibre. La symétrie du cristal détermine le nombre de paires de déplacements à effectuer. Dans le cas des half-Heusler, qui appartiennent au groupe d'espace $F\bar{4}3m$, on trouve 497 paires de déplacements distinctes. Ces calculs nous permettent d'obtenir les constantes de force anharmoniques au troisième ordre et ensuite d'en déduire les temps de vie des phonons.

Temps de vie des phonons : La distribution de l'inverse des temps de vie en fonction de la fréquence pour les trois composés half-Heusler est présentée figure 4.14. À la température ambiante, pour des fréquences proches de zéro, $1/\tau$ obéit à un comportement de type ω^2 . Ce comportement est typique des processus normaux [211], [212]. Pour des fréquences plus élevées, à cause des processus Umklapp, $1/\tau$ obéit à un comportement de type ω^4 . La variation du temps de vie en loi de puissance à l'ordre quatre n'est pas obtenue par les modèles analytiques conventionnels.

Les figures 4.15a, 4.15b et 4.15c montrent les distributions des temps de vie le long de certaines directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin. La première remarque concerne l'inhomogénéité des temps de vie sur la zone de Brillouin. On peut identifier plusieurs régions de la zone de Brillouin où la diffusion des phonons est accrue. Cette non uniformité a plusieurs origines : la transformée de Fourier des constantes de forces anharmoniques $\Phi_{l\tau\alpha;l'\tau'\beta;l''\tau''\gamma}$ ainsi que les lois de conservation qui imposent des contraintes sur la diffusion des phonons. Ces lois assurent la conservation du moment $-q + q' + q'' = G$ ainsi que la conservation de l'énergie, $\omega_{qp} = \omega_{q'p'} - \omega_{q''p''}$, pour les processus de « désintégration » ($qp \rightleftharpoons (q'p') + (q''p'')$) où $\omega_{qp} + \omega_{q'p'} = \omega_{q''p''}$ pour les processus de collision ($qp + (q'p') \rightleftharpoons (q''p'')$). Ces lois de conservation, vues comme un système d'équations couplées pour un état de phonon qp définissent une surface

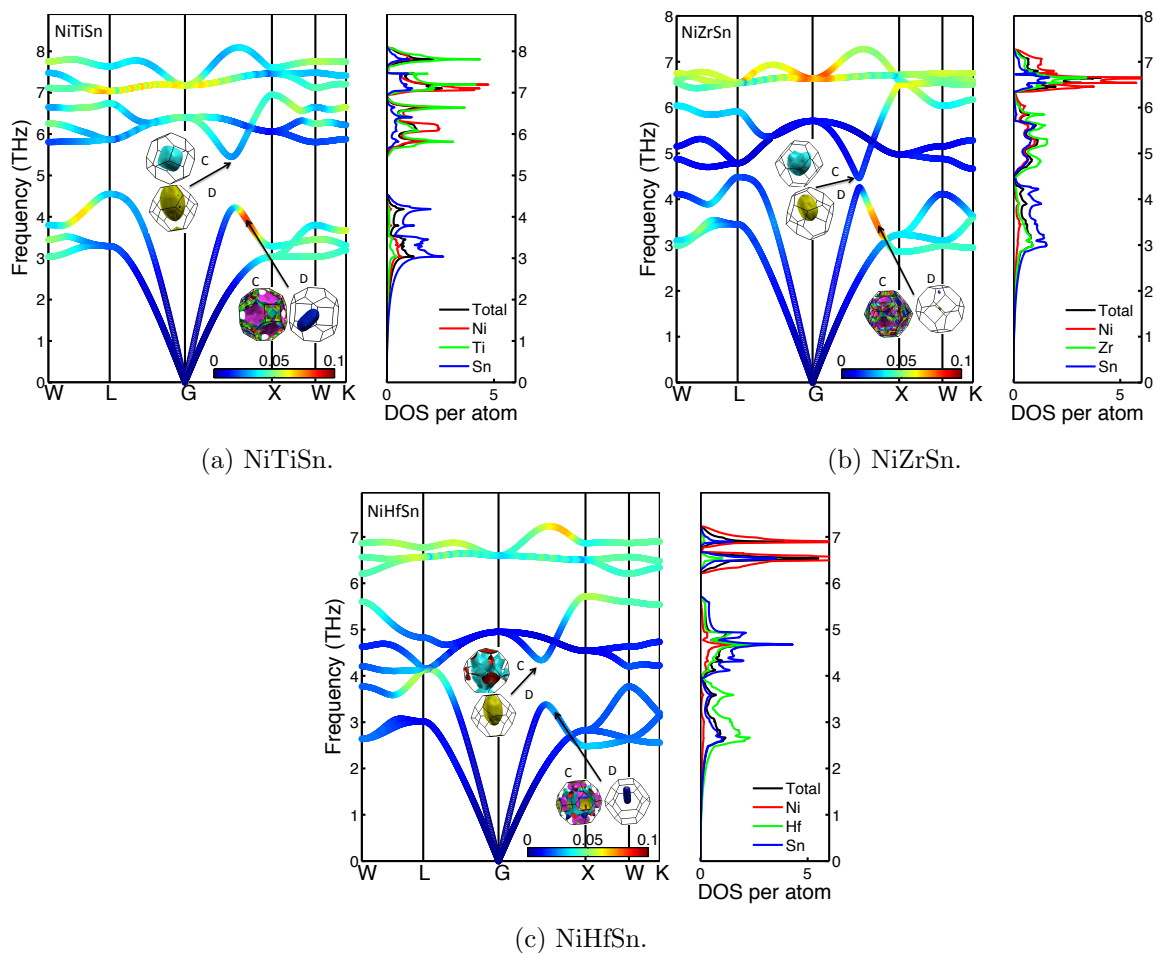


FIGURE 4.15 – Structure de bande de phonon et densité d'états projetée. Les bandes sont décorées par le temps de vie inverse des phonons.

dans la zone de Brillouin en q' . Pour qu'un processus de diffusion soit possible, le vecteur q' doit appartenir à cette surface. Ici on sépare les surfaces en deux catégories. Une surface qui représente les états possibles pour des « désintégrations » (notée D) ainsi qu'une surface pour les collisions (notée C). Les surfaces de conservation pour deux points de la zone de Brillouin dans la direction ΓX sont montrées figures 4.15a, 4.15b et 4.15c. Plus la surface est grande plus un nombre élevé d'états est disponible pour la diffusion des phonons. Donc plus la surface est grande, plus l'inverse du temps de vie est grand. Dans le cas de NiTiSn et NiZrSn, la surface pour les processus de collision est "grande" ce qui implique une diffusion forte des phonons à cet endroit de la zone de Brillouin. Pour ce qui est du cas de NiHfSn, cette même surface est beaucoup moins importante, ce qui indique des diffusions plus faibles. Nous pouvons ainsi comprendre que, malgré des changements modestes dans les relations de dispersion, la substitution des atomes de titane par des atomes d'hafnium a une influence significative sur les surfaces de conservation. Malheureusement, expérimentalement, aucune mesure du temps de vie des phonons n'est disponible. La seule comparaison que nous pouvons faire est celle de quantités macroscopiques telles que la conductivité thermique où les temps de vie interviennent de façon moyenne et indirecte.

Conductivité thermique : Dans notre cas la conductivité thermique est calculée à l'aide de l'équation de transport de Boltzmann, comme expliqué dans le chapitre 3. La dépendance en température de la conductivité thermique pour les trois half-Heusler à l'étude est montrée sur la figure 4.16. L'anharmonicité augmente avec la température, il s'ensuit une diminution de la conductivité thermique. À la température de 300 K nous obtenons 15.4, 13.4 et 15.8 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

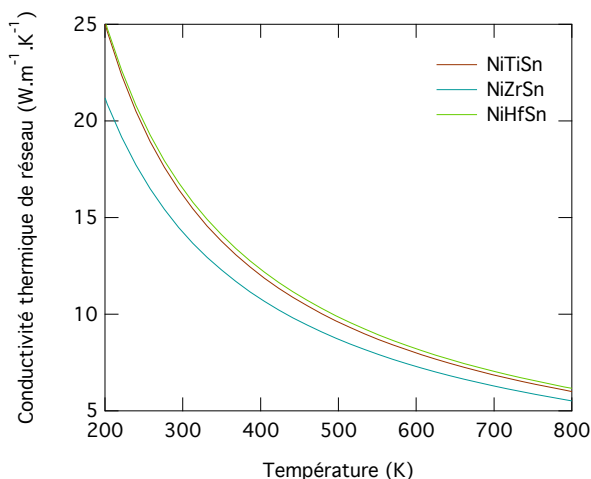


FIGURE 4.16 – Conductivité thermique de réseau en fonction de la température pour les trois composés NiTiSn, NiZrSn et NiHfSn

pour respectivement NiTiSn, NiZrSn et NiHfSn. Nous remarquons dans un premier temps, que la conductivité du composé NiTiSn et celle du composé NiHfSn sont très proches, malgré la substitution des atomes de zirconium par des atomes de hafnium. Si l'on compare NiHfSn à NiTiSn, on peut voir que les vitesses des phonons des branches acoustiques sont plus faibles dans NiHfSn. Ce qui aurait tendance à indiquer que sa conductivité thermique devrait être inférieure à celle de NiTiSn. Cependant, les atomes de hafnium ont aussi pour effet d'augmenter les temps

de vie des phonons, ce qui compense la diminution des vitesses sur les branches acoustiques. La conductivité de NiHfSn reste alors similaire à celle de NiTiSn. Dans le cas du troisième half-Heusler à l'étude, NiZrSn, la situation est un peu différente. En effet, les vitesses des phonons restent très similaires à celle de NiTiSn, par contre, les temps de vie associés sont beaucoup plus petits, ce qui induit une nette diminution de la conductivité thermique de NiZrSn.

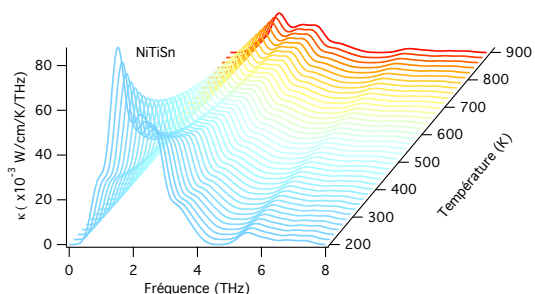
La méthode que nous avons utilisée pour calculer la conductivité thermique permet aussi d'obtenir une représentation spectrale de la conductivité thermique. Les figures 4.17a, 4.17b et 4.17c montrent les conductivités thermiques spectrales des composés NiTiSn, NiZrSn et NiHfSn. Cela nous permet de visualiser quelles parties du spectre en fréquence contribuent le plus à la conductivité thermique. Par exemple, nous observons que dans le cas du NiTiSn, presque toute la conduction de chaleur se fait dans une plage de fréquence de 0 à 4 THz, avec un pic vers 2 THz. Pour le NiHfSn la situation est presque similaire. Pour le dernier composé NiZrSn, la plage de fréquence est plus étendue et va jusqu'à 6 THz. De plus, nous remarquons que pour NiTiSn et NiHfSn, la conductivité thermique spectrale est quasiment nulle après le gap en fréquence présent dans les structures de bandes. Pour NiTiSn, ce gap est situé à 4,5 THz et pour NiHfSn il est situé vers 6 THz.

Dans le chapitre 2, nous avons dressé un tableau comparatif des différentes expériences effectuées sur les composés half-Heusler à l'étude. Nous avons vu, entre autres, qu'il y a une grande dispersion des valeurs expérimentales. Maintenant que nous avons obtenu la conductivité thermique de nos trois composés, nous pouvons les comparer à l'expérience (*cf* tableau 4.10). Premièrement, en dépit de la forte dispersion des valeurs, l'ordre de grandeur que nous obtenons

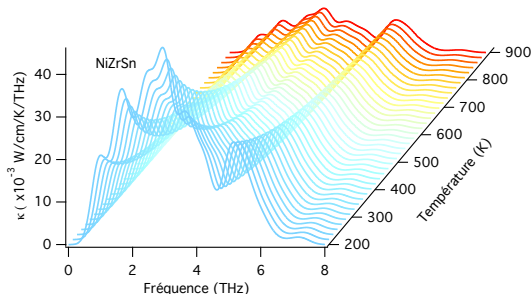
NiTiSn	NiZrSn	NiHfSn
15.4 ^{ce travail}	13.4 ^{ce travail}	15.8 ^{ce travail}
17.9[97] ^{théorie}	19.6[97] ^{théorie}	19.5[97] ^{théorie}
16.8[97] ^{théorie}	17.5[97] ^{théorie}	12.97[98] ^{théorie}
10.7[98] ^{théorie}	10.22[98] ^{théorie}	
7.6[99] ^{théorie}		
6[100, 101]	17.2[4]*	12.5[4]*
7.4[14, 95]	10.1[100, 101]	3.89[102]
9.3[7]*	9.5[96]*	4.80[102]
	8.8[7]*	6.7[7]*
	3.83[102]	
	5.38[102]	
	11.5[92]*	

TABLEAU 4.10 – Conductivités thermiques de réseau κ_L ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Pour les valeurs expérimentales repérées par une astérisque (*) la conductivité thermique totale est reportée. Pour les valeurs théoriques, la méthode de calcul est indiquée. Les échantillons sont sensés être monophasés ou uniformes à l'échelle de la méthode de caractérisation qui est employée par les auteurs.

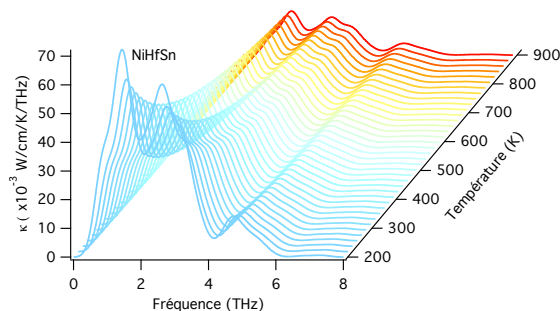
est directement comparable aux expériences. Ceci paraît simple à dire, mais il ne faut pas oublier



(a) Conductivité thermique spectrale du composé NiTiSn en fonction de la fréquence et de la température.



(b) Conductivité thermique spectrale du composé NiZrSn en fonction de la fréquence et de la température.



(c) Conductivité thermique spectrale du composé NiHfSn en fonction de la fréquence et de la température.

FIGURE 4.17 – Conductivités thermiques spectrales

que d'un matériau à l'autre, la conductivité thermique peut prendre des valeurs allant jusqu'à 5 ordres de grandeur de différence. On voit que les défauts ponctuels ne déterminent pas l'ordre de grandeur de la conductivité thermique aux températures envisagées dans ce travail. Mais ils ne sont pas sans importance pour la thermoélectricité. En effet, sans dégrader les propriétés électroniques, la diminution de la conductivité thermique d'un facteur 5 serait très intéressante et mènerait déjà à un zT de l'ordre de 3. Le tableau 4.10 contient également d'autres résultats théoriques publiés dans la littérature. La référence [97] utilise la méthode la plus proche de la notre. Les détails de résolution sont cependant différents car l'équation de Boltzmann est résolue par itération et les constantes de forces sont calculées différemment. Les paramètres de maille utilisés dans cette référence sont en moins bon accord avec l'expérience que les nôtres, mais ils utilisent une supercellule $3 \times 3 \times 3$ qui est plus grande que la notre. En conséquence ils obtiennent une conductivité thermique plus grande pour NiZrSn que pour NiHfSn, alors que

nous obtenons l'inverse. Nos résultats semblent cependant cohérents entre eux car la somme des carrés des constantes de force anharmonique, qui mesure l'anharmonicité du cristal, donne un ordonnancement des conductivités thermiques identique à celui que nous obtenons dans le tableau 4.10.

4.3 Synthèse de half-Heusler à l'Onera

4.3.1 Introduction

À la lecture des articles de la littérature, il est très difficile de se faire une idée précise de la pertinence des mesures de conductivité thermique. Ce n'est pas la justesse de la mesure qui est en cause mais, en fait, les auteurs d'études expérimentales sont plutôt axés sur l'obtention d'un matériau performant qui, par conséquent, peut être assez éloigné du matériau modèle dont nous avons besoin pour valider la théorie. D'autre part, les caractérisations publiées sont souvent assez sommaires ou, tout du moins, insuffisamment détaillées pour notre usage. Par conséquent, nous avons cherché à élaborer quelques alliages dont les compositions et les microstructures seraient parfaitement contrôlées. Comme nous allons le voir, cette synthèse est loin d'être triviale. Nous présentons ici quelques résultats préliminaires. Les échantillons élaborés ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique en balayage (MEB). Des mesures de diffusivité thermique ont ensuite été réalisées et comparées aux calculs. Ces résultats préliminaires sont exposés ci-après.

4.3.2 Élaborations

Les échantillons ont été élaborés par fusion à l'arc à partir d'éléments purs sous la forme de fragments de métaux de nickel, de zirconium et d'étain. Le four à arc utilisé pour préparer les échantillons (figure 4.18a) est constitué d'une enceinte dans laquelle on établit d'abord un vide secondaire à environ 10^{-6} hPa. Les métaux sont disposés au préalable dans un creuset en cuivre refroidi par une circulation d'eau. On utilise des métaux de haute pureté, au moins 99,99 %. Ensuite, et après plusieurs balayages, une pression résiduelle statique d'argon d'environ 250 hPa est maintenue. Un courant de haute intensité est établi par l'intermédiaire d'électrodes à proximité des métaux dans le creuset. On forme en fait un arc entre l'électrode et les métaux reposant dans le creuset de cuivre. La puissance de l'arc est de 30 kW ce qui permet de mettre en fusion les métaux. Il n'y a donc pas de contact entre les échantillons et l'électrode afin d'éviter toute contamination. Le creuset étant refroidi il ne réagit pas non plus. La figure 4.18b montre le creuset et l'arc électrique pendant une fusion.

Lors d'une élaboration par cette méthode, l'élévation de température est très rapide, ce qui permet, en principe, de mélanger des métaux de points de fusion différents. Après fusion les échantillons obtenus se refroidissent naturellement. En général, ils sont ensuite retournés et une nouvelle fusion est effectuée de manière à homogénéiser l'alliage. On réalise ainsi plusieurs fusions, typiquement 5 à 6 fois.

Dans notre cas le creuset avait la forme d'une « savonnette » de 60 cm^3 ($45 \times 65 \times 20 \text{ mm}^3$). Malgré la rapidité de la méthode, les grandes différences entre les points de fusion des métaux ont causé des difficultés particulières. En effet, le point de fusion de l'étain ($231,93^\circ\text{C}$) est très bas par rapport à celui du zirconium (1855°C) ou du nickel (1455°C).

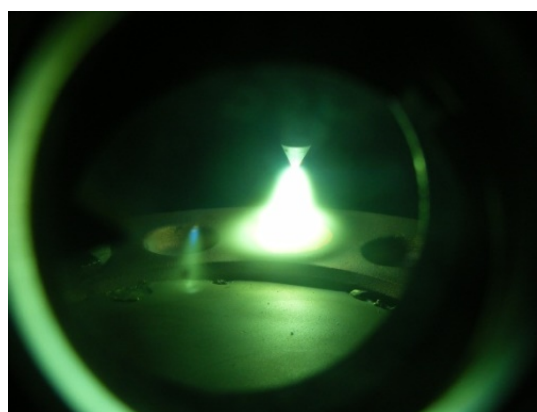
Au refroidissement, les échantillons se sont également révélés très fragiles. La savonnette s'est fragmentée en raison des contraintes thermiques (voir figure 4.19).

Enfin, une autre difficulté a été de contrôler la composition en éléments métalliques pour obtenir la phase souhaitée. Le diagramme de phase ternaire est assez complexe et les chemins de réaction ne sont pas très bien documentés. Comme cela est présenté ci-dessous, il s'est avéré difficile d'obtenir un échantillon monolithique et monophasé.

Nous avons remarqué également que ces échantillons captaient facilement les charges statiques par frottement. Il se produit facilement des étincelles lorsque les échantillons s'entrechoquent. Cette sensibilité triboélectrique est assez anecdotique mais néanmoins révélatrice des propriétés exotiques de ces matériaux.



(a) Four à arc



(b) Creuset

FIGURE 4.18 – Dispositif de synthèse

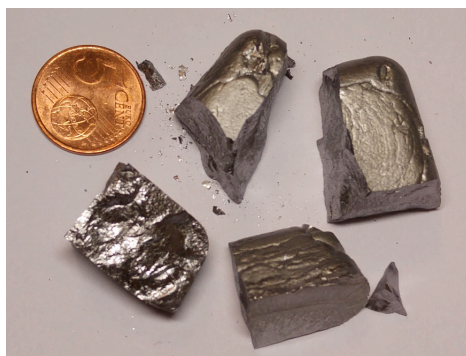


FIGURE 4.19 – Photo des échantillons de NiZrSn

4.3.3 Caractérisation microstructurale

4.3.3.1 Microscope électronique à balayage

La microstructure a été observée au microscope électronique à balayage Zeiss Gemini 4.20 qui est équipé d'un canon à émission thermoélectronique permettant d'effectuer l'analyse chimique à une échelle de $1\mu\text{m}^{-3}$ ainsi qu'une cartographie des éléments majeurs. Les tensions

permettant l'accélération des électrons peuvent varier entre 1 et 30 kV. Des images à contraste topographique et à contraste de phase ont été réalisées grâce aux détecteurs d'électrons secondaires et rétrodiffusés. Ce microscope donne typiquement accès à une plage de grandissement allant jusqu'à $\times 50\,000$.

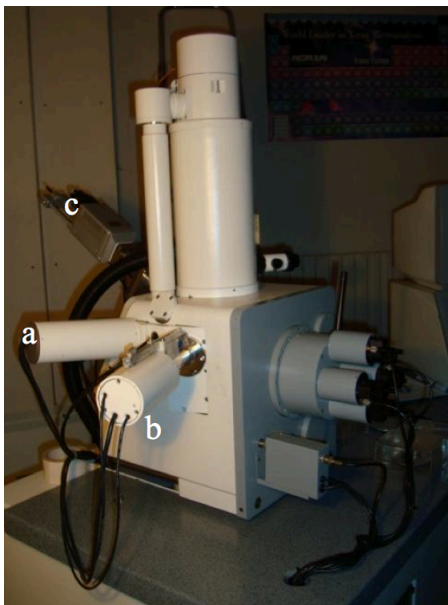


FIGURE 4.20 – Photo de la colonne d'acquisition du microscope électronique à balayage (MEB) : a) Détecteur d'électrons secondaires (SE), b) détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSE), c) spectromètre de rayons X (EDS)

Les images 4.21 montrent, à différentes échelles, la microstructure de l'échantillon de NiZrSn synthétisé.

Ces images ont été enregistrées en mode « électrons rétrodiffusés » (BSE pour : *BackScattered Electrons*) Dans ce mode, le contraste sur les figures est dépendant de la masse atomique moyenne de la phase. Plus les éléments sont lourds, plus ils apparaissent blancs. Premièrement nous observons une certaine homogénéité de l'échantillon. Nous remarquons la présence de grains plus lourd en masse atomique que la matrice de base. L'analyse chimique des différentes phases a été effectuée aux différents points qui sont repérés sur la figure 4.22. Trois phases différentes ont été identifiées : le point 1 correspond à la phase half-Heusler NiZrSn, le point 2 correspond à une phase d'étain pur et les points 3, 4 et 5 correspondent à une phase binaire avec des proportions égales de zirconium et d'étain. Les taches noires sont des porosités. La formation de ces phases parasites qui ne sont pas des half-Heusler peut être due à la faible température de fusion de l'étain. Leur présence suggère que la phase half-Heusler est probablement déficitaire en étain et en zirconium, ou de manière similaire la concentration en nickel est trop élevée.

En principe, un recuit d'homogénéisation dans un domaine monophasé serait nécessaire pour éliminer les phases mineures indésirables. Cependant cette procédure peut se révéler très délicate en raison de la fragilité des échantillons d'une part et de la faible température de fusion de l'étain d'autre part. L'idéal serait de réaliser ce processus sous pression de confinement, c'est

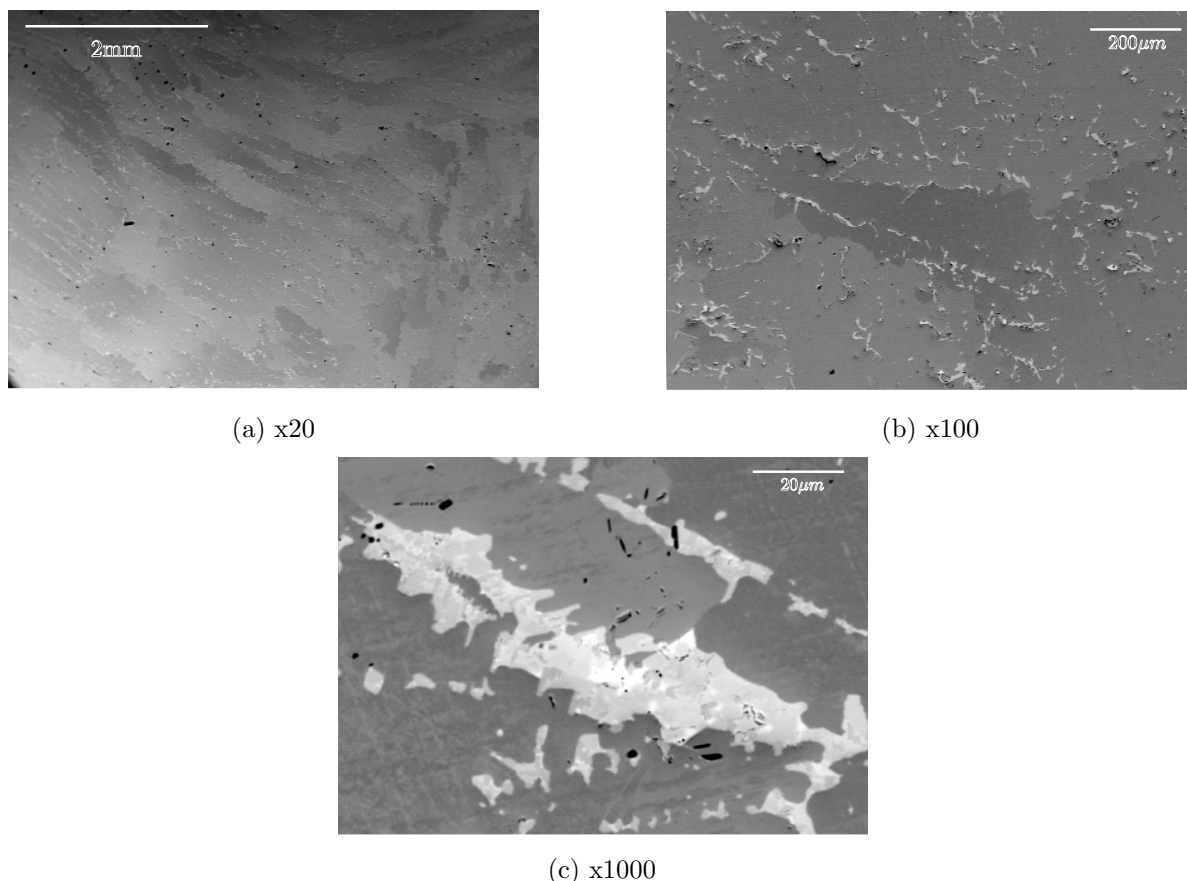


FIGURE 4.21 – Micrographie MEB du NiZrSn en mode BSE (grandissement de x20 à x1000)

à dire par exemple dans un HIP¹. Nous n'avons pas pu mettre au point une telle procédure qui présentait des risques quant à l'obtention d'échantillons souhaités. Nous avons donc préféré commencer par faire des mesures de conductivité quitte à recommencer après avoir effectué des traitements thermiques adaptés.

4.3.4 Mesure de diffusivité thermique

Les mesures de diffusivité thermique sont réalisées sur un échantillon à lames parallèles qui a été découpé par électro-érosion afin d'obtenir une géométrie correcte. L'échantillon est supporté sur un porte-objet chauffant stabilisé à une température choisie et un flash laser est envoyé sur une face. Une caméra thermique observe l'autre face et permet de mesurer le temps de parcours de la chaleur. Du fait de la faible température de fusion de l'étain et pour éviter une dégradation indésirable de l'échantillon nous avons limité le domaine de mesure aux températures les plus basses. Connaissant l'épaisseur de l'échantillon on en déduit la diffusivité thermique (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), laquelle s'exprime par la formule suivante :

$$D(T) = \frac{\kappa(T)}{\rho C(T)}, \quad (4.6)$$

1. HIP : Hot Isostatic Pressure est un procédé de frittage sous pression et température élevées. Cela nécessite de mettre l'échantillon dans une ampoule déformable et c'est une procédure assez contraignante.

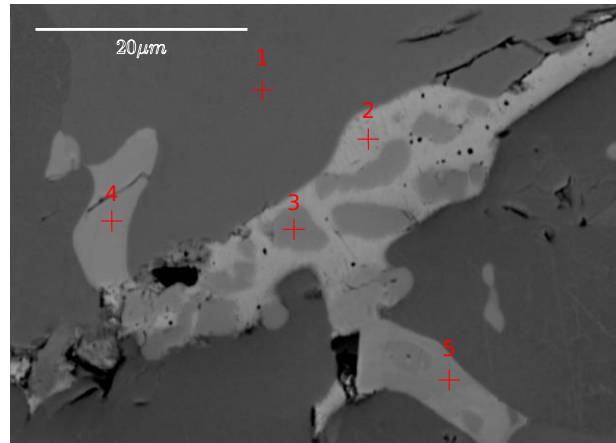


FIGURE 4.22 – Localisation des différents points pour l'analyse de la composition.

où T est la température, $\rho = 7,281.10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ est la masse volumique du composé, $\kappa(T)$ sa conductivité thermique et $C(T)$ sa capacité calorifique massique.

Les mesures de diffusivité thermique sont montrées sur la figure 4.23a. La propriété physique que nous cherchons à déterminer est la conductivité thermique $\kappa(T)$. Dans la formule (4.6) la capacité calorifique massique est inconnue. N'ayant pas accès à sa mesure, nous avons utilisé la valeur qui a été calculée précédemment dans ce chapitre. Les températures de mesure étant suffisamment élevées (entre 275 K et 500 K), nous sommes tout de même assez proche de la loi de Dulong et Petit. Comme cette loi est assez bien vérifiée pour tout les composés à température ambiante, nous supposons que les valeurs du C_v calculées sont proches de celle du composé réel. De plus, les variations de C_v dans le domaine de température considéré sont relativement faible. Nous supposons qu'il en est de même pour le composé synthétisé, voir figure 4.23b.

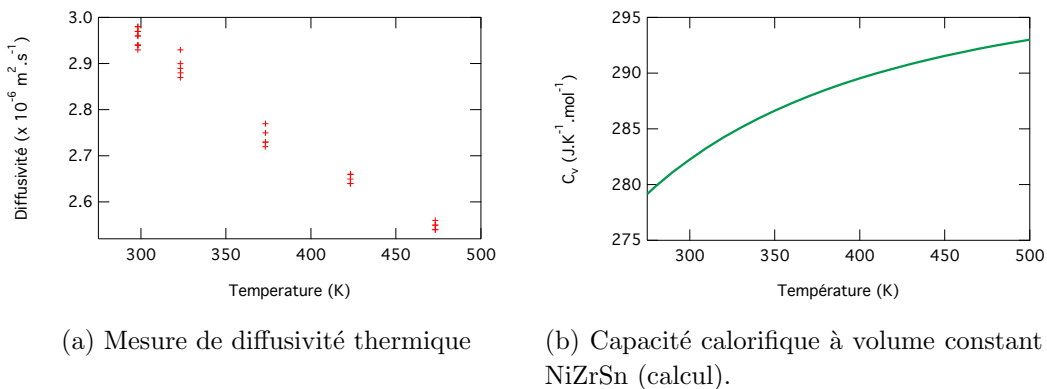


FIGURE 4.23 – Diffusivité mesurée et capacité calorifique molaire calculée.

Avec la capacité calorifique molaire calculée, la conductivité thermique s'exprime donc :

$$\kappa(T) = \rho D(T) \frac{C_v(T)}{M_{\text{mol}}} \quad (4.7)$$

où $M_{\text{mol}} = 268,627 \text{ g.mol}^{-1}$ est la masse molaire de NiZrSn. Plusieurs mesures de diffusivité

thermique ont été effectuées à la même température. Nous avons retenu pour le calcul de $\kappa(T)$, la valeur moyenne de ces mesures à chaque température. La conductivité thermique en fonction de la température est tracée sur la figure 4.24 et est comparée au calcul de conductivité

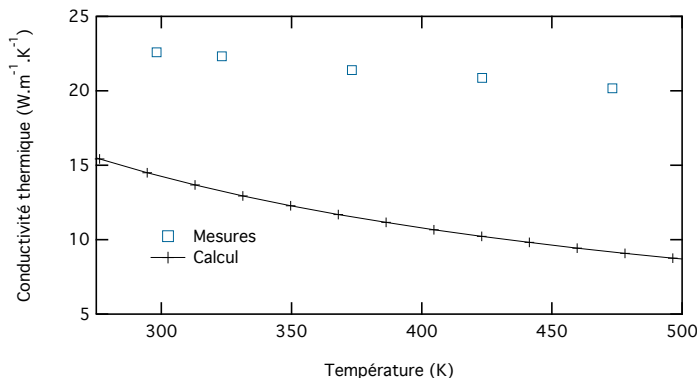


FIGURE 4.24 – Mesure de diffusivité thermique

thermique fait au paragraphe 4.2.3.2. Premièrement, on note que les valeurs expérimentales et théoriques diffèrent environ d'un facteur 1,5 à 2. Cette comparaison est donc approximative mais il faut néanmoins souligner que le bon ordre de grandeur est obtenu. La conductivité thermique mesurée est une conductivité thermique totale, or les conductivités thermiques calculées ne prennent en compte que la contribution des phonons. Pour connaître expérimentalement la contribution des électrons, des mesures de conductivité électrique sont nécessaires. Cependant, la contribution des électrons est relativement faible, surtout à basse température. Le groupe de Yu [102] rapporte cette contribution comme environ $0.4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 300 K et $2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 1000 K pour NiZrSn. Elle est donc potentiellement quasiment négligeable. D'après la figure 4.24 le calcul sous-estime les valeurs mesurées. Ceci est probablement dû à la présence des phases mineures. L'étain qui semble « mouiller » les joints de grain sur les micrographies pourrait apporter une contribution non négligeable. Il faut retenir que les valeurs de conductivité thermiques mesurées sont légèrement supérieures mais dans l'ordre de grandeur des conductivités mesurées par d'autre groupe [4, 7, 92, 96, 100–102]. D'autres mesures seront nécessaires après des traitements thermiques adaptés de ces échantillons ce qui n'a malheureusement pas pu être fait dans le temps de cette thèse. La synthèse du composé half-Heusler NiZrSn a été réalisée par un four à arc. Les échantillons ont été caractérisés au MEB. Ces caractérisations mettent en évidence une relative bonne homogénéité de l'échantillon mais insuffisante pour notre tâche. La phase half-Heusler NiZrSn est majoritaire mais il y a aussi présence des grains d'étain pur et de ZrSn. Grâce à des mesures de diffusivité thermique nous avons pu déterminer la conductivité thermique totale. Étant donné la microstructure complexe de cet échantillon la comparaison avec la théorie modélisant des monocristaux infinis est difficile. Nous concluons tout de même que les bons ordres de grandeur sont atteints par le calcul. Ceci valide la théorie pour les monocristaux half-Heusler de NiZrSn et nous supposons que la réalité serait bien reproduite si la synthèse de monocristaux était réalisable. Si la conductivité thermique était sous-estimée, il aurait fallu admettre qu'il y a des mécanismes de diffusion des phonons qui ne sont pas pris en compte dans la théorie. Nous ne sommes pas dans cette situation. Dans notre cas, nous sur-estimons la conductivité thermique. une explication plausible est que les

phases secondaires aux joints de grains forment des courts-circuits thermiques et augmentent ainsi la conductivité thermique. Des traitements thermiques ou thermo-mécaniques plus poussés seront nécessaires pour faire converger théorie et expérience. Pour le moment, il n'y a pas lieu de raffiner plus la théorie en l'absence de mesures expérimentales plus avancées.

4.4 Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés aux propriétés électroniques et thermiques des composés half-Heusler NiTiSn, NiZrSn et NiHfSn. Nous avons mis en évidence les phases les plus stables. Nous avons vu que la formation d'un gap semi-conducteur justifie cette stabilité. Une étude comparative entre les trois composés half-Heusler a été présentée. Grâce à l'approximation harmonique, les structures de bandes et vitesses de phonon ont été calculées. Nous avons obtenu des vitesses de phonons très voisines pour les composés NiTiSn et NiZrSn dans la partie acoustique, tandis que celle du NiHfSn est réduite de 10 à 15%. Ensuite, en incluant l'anharmonicité et avec la résolution exacte de l'équation de Boltzmann, les temps de vie et conductivités thermiques ont été calculés. Comparés à NiTiSn, les temps de vie de NiHfSn sont similaires menant à des conductivités thermiques très proches. De manière opposée, les temps de vie sont beaucoup plus petits dans le cas de NiZrSn donnant lieu à une conductivité thermique plus faible. Malgré la forte dispersion des valeurs expérimentales, ce qui révèle la difficulté de synthèse de ces matériaux, nous retrouvons des résultats concordant avec les expériences.

Chapitre 5

Modélisation des défauts ponctuels : Régime haute concentration

Sommaire

5.1	Introduction	87
5.2	Défauts ponctuels	88
5.3	Champ moyen	91
5.3.1	Interpolation cubique des constantes de force harmoniques	91
5.3.2	Interpolation des constantes de force anharmoniques	94
5.3.3	Moyenne configurationnelle	94
5.3.4	Interpolation sextique des constantes de force harmoniques	96
5.3.5	Moyenne des masses	101
5.3.6	Conductivité thermique	101
5.4	Application aux half-Heusler	102
5.4.1	Propriétés harmoniques	105
5.4.2	Densités d'état interpolées	114
5.4.3	Propriétés anharmoniques	116
5.5	Comparaison avec l'expérience	118
5.6	Conclusions et perspectives	118

5.1 Introduction

Après avoir modélisé les propriétés thermiques des composés parfaits, nous pouvons passer à l'étude des défauts localisés. En effet, comme nous l'avons vu dans l'introduction, les expérimentateurs ont recours à l'inclusion de défauts afin de réduire la conductivité thermique. Il existe plusieurs types de défauts que l'on peut classer en fonction de leur dimensionalité. Ainsi, à l'échelle atomique, on trouve les défauts ponctuels tels que les lacunes et les atomes en position d'interstitiels ou en substitution. Ce sont des défauts de dimension nulle (0D). Les dislocations sont des défauts linéaires (1D) qui s'étendent sur plusieurs échelles spatiales dans une direction seulement. De même, les fautes d'empilement, les parois d'antiphase, les joints de grains sont des défauts 2D. Puis à une échelle nanométrique, on pourra trouver des défauts 3D

comme des inclusions ou des précipités cohérents ou non avec la matrice. Chacun de ces types de défauts a un impact particulier sur le transport thermique et pour chacun il est nécessaire de développer un modèle adapté. Ce sont souvent les dopages (défauts 0D) ou les inclusions et précipités (3D) qui sont utilisés pour nano-structurer les matériaux.

Dans cette partie, nous nous intéressons à la modélisation des défauts ponctuels et plus particulièrement aux substitutions atomiques. Ceci pour deux raisons. La première concerne tout simplement la puissance de calcul nécessaire à la modélisation d'un défaut de grande extension spatiale. Pour aborder ce problème *ab initio*, il faut construire des supermailles de grandes dimensions pour la partie du calcul de structure électronique et les temps de calcul croissent très rapidement avec la taille du système. La seconde raison vient du cheminement utilisé par les expérimentateurs : l'inclusion de défauts ponctuels est généralement la première technique utilisée pour améliorer le rendement des matériaux thermoélectriques (c.-à-d. maximiser le zT). De plus, les substitutions isoélectroniques sont les défauts ponctuels les plus utilisés expérimentalement. L'idée consiste, pour réduire la conductivité thermique des matériaux half-Heusler, à introduire des perturbations de masse dans le réseau cristallin en essayant de ne pas altérer les propriétés électriques. Ces dernières découlent en effet du choix des composés initiaux – en principe un cristal parfait – qu'il y a lieu de ne pas dégrader. Ces propriétés électriques sont le pouvoir thermoélectrique (S), la conductivité électrique (σ) et la conductivité thermique d'origine électronique (κ_e). Ceci justifie l'utilisation de substitutions isoélectroniques. En effet, la couche de valence des atomes substituants étant la même que celle des atomes substitués, seulement de légères modifications de la structure électronique sont attendues, menant ainsi à la préservation des propriétés de transport électrique.

Ce chapitre est dédié à l'étude de substitutions isoélectroniques à haute concentration dans les matériaux half-Heusler NiTiSn, NiZrSn ainsi que NiHfSn. Plusieurs méthodes basées sur des approches différentes sont alors développées afin d'inclure au mieux l'effet des substitutions isoélectroniques sur les propriétés thermiques. Dans ce chapitre nous nous intéressons plus particulièrement au régime haute concentration et développons une approche en conséquence. Dans ce chapitre, nous présentons dans un premier temps, un modèle de champ moyen pour accéder aux propriétés harmoniques et anharmoniques à forte concentration de substitution. Dans un second temps, nous verrons l'application de cette méthode aux matériaux half-Heusler.

5.2 Effet des défauts ponctuels

L'insertion de défauts ponctuels au sein d'un composé parfait a plusieurs effets. D'un point de vue général, tout défaut brise la symétrie du cristal. Cette brisure change le groupe d'espace utilisé pour décrire le cristal de la supermaille. et des modes de vibrations différents apparaissent. Le coût numérique des calculs de phonons dépend très fortement du groupe d'espace. En effet, les opérations de symétrie sont utilisées afin de diminuer le nombre de déplacements nécessaires pour calculer les constantes de force. Plus l'ordre du groupe d'espace est élevé, moins le nombre de calculs nécessaires est important. Les brisures de symétrie induites par l'insertion d'un défaut diminuent l'ordre du groupe d'espace et ainsi peuvent augmenter considérablement le nombre de calculs à effectuer. Dans certain cas, ce nombre est tel qu'il est techniquement impossible de les réaliser dans un temps raisonnable. En plus des brisures de symétrie, certaines concentrations de défauts nécessiteraient la modélisation d'une maille avec

un grand nombre d'atomes. Dans notre cas, nous sommes limités à la simulation d'une centaine d'atomes. Finalement, accéder directement de manière *ab initio* à la conductivité thermique d'un composé dopé nécessite la mise en œuvre de nouvelles méthodes de simulation indirectes. Notre intérêt principal est de comprendre les mécanismes de réduction de la conductivité thermique par l'insertion de défauts en comparaison des conductivités thermiques des composés parfaits déterminées dans le chapitre précédent.

Nous pouvons identifier trois origines aux mécanismes d'altération de la conductivité thermique induits par les défauts ponctuels :

- les variations de masse,
- les variations de constantes de force,
- l'introduction d'un désordre.

Les variations de masse sont dues aux différences de masses entre les atomes substitués et les atomes substituants. Dans le cas des half-Heusler considérés ici, les substitutions font intervenir les atomes de titane, de zirconium et d'hafnium. Les atomes de titane ont une masse atomique (moyenne isotopique) de 47.86, le zirconium 91.22 et le hafnium 178.49. On peut donc faire varier d'un facteur 2 à 4 la masse atomique sur un site de dopage. On s'attend à ce que ces différences de masses changent principalement les fréquences de vibration des phonons et aussi modifient leur transport. Les variations de constantes de force ont pour origine les différences de structure électronique des atomes substitués et substituants. Dans le cas des half-Heusler les substitutions sont isoélectroniques. Même si les couches de valence sont équivalentes entre les différents atomes, des différences subsistent et modifient la densité électronique et par voie de conséquence les forces entre les atomes. Ces différences vont aussi avoir pour effet de modifier les fréquences des phonons ainsi que le transport. Les substitutions ne peuvent pas être effectuées exactement sur des sites atomiques prédéterminés. Par exemple, elles se répartissent différemment en fonction de la température de synthèse et on obtient une répartition désordonnée des atomes substituants dans le cristal. Ce désordre modifie aussi les modes propres de vibration du cristal et doit être inclus dans les modèles. Dans la première partie de ce chapitre nous nous consacrons à la prise en compte de ces effets induits par les défauts ponctuels substitutionnels. Numériquement, comme nous l'avons vu, il est impossible d'accéder à toutes les concentrations, car cela serait trop coûteux en temps de calcul. Cependant, nous pouvons faire des calculs de phonon dans l'approximation harmonique pour quelques concentrations spécifiques. Les calculs anharmoniques restent impossibles en dehors des composés parfaits. Les concentrations accessibles nous sont imposées par la super-maille $2 \times 2 \times 2$ que nous utilisons pour les calculs de phonon. En effet, dans le cas des half-Heusler nous simulons 96 atomes. Si on prend l'exemple des composés NiXSn , nous simulons 32 atomes de nickel, 32 atomes X ainsi que 32 atomes d'étain. Nous étudions les substitutions des atomes Y sur les sites d'atome X , donc si le nombre d'atomes X simulé est 32, nous pouvons accéder à des concentrations de substitution allant de 0 à 1 par pas de $1/32$. La concentration 0 correspond au composé pur NiXSn et la concentration 1 au composé parfait NiYSn . Par ce seul raisonnement nous pouvons accéder à 33 concentrations différentes. Cependant, les changements de symétries nous poussent à éliminer certaines concentrations trop coûteuses en calcul. Nous pouvons accéder aux concentrations $\{0, \frac{1}{32}, \frac{8}{32}, \frac{16}{32}, \frac{24}{32}, \frac{31}{32}, 1\}$, ce qui donne les compositions du tableau 5.1. Les super-mailles de chaque concentration sont montrées figures 5.1a, 5.1b et 5.1c

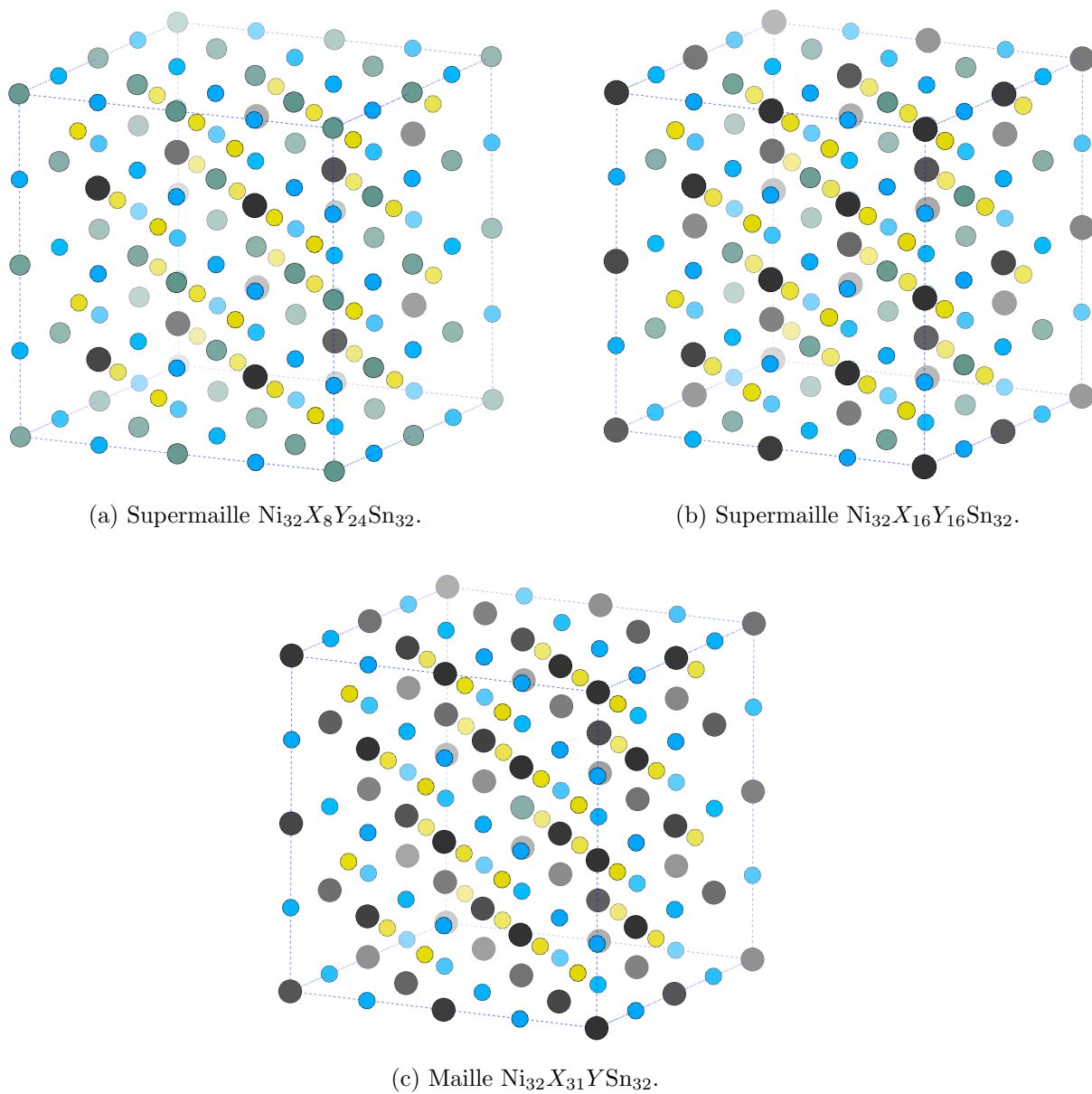


FIGURE 5.1 – Pour les concentrations de 0.25 ou 0.75 (a) ou 0.5 (b), une super-maille $2 \times 2 \times 2$ avec 96 atomes est construite pour les calculs *ab initio*. Pour les composés $\text{Ni}_{32}\text{X}_{31}\text{Y}\text{Sn}_{32}$ une maille de 96 atomes est construite. Les cercles bleus représentent les atomes d'étain, les cercles jaunes représentent les atomes de nickel, les cercles noirs représentent les atomes X et les cercles vert les atomes Y .

Compositions (%)	(at.)	Groupe d'espace
NiXSn	Ni ₃₂ X ₃₂ Sn ₃₂	$F\bar{4}3m$
NiX _{0.96875} Y _{0.03125} Sn	Ni ₃₂ X ₃₁ Y ₁ Sn ₃₂	$P\bar{4}3m$
NiX _{0.75} Y _{0.25} Sn	Ni ₃₂ X ₂₄ Y ₈ Sn ₃₂	$P\bar{4}3m$
NiX _{0.5} Y _{0.5} Sn	Ni ₃₂ X ₁₆ Y ₁₆ Sn ₃₂	$P\bar{4}m2$
NiX _{0.25} Y _{0.75} Sn	Ni ₃₂ X ₈ Y ₂₄ Sn ₃₂	$P\bar{4}3m$
NiX _{0.03125} Y _{0.96875} Sn	Ni ₃₂ XY ₃₁ Sn ₃₂	$P\bar{4}3m$
NiYSn	Ni ₃₂ Y ₃₂ Sn ₃₂	$F\bar{4}3m$

TABLEAU 5.1 – Compositions accessibles et leurs groupes d'espace.

Les concentrations 0 et 1 cristallisent dans le groupe d'espace $F\bar{4}3m$, les concentrations 1/32 et 31/32 cristallisent dans le groupe d'espace $P\bar{4}3m$, un sous-groupe du groupe $F\bar{4}3m$. Pour les calculs des concentrations 1/4 et 3/4 on obtient le groupe d'espace $P\bar{4}3m$. La concentration 1/2 quant à elle appartient groupe d'espace $P\bar{4}m2$. Les méthodes utilisées dans la suite de ce chapitre vont être basées sur ces concentrations accessibles directement par le calcul. Elles vont nous permettre de développer plusieurs approches pour accéder aux propriétés thermiques à toutes les concentrations. Dans ce chapitre, nous utilisons une approche de type champ moyen. Les propriétés thermiques à haute concentration sont déduites d'une interpolation grâce aux constantes de force connues. Ces deux approches peuvent être vues comme complémentaires.

5.3 Modèle de champ moyen

Nous allons décrire dans cette partie le modèle de champ moyen utilisé. Il est basé sur une moyenne configurationnelle qui a pour objectif de simuler le désordre, ainsi que sur une interpolation des constantes de force harmoniques et anharmoniques afin de déduire les propriétés thermiques pour toutes les concentrations. Nous allons dans un premier temps définir les méthodes d'interpolations utilisées pour les constantes de force. Nous verrons ensuite l'apport du désordre par une moyenne des constantes de force. Nous discuterons des différents ordre d'interpolation ainsi que de l'apport de la moyenne configurationnelle. Ensuite, nous décrivons de quelles manière les fluctuations de masse sont prises en compte.

5.3.1 Interpolation cubique des constantes de force harmoniques

Les propriétés thermiques peuvent être déterminées à partir de la connaissance des constantes de force harmoniques et anharmoniques directement déduites des calculs de structure électronique DFT. L'objectif ici est de pouvoir définir les constantes de force pour toutes les concentrations. Si l'on se base sur les constantes de force auxquelles nous avons accès, nous pouvons définir un modèle simple pour interpoler les constantes de force à n'importe quelle concentration. Soit $\phi_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta}(x)$ les constantes de force harmoniques, avec l et l' les indices de cellule, τ et τ' les sites atomiques, α et β les directions de l'espace et x la concentration de dopant. Par exemple, pour un système où uniquement les constantes de force aux concentrations $x = 1, 1/32, 31/32$ et 0 sont connues, les constantes de force $\phi_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta}(x)$ sont modélisées par :

$$\begin{aligned}\phi_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta}(x) &= a_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta} + b_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta}x \\ &+ c_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta}x^2 + d_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta}x^3,\end{aligned}$$

où les coefficients $a_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta}$, $b_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta}$, $c_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta}$ et $d_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta}$ sont à déterminer. Ici l'ordre du polynôme dépend du nombre de concentrations accessibles. Dans le cas présent c'est une interpolation cubique car nous avons quatre ensembles de constantes de force. Les coefficients sont déterminés en résolvant le système d'équations linéaires :

$$\begin{bmatrix} \phi_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta}(x=0) \\ \phi_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta}(x=\frac{1}{32}) \\ \phi_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta}(x=\frac{31}{32}) \\ \phi_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta}(x=1) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & \frac{1}{32} & (\frac{1}{32})^2 & (\frac{1}{32})^3 \\ 1 & \frac{31}{32} & (\frac{31}{32})^2 & (\frac{31}{32})^3 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta} \\ b_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta} \\ c_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta} \\ d_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta} \end{bmatrix}$$

Si un ordre plus bas est utilisé, par exemple linéaire ou quadratique, la dernière ou les deux dernières colonnes de la matrice sont supprimées. L'équation est alors résolue en utilisant la matrice pseudo-inverse. Ce qui revient à faire une estimation des coefficients par les moindres carrés. Par exemple, pour une interpolation linéaire basée sur 4 points, les constantes de force s'expriment,

$$\phi_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta}(x) = a_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta} + b_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta}x \quad (5.1)$$

Ce qui nécessite la résolution du système d'équation suivant, via la matrice pseudo-inverse :

$$\begin{bmatrix} \phi_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta}(x=0) \\ \phi_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta}(x=\frac{1}{32}) \\ \phi_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta}(x=\frac{31}{32}) \\ \phi_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta}(x=1) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 1 & \frac{1}{32} \\ 1 & \frac{31}{32} \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta} \\ b_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta} \end{bmatrix}$$

La figure 5.2 illustre l'interpolation des constantes de force en fonction de la concentration pour les différents types d'interpolation. Nous prenons l'exemple du composé NiTiSn où l'on substitue des atomes de titane par des atomes de zirconium. Nous avons calculé *ab initio* les constantes de force pour quatre valeurs de concentration, 0, 1, 1/32 et 31/32. Sur la figure 5.2 deux exemples d'interpolation des constantes de force sont présentés. Le choix du degré d'interpolation est sujet à discussion. En effet, il apparaît clairement que les interpolations cubiques et quadratiques sont susceptibles d'introduire de grandes variations dans les constantes de force interpolées. L'utilisation d'une interpolation cubique ou quadratique introduit inéluctablement des variations très accentuées dans les constantes de force. Afin de visualiser les effets de ces interpolations, nous pouvons regarder les densités d'état de phonon qui en sont issues. La figure 5.3 montre les densités d'états interpolées pour une concentration de 25 %, c'est-à-dire pour le composé NiTi_{0.75}Zr_{0.25}Sn. Les DOS sont comparées à la DOS du calcul exact correspondant, car c'est une concentration accessible par le calcul. Dans les trois cas nous remarquons que les densités d'états interpolées, linéaires, quadratiques ou cubiques sont très proches. Plus particulièrement à basse fréquence. À haute fréquence, de légers décalages sont observés entre les différentes interpolations entre les différents pics ainsi qu'une différence dans l'amplitude. Les interpolations reproduisent assez bien la DOS calculée exactement.

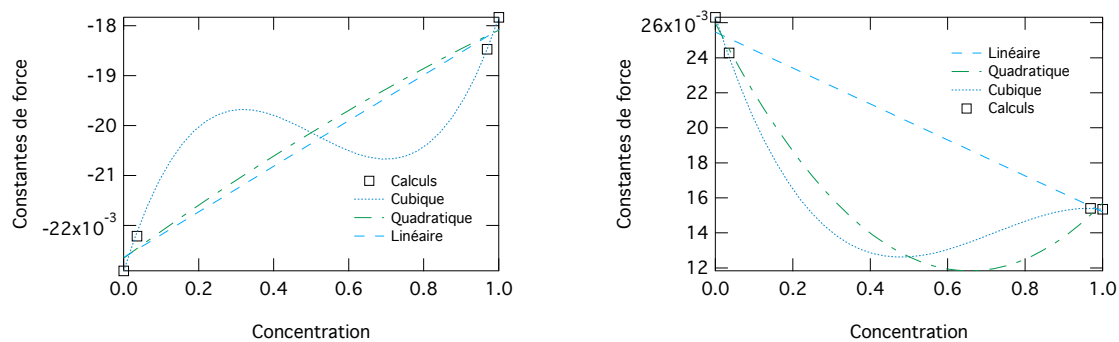


FIGURE 5.2 – Exemple d’interpolation des constantes de force. Les atomes et directions choisis sont arbitraires et ont été choisis uniquement pour illustrer l’effet des interpolations.

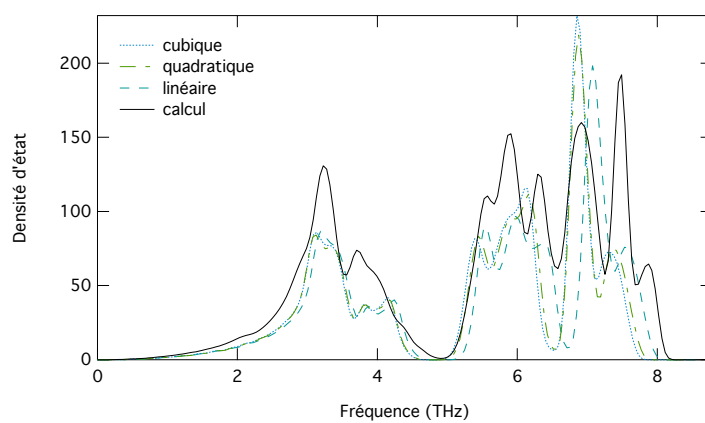


FIGURE 5.3 – Interpolation cubique, quadratique et linéaire des constantes de force comparées au calcul complet $\text{NiTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{Sn}$.

5.3.2 Interpolation des constantes de force anharmoniques

Dans l'optique d'accéder aux propriétés de transport, il est nécessaire de modéliser la variation des constantes de force anharmoniques. Dans le cas présent, uniquement les constantes de force des composés parfaits nous sont accessibles. Les constantes de force harmoniques peuvent être calculées pour certains composés dopés, cependant ceci est impossible pour les constantes de force anharmoniques. En effet, le calcul de celles-ci nécessite d'effectuer deux déplacements simultanés dans la maille élémentaire. Un calcul DFT doit être fait pour chaque paire de déplacements. Dans le cas d'une structure half-Heusler parfaite, nous avons 497 paires de déplacements à calculer, *i. e.*, 497 calculs DFT ce qui est atteignable. Pour une structure contenant 96 atomes avec une substitution, le nombre de paires de déplacements est de 14 408 ! Cette quantité de calculs devient rédhibitoire. En résumé, pour une interpolation, par exemple, $\text{NiTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Sn}$, nous avons accès aux constantes de force anharmoniques pour les concentrations $x = 0$ et $x = 1$. Nous supposons que la variation des constantes de force anharmoniques est linéaire en fonction de la concentration. Avec $\phi_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta,l''\tau''\gamma}(x)$, les constantes de force anharmoniques, nous avons tout simplement :

$$\phi_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta,l''\tau''\gamma}(x) = a_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta,l''\tau''\gamma} + b_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta,l''\tau''\gamma}x, \quad (5.2)$$

où les coefficients $a_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta,l''\tau''\gamma}$ et $b_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta,l''\tau''\gamma}$ sont déterminés de la même manière que précédemment pour les constantes de force harmoniques.

5.3.3 Moyenne configurationnelle

Dans le cas présent, si nous basons notre interpolation sur quatre calculs accessibles, un élément crucial est manquant. En effet, les points calculés qui présentent une substitution particulière aux concentrations 1/32 et 31/32 ne prennent pas en compte le désordre. Une simple substitution est faite sur un site atomique particulier. Comme les calculs de structure électronique DFT sont fait en conditions aux limites périodiques, cela revient à modéliser un cristal parfait. Or, en réalité il y a très peu de chances pour que les atomes substituants s'ordonnent de telle manière. De même, comme la substitution est faite sur un seul site atomique, les constantes de force vont être modifiées localement autour de l'atome en substitution. Or notre modèle tend à prendre en compte l'effet global sur le cristal des substitutions et non un effet localisé. Il est donc nécessaire de décrire la modification des constantes de force sur l'ensemble des atomes qui peuvent être substitués. Dans ce travail nous utilisons des super-cellules $2 \times 2 \times 2$ contenant 96 atomes, dont 32 sites atomiques pour les substitutions. Pour les concentrations 1/32 et 31/32 une seule substitution est faite. En réalité, pour ces mêmes concentrations, il est possible que dans une cellule de même taille, plusieurs atomes dopants soit présents. Cependant, nous négligeons cette possibilité, car ces configurations sont supposées peu probables. Nous avons donc fait la moyenne des constantes de force uniquement avec un atome substituant par cellule de 96 atomes. En utilisant le groupe d'espace de la structure parfaite, il est possible de déterminer tous les sites équivalents. Les constantes de force moyennées s'expriment :

$$\phi_{IA,JB} = \frac{1}{N} \sum_{\mathcal{I}} \sum_{\mathcal{J}} \sum_{ab} R_{Aa} \phi_{ia,jb} R_{bB}^t, \quad (5.3)$$

où $\phi_{IA,JA'}$ sont les constantes de force moyennes. Les R sont les opérateurs de symétrie de rotation permettant de passer d'un site atomique à un autre. Les indices des constantes de

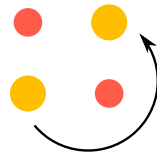


FIGURE 5.4 – Exemple d’une structure 2D parfaite avec 2 sites atomiques non-équivalents, chacun possédant deux sites équivalents. Pour passer d’un site équivalent à l’autre, il suffit d’appliquer une rotation de 180° de l’axe perpendiculaire au plan.



FIGURE 5.5 – Illustration de la moyenne effectuée sur les constantes de force.

force, i, j, I et J représentent les atomes. Les atomes i et j sont équivalents aux atomes I et J , respectivement, par l’action de l’opération de symétrie. L’indice \mathcal{I} de la première sommation représente les atomes non-équivalents du point de vue cristallographique. L’indice \mathcal{J} de la seconde sommation représente les atomes équivalents aux atomes \mathcal{I} par l’action de la même opération de symétrie R . a, b, A et B sont les directions de l’espace. Cette formule est générale et peut s’appliquer aux substitutions sur chaque site atomique. Si nous appliquons ce modèle aux half-Heusler, nous obtenons 3 sites atomiques non-équivalents avec chacun 32 atomes équivalents. Pour comprendre ce modèle simplement, considérons un réseau atomique bi-dimensionnel comme illustré figure 5.4. Dans ce cas, il y a deux sites atomiques non-équivalents, les sites des atomes rouges et les sites des atomes jaunes. Chacun de ces sites possède deux atomes équivalents par opération de symétrie. Si l’on considère une substitution d’un atome jaune par un atome bleu, la substitution est la même quel que soit le site jaune choisi car ces sites sont équivalents. Les constantes de force moyennes s’expriment alors comme la moyenne sur toutes les constantes de force des structures obtenue par une substitution sur un site atomique équivalent, comme représenté figure 5.5. Dans cet exemple, il y a deux sites atomiques où la substitution peut se faire ; ce sont les sites jaunes. Les constantes de force moyennes s’expriment alors comme la somme des constantes de force des deux structures équivalentes divisée par 2. La structure avec les atomes verts et rouges représente les constantes de force moyennes.

Afin d’illustrer l’importance de faire la moyenne des constantes de force, nous avons tracé les densités d’états interpolées avec et sans moyenne sur les constantes de force. La figure 5.6 montre les densités d’états interpolées pour le composé $\text{NiTi}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Sn}$. La sous-figure 5.6a compare l’interpolation linéaire avec et sans moyenne sur les constantes de force, la sous-figure l’interpolation quadratique 5.6b et la sous figure 5.6c l’interpolation cubique. Dans le cas de l’interpolation linéaire, les densités d’états moyennes correspondent quasi-parfaitement aux densités d’états exactes. Dans le cas quadratique un décalage en fréquence apparaît. Dans le cas cubique, des fréquences négatives apparaissent pour l’interpolation sans moyenne. Ceci est clairement un effet lié au changement non monotone des constantes de force dû à l’interpolation cubique. L’interpolation cubique introduit des variations trop importantes et fausses des constantes de

force. Ceci induit ces densités d'état pour des fréquences négatives. Ces fréquences négatives disparaissent avec la moyennes des constantes de force. On peut noter aussi que la moyenne des constantes de force a tendance à diminuer les différences entre les différentes interpolations. Dans le cas linéaire, les DOS avec moyennes correspondent tellement bien au DOS sans moyenne qu'une question peut nous venir à l'esprit, est-ce que faire la moyenne des constantes de force revient à faire une interpolation linéaire? Ceci peut être compris car on contraint la symétrie à celle du cristal parfait.

5.3.4 Interpolation sextique des constantes de force harmoniques

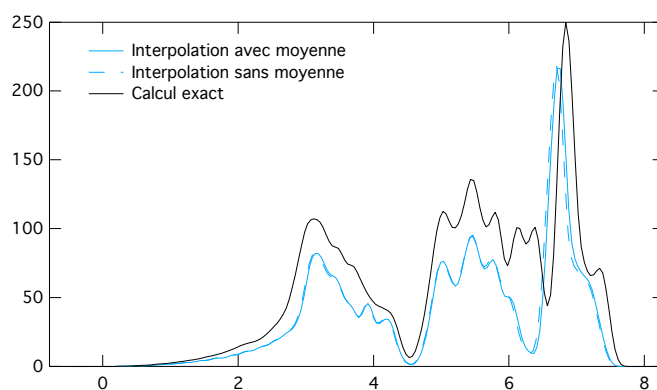
Dans la partie précédente, nous nous sommes intéressé à une interpolation cubique basé sur 4 concentrations directement accessibles par le calcul. Nous allons maintenant passer à une interpolation de type sextique, utilisant 7 concentrations accessibles. En plus des 4 concentrations discutées dans la section précédente, nous pouvons calculer les propriétés harmoniques pour les concentrations 0.25, 0.5 ainsi que 0.75. Les constantes de force sont simplement développées à un ordre supérieur :

$$\begin{aligned}\phi_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta}(x) &= a_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta} + b_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta}x \\ &+ c_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta}x^2 + d_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta}x^3 \\ &+ e_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta}x^4 + f_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta}x^5 \\ &+ g_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta}x^6.\end{aligned}$$

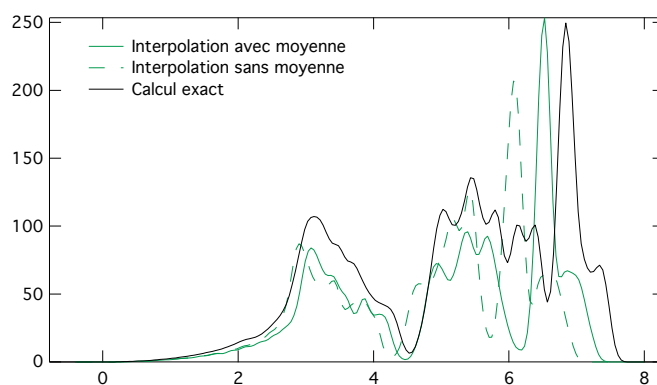
De même que précédemment, il est très simple d'obtenir les coefficients $a_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta}$, $b_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta}$, $c_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta}$, $d_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta}$, $e_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta}$, $f_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta}$ et $g_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta}$, par l'inversion de la matrice :

$$\begin{bmatrix} \phi(0) \\ \phi(1/32) \\ \phi(1/4) \\ \phi(1/2) \\ \phi(3/4) \\ \phi(31/32) \\ \phi(1) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & \frac{1}{32} & (\frac{1}{32})^2 & (\frac{1}{32})^3 & (\frac{1}{32})^4 & (\frac{1}{32})^5 & (\frac{1}{32})^6 \\ 1 & \frac{1}{4} & (\frac{1}{4})^2 & (\frac{1}{4})^3 & (\frac{1}{4})^4 & (\frac{1}{4})^5 & (\frac{1}{4})^6 \\ 1 & \frac{1}{2} & (\frac{1}{2})^2 & (\frac{1}{2})^3 & (\frac{1}{2})^4 & (\frac{1}{2})^5 & (\frac{1}{2})^6 \\ 1 & \frac{3}{4} & (\frac{3}{4})^2 & (\frac{3}{4})^3 & (\frac{3}{4})^4 & (\frac{3}{4})^5 & (\frac{3}{4})^6 \\ 1 & \frac{31}{32} & (\frac{31}{32})^2 & (\frac{31}{32})^3 & (\frac{31}{32})^4 & (\frac{31}{32})^5 & (\frac{31}{32})^6 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta} \\ b_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta} \\ c_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta} \\ d_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta} \\ e_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta} \\ f_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta} \\ g_{l\tau\alpha,l'\tau'\beta} \end{bmatrix}$$

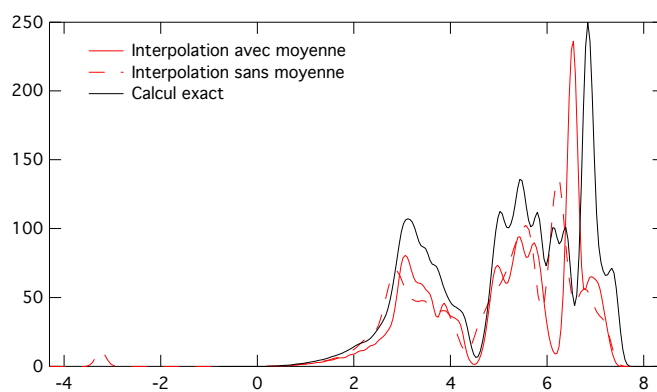
La figure 5.7 illustre les différentes interpolations sur les constantes de force en fonction de la concentration. Nous avons l'interpolation linéaire sextique, c'est-à-dire à une interpolation linéaire faite en considérant 7 points. Nous faisons aussi la comparaison avec l'interpolation linéaire cubique, c'est-à-dire une interpolation linéaire faite en considérant 4 points. Dans ce cas précis, il devient encore plus clair qu'une interpolation polynomiale est très susceptible d'introduire des variations non justifiées dans les constantes de force, comme nous pouvons le voir si l'on regarde l'interpolation sextique entre les concentrations 0.03 et 0.25. À titre d'exemple, la figure 5.8 montre les densités d'états interpolées pour le composé NiTi_{0.75}Zr_{0.25}. À basse fréquence, les différentes interpolations sont très proches. Toutefois, des différences plus prononcées apparaissent à partir de 5 THz où l'interpolation cubique est décalée d'environ 0,3 THz. Afin de comparer directement les différents types d'interpolation, nous avons tracé l'évolution



(a) Linéaire.



(b) Quadratique.



(c) Cubique.

FIGURE 5.6 – Comparaison des différentes interpolations avec et sans moyenne configurationnelle, pour le composé $\text{NiTi}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{Sn}$.

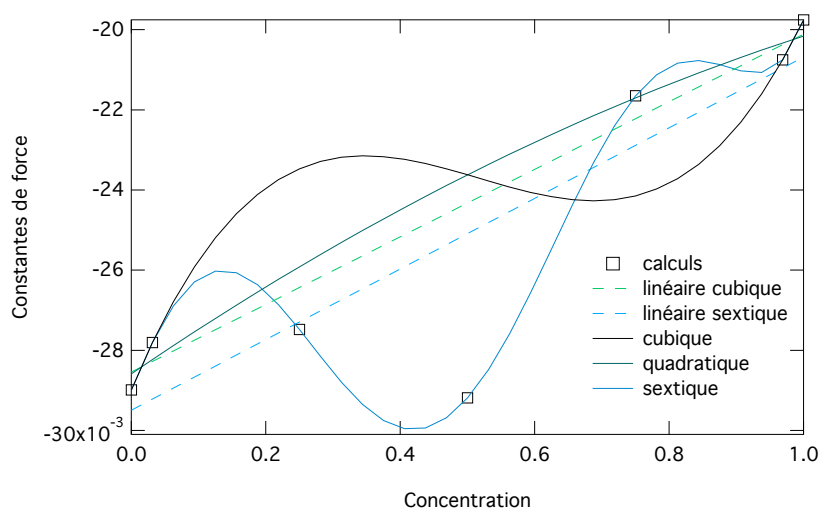


FIGURE 5.7 – Exemple d’interpolation des constantes de force. La direction et les atomes choisis pour représenter ces constantes de force sont arbitraires et ont été choisis uniquement pour illustrer l’effet des interpolations.

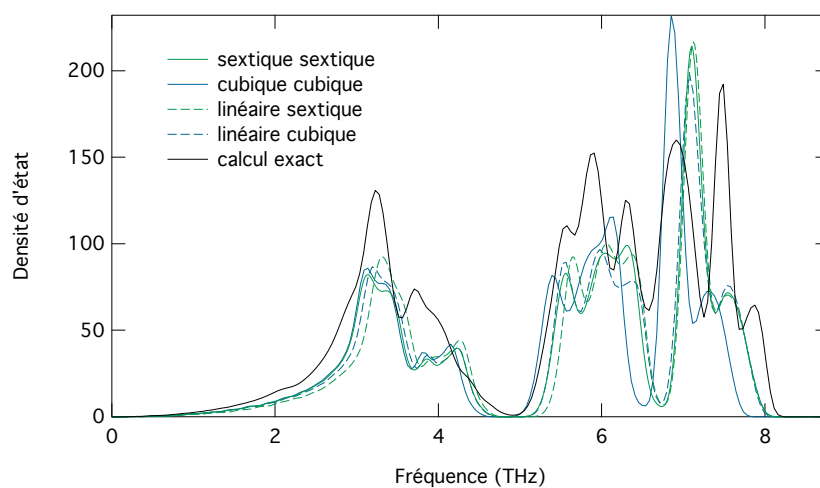
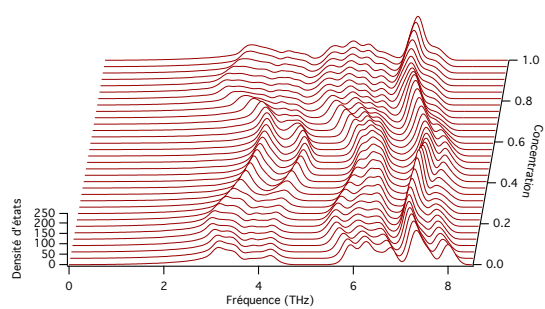


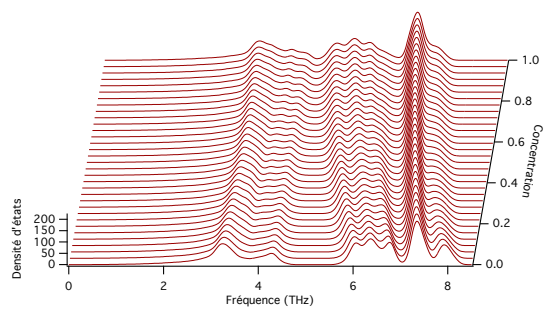
FIGURE 5.8 – Comparaison entre interpolation sextique, cubique, linéaire cubique et linéaire sextique des densités d’états pour le composé $\text{NiTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{Sn}$.

des densités d'états totales en fonction de la concentration. À titre d'exemple, nous prenons l'interpolation de NiTiSn vers NiZrSn, c'est-à-dire pour les composés de formule $\text{NiTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Sn}$. La figure 5.9a montre les densités d'état avec une interpolation sextique. La figure 5.9b montre l'interpolation linéaire utilisant les 7 points de l'interpolation sextique. La figure 5.9c montre quant à elle une interpolation cubique basée sur 4 points, les concentrations 0, 1/32, 31/32 et 1. Son équivalent linéaire est montré sur la figure 5.9d. Enfin, une interpolation linéaire basé sur les 4 concentrations précédentes mais sans moyenne des constantes de force est montrée sur la figure 5.9e.

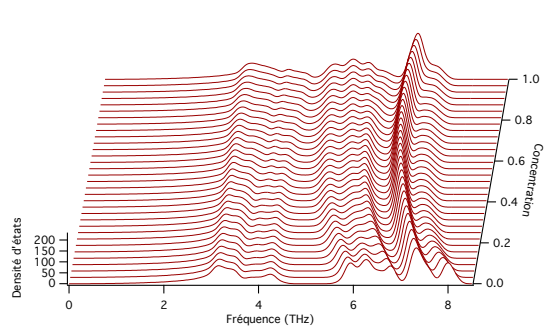
Premièrement, nous observons de grandes différences dans les densités d'états interpolées sextique par rapport aux autres densités d'états interpolées. Ces variations sont bien sûr imposées par les différents points considérés pour le calcul. Il en est de même pour l'interpolation cubique. Pour les interpolations linéaires, les trois densités d'états totales sont très similaires. Ceci suggère que, même si elle n'est pas parfaite, l'interpolation linéaire semble la plus robuste pour décrire les propriétés moyennes d'un cristal désordonné. En particulier, l'interpolation sextique donnera trop de poids à la configuration de concentration 0.5 qui a été choisie pour faire le calcul. Dans la suite de ce travail, nous allons donc baser nos calculs sur une interpolation linéaire sextique. Ceci s'inscrit très bien dans le cadre d'une description type champ moyen où l'idée n'est pas d'avoir une description exacte, mais d'accéder aux propriétés moyennes. De plus, expérimentalement, ce sont très clairement des propriétés moyennées qui sont mesuré, *i.e.* la conductivité thermique.



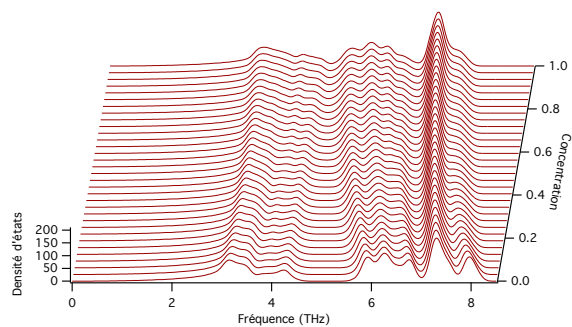
(a) Interpolation sextique.



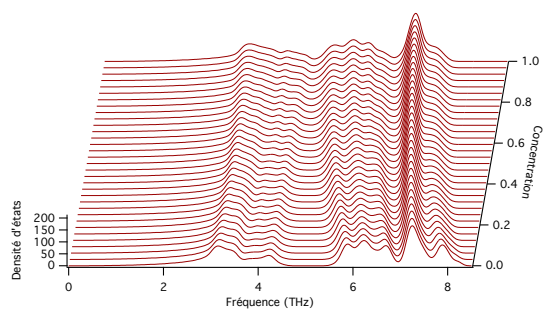
(b) Interpolation linéaire sextique.



(c) Interpolation cubique.



(d) Interpolation linéaire cubique.



(e) Interpolation linéaire cubique sans moyenne.

FIGURE 5.9 – Interpolations et densité d'état totale en fonction de la concentration.

5.3.5 Moyenne des masses

Cette partie traite de la prise en compte de la variation de masse induite par une substitution. Ceci est fait assez simplement, toujours dans l'optique de décrire un cristal moyen où l'effet des substitutions est présent sur tous les sites atomiques, mêmes ceux où il n'y a pas de substitutions effectives. Nous appliquons le même raisonnement que pour les constantes de force. Les masses des atomes virtuels sur les sites où les substitutions sont faites, sont moyennées en fonction de la concentration en substituants. Les masses atomiques moyennes $\langle M \rangle$ sont définies par :

$$\langle M \rangle = \sum_i c_i M_i, \quad (5.4)$$

où les M_i sont les masses des atomes et c_i les concentrations correspondantes.

5.3.6 Conductivité thermique

Maintenant, nous pouvons passer à l'étude des propriétés anharmoniques, particulièrement de la conductivité thermique. Pour ce faire, nous utilisons l'équation de transport de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation. En effet, dans ce chapitre nous allons calculer la conductivité thermique d'environ 36 composés, et en dehors de l'approximation de temps de relaxation le temps de calcul aurait été trop conséquent. Comme dans le chapitre 4, nous avons considéré les interactions phonon-phonon ainsi que les interactions phonon-isotope. Il reste encore une contribution au temps de vie à ajouter : la contribution des fluctuations de masse introduite par les impuretés.

Variance des masses Comme nous l'avons dit dans l'introduction de ce chapitre, un des effets des défauts ponctuels est d'introduire une fluctuation des masses sur les sites des défauts. Dans ce travail, nous avons pris en compte cet effet exactement de la même manière que pour les fluctuations de masse introduites par les isotopes, comme cela est décrit dans le chapitre 3. Ceci est pratique dans le cas des substitutions, car la forme est exactement la même, puisque les fluctuations isotopiques reviennent à des substitutions d'un élément avec un de ses isotopes. Cet effet est considéré comme une perturbation ajoutée par les substitutions. On définit $\Delta M_i = M_i - \langle M \rangle$, comme pour les isotopes, [156]. De même, nous supposons que les substitutions sont distribuées aléatoirement sur les sites d'atomes équivalents. Après application de la règle d'or de Fermi, la contribution de cet effet sur le temps de vie prend la forme :

$$\frac{1}{\tau_{masse}} = \frac{\pi}{2N} \omega_{qp}^2 \sum_{q'p'} \delta(\omega_{qp} - \omega_{q'p'}) \sum_{\tau} \sum_i c_i \frac{(\Delta M_i)^2}{\langle M \rangle^2} |e_{q'p'}^*(\tau) \cdot e_{qp}(\tau)|^2, \quad (5.5)$$

où N est le nombre d'atomes, ω_{qp} les fréquences des phonons, τ les sites atomiques et $e_{qp}(\tau)$ les vecteurs propres. On voit clairement apparaître la variance des masses :

$$\sum_i c_i \frac{(\Delta M_i)^2}{\langle M \rangle^2}. \quad (5.6)$$

Ensuite, il suffit d'ajouter simplement la contribution au temps de vie grâce à la règle de Matthiessen :

$$\frac{1}{\tau_{tot}} = \frac{1}{\tau_{anh}} + \frac{1}{\tau_{isotope}} + \frac{1}{\tau_{surface}} + \frac{1}{\tau_{masse}}. \quad (5.7)$$

5.4 Application aux half-Heusler

Maintenant que nous avons défini notre modèle de champ moyen et discuté des effets des différentes interpolations, nous pouvons appliquer cette méthode à nos composés half-Heusler. Dans cette étude, 3 dopages différents sont étudiés permettant de passer d'un composé half-Heusler à l'autre. Ceci est illustré figure 5.10. Nous étudions le dopage de la structure parfaite NiTiSn vers la structure parfaite NiZrSn, où les atomes de titane sont substitués par des atomes de zirconium. Il en est de même pour NiTiSn vers NiHfSn ainsi que pour NiZrSn vers NiHfSn.

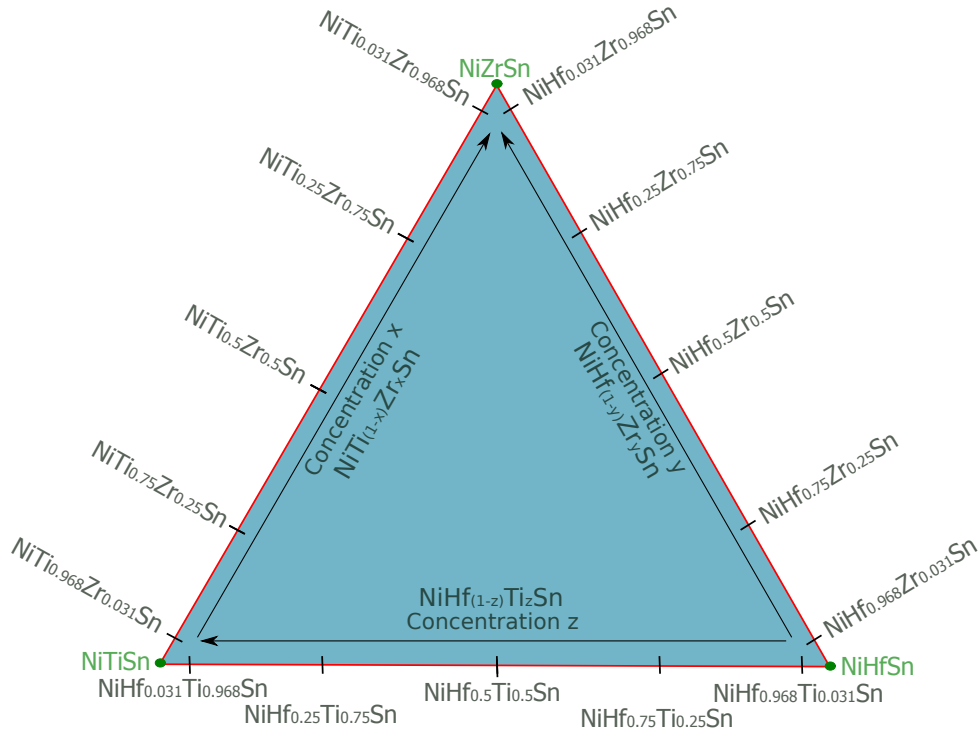


FIGURE 5.10 – Diagramme illustrant les dopages étudiés dans ce travail. Ce diagramme montre aussi les points accessibles pour l'interpolation.

Dans la suite de ce chapitre, avant d'appliquer cette méthode, nous allons présenter les calculs harmoniques effectués aux concentrations accessibles. Le tableau 5.2 montre ces différents composés ainsi que leurs paramètres de maille. La figure 5.11 montre l'évolution des paramètres de maille en fonction de la concentration de substituants pour les différents dopages à l'étude.

Les calculs DFT ont été effectués dans les mêmes conditions que pour les composés purs. La géométrie d'équilibre a été calculée grâce au code de calcul VASP. Nous avons utilisé des pseudo-potentiels de type PAW et choisi l'approximation PBE pour le terme d'échange-corrélation. Le cut-off en énergie totale a été fixé à 300 eV et la zone de Brillouin est échantillonnée avec une grille $10 \times 10 \times 10$ suivant le schéma de Monkhorst-Pack [213].

Pour chacune des concentrations, nous avons utilisé une maille de 96 atomes. Pour construire les cellules aux concentrations requises, nous nous sommes basés sur la maille conventionnelle cubique contenant 12 atomes. Elle possède 4 atomes de nickel, 4 atomes X et 4 atomes d'étain ($\text{Ni}_4\text{X}_4\text{Sn}_4$). Tous les calculs ont été effectués avec des mailles de 96 atomes construites en doublant la cellule de base dans les trois directions de l'espace. Toutefois selon la concentration

de dopants, des substitutions ont été faites avant ou après la réplification. Nous avons procédé ainsi :

- à la concentration 0,25, une seule substitution est effectuée dans la maille conventionnelle. 1 atome X est remplacé par un atome Y , ce qui correspond à la formule : $\text{Ni}_4\text{X}_3\text{Y}\text{Sn}_4$. Ensuite une super-maille $2 \times 2 \times 2$ est construite à partir de cette maille. Cette super-maille contient donc 8 atomes substitués et sa formule est : $\text{Ni}_{32}\text{X}_{24}\text{Y}_8\text{Sn}_{32}$;
- la concentration 0,75 est le cas symétrique à la concentration 0,25, la méthode est donc similaire. Une super-maille $2 \times 2 \times 2$ est construite à partir de la maille conventionnelle NiYSn de 12 atomes où 1 atome Y a été remplacé par un atome X . On obtient la formule $\text{Ni}_4\text{Y}_3\text{X}\text{Sn}_4$. Une fois dupliquée, cela donne pour la super-maille : $\text{Ni}_{32}\text{X}_8\text{Y}_{24}\text{Sn}_{32}$.
- à la concentration 0,5, deux substitutions ont été effectuées dans la maille à 12 atomes au lieu d'une et cette dernière a été dupliquée pour construire une super-maille $2 \times 2 \times 2$ de formule : $\text{Ni}_{32}\text{X}_{16}\text{Y}_{16}\text{Sn}_{32}$.
- enfin aux concentrations 0,03125 et 0,96875, la situation est un peu différente. Il faut ne substituer en fait qu'un seul atome dans la super-maille $2 \times 2 \times 2$. On commence donc par dupliquer la maille conventionnelle à 12 atomes (NiXSn ou NiYSn). Ensuite seulement, une substitution est effectuée dans cette super-maille. Il est à noter que cette nouvelle maille devient alors primitive contrairement aux cas précédents. Les formules de ces deux configurations sont : $\text{Ni}_{32}\text{X}_{31}\text{Y}\text{Sn}_{32}$ et $\text{Ni}_{32}\text{Y}_{31}\text{X}\text{Sn}_{32}$.

Ces différents systèmes ont ensuite été relaxés afin d'obtenir les configurations d'énergie minimale. Les paramètres libres qui sont relaxés sont le volume et les positions atomiques. Les structures sont toutefois maintenues cubiques. Les paramètres de maille correspondent très bien à la loi de Vegard [214] comme le montrent les graphes de la figure 5.11 en particulier dans les zones de forte concentration entre $c = 0,4$ et $0,8$. Dans les zones les plus diluées on observe un écart à la loi de Vegard, plus particulièrement visible dans le cas de $\text{NiHf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Sn}$. Les déviations à la loi de Vegard sont toutefois du même ordre de grandeur *absolu* pour les trois composés. Comme les différences de paramètres de maille sont très faibles entre NiHfSn et NiZrSn (6.11 \AA et 6.15 \AA) sont faibles (0.04 \AA), l'écart relatif à la loi de Vegard apparaît plus visible sur la figure 5.11c. À partir de ces structures les constantes de force ont été calculées pour servir aux interpolations à d'autres concentrations qui sont décrites dans la suite.

Nous utilisons donc ces 7 points de concentrations $x \in \{0, \frac{1}{32}, \frac{8}{32}, \frac{16}{32}, \frac{24}{32}, \frac{31}{32}, 1\}$ pour calculer exactement les constantes de force dans l'approximation harmonique. Il s'agit de toute les compositions décrites dans le tableau 5.2. Ce jeu de données est utilisé pour interpoler les constantes de force et ensuite effectuer un calcul de la conductivité thermique aux 12 concentrations c suivantes :

$$c \in \left\{ 0, \frac{2}{32}, \frac{5}{32}, \frac{8}{32}, \frac{11}{32}, \frac{14}{32}, \frac{17}{32}, \frac{20}{32}, \frac{23}{32}, \frac{26}{32}, \frac{29}{32}, 1 \right\}. \quad (5.8)$$

Chaque calcul est effectué avec un échantillonnage de $10 \times 10 \times 10$ de la zone de Brillouin. Les variations relatives de conductivité sont définies par :

$$\left(\frac{\Delta \kappa}{\kappa} \right)_{i,j} = \frac{\kappa_{i,j} - \kappa_{i,1}}{\kappa_{i,1}}, \quad (5.9)$$

Composés (%)	Composés simulés (at.)	Paramètres de maille (Å)
NiTiSn	Ni ₃₂ Ti ₃₂ Sn ₃₂	5.94
NiTi _{0.96875} Zr _{0.03125} Sn	Ni ₃₂ Ti ₃₁ ZrSn ₃₂	5.96
NiTi _{0.75} Zr _{0.25} Sn	Ni ₃₂ Ti ₂₄ Zr ₈ Sn ₃₂	6.00
NiTi _{0.5} Zr _{0.5} Sn	Ni ₃₂ Ti ₁₆ Zr ₁₆ Sn ₃₂	6.05
NiTi _{0.25} Zr _{0.75} Sn	Ni ₃₂ Ti ₈ Zr ₂₄ Sn ₃₂	6.10
NiTi _{0.03125} Zr _{0.96875} Sn	Ni ₃₂ TiZr ₃₁ Sn ₃₂	6.14
NiZrSn	Ni ₃₂ Zr ₃₂ Sn ₃₂	6.15
NiHf _{0.03125} Zr _{0.96875} Sn	Ni ₃₂ HfZr ₃₁ Sn ₃₂	6.14
NiHf _{0.25} Zr _{0.75} Sn	Ni ₃₂ Hf ₈ Zr ₂₄ Sn ₃₂	6.14
NiHf _{0.5} Zr _{0.5} Sn	Ni ₃₂ Hf ₁₆ Zr ₁₆ Sn ₃₂	6.13
NiHf _{0.75} Zr _{0.25} Sn	Ni ₃₂ Hf ₂₄ Zr ₈ Sn ₃₂	6.13
NiHf _{0.96875} Zr _{0.03125} Sn	Ni ₃₂ Hf ₃₁ ZrSn ₃₂	6.13
NiHfSn	Ni ₃₂ Hf ₃₂ Sn ₃₂	6.11
NiTi _{0.03125} Hf _{0.96875} Sn	Ni ₃₂ TiHf ₃₁ Sn ₃₂	6.10
NiTi _{0.25} Hf _{0.75} Sn	Ni ₃₂ Ti ₈ Hf ₂₄ Sn ₃₂	6.08
NiTi _{0.5} Hf _{0.5} Sn	Ni ₃₂ Ti ₁₆ Hf ₁₆ Sn ₃₂	6.03
NiTi _{0.75} Hf _{0.25} Sn	Ni ₃₂ Ti ₂₄ Hf ₈ Sn ₃₂	5.99
NiTi _{0.96875} Hf _{0.03125} Sn	Ni ₃₂ Ti ₃₁ HfSn ₃₂	5.96
NiTiSn	Ni ₃₂ Ti ₃₂ Sn ₃₂	5.94

TABLEAU 5.2 – Paramètres de maille pour toutes les compositions de half-Heusler accessibles par le calcul au travers de super-mailles. Un calcul de phonon harmonique est effectué pour toutes ces compositions.

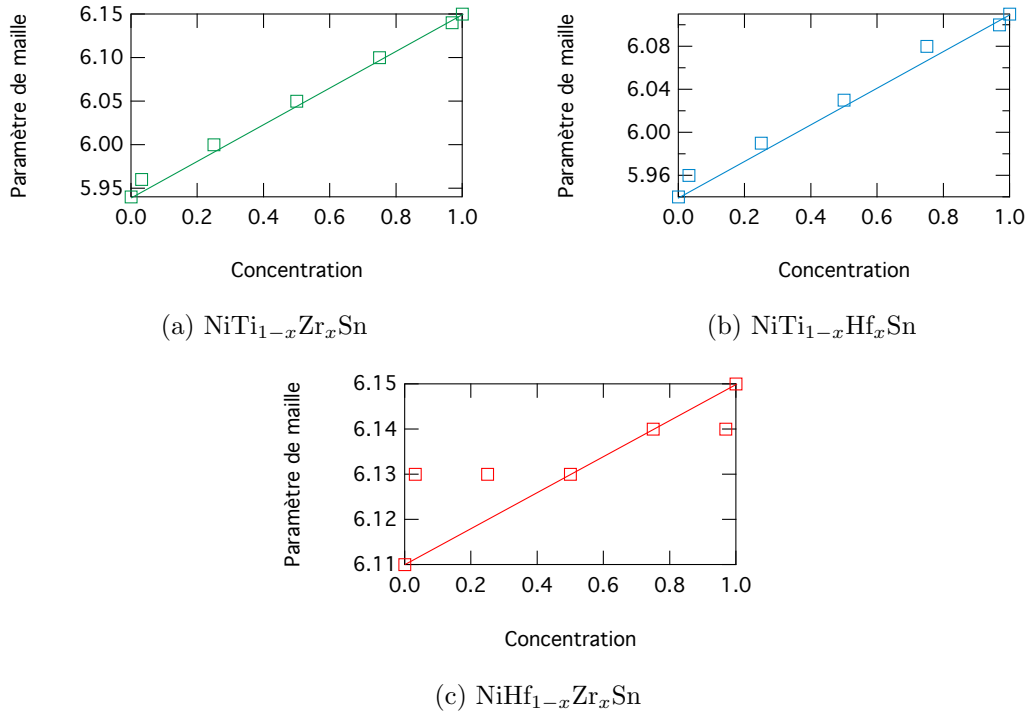


FIGURE 5.11 – Paramètres de maille calculés et comparés à la loi de Vegard.

où $\kappa_{i,j}$ est la conductivité thermique de phonon, l'indice i correspond au pas de température et l'indice j à la concentration. $j = 1$ correspond à la concentration $x = 0$. Exprimer le changement de conductivité thermique $\left(\frac{\Delta\kappa}{\kappa}\right)_{i,j}$ de cette façon permet de comparer plus facilement les résultats aux expériences. En effet, pour les composés parfaits, un écart peut apparaître entre la théorie et l'expérience. Cet écart peut être dû à des conditions expérimentales non contrôlées ou à des biais systématiques dans les modélisations. En ne considérant que la diminution relative induite par les substitutions et non directement la conductivité thermique totale on peut s'affranchir de ce problème d'écart à l'expérience.

Dans la suite, nous allons présenter les propriétés harmoniques des composés à ces concentrations. Les composés parfaits aux concentrations 0 et 1 ayant déjà été traités dans le chapitre 4, ils seront omis. Puis nous discuterons des propriétés harmoniques et anharmoniques interpolées.

5.4.1 Propriétés harmoniques

Système $\text{NiTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Sn}$ Les structures de bande des 5 structures intermédiaires sont présentées sur la figure 5.12. Les courbes rouges dans les graphes des figures 5.12a et 5.12e représentent les composés parfaits (sans substitution) aux concentrations 0 et 1. Les mailles ayant toutes $N = 96$ atomes, on trouve naturellement $3N = 288$ bandes différentes. Les composés parfaits ont également été recalculés avec la même super-maille pour comparaison. Nous observons que le gap entre 4,5 et 5,5 THz, tout en étant préservé sur une large gamme de composition, se referme progressivement pour disparaître à la composition NiZrSn .

La densité d'état totale ainsi que les densités d'état projetées pour chaque atome sont

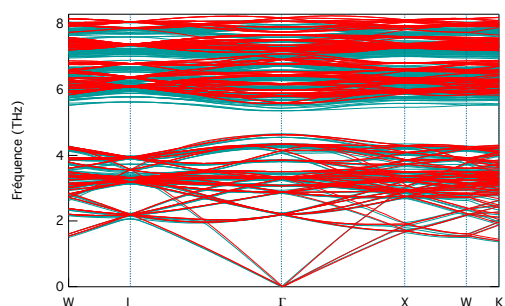
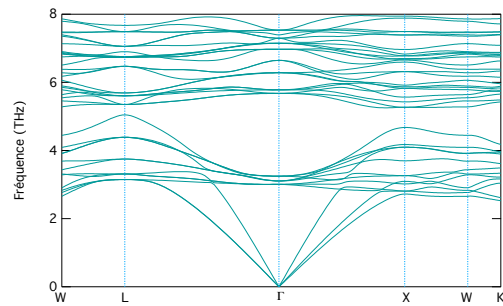
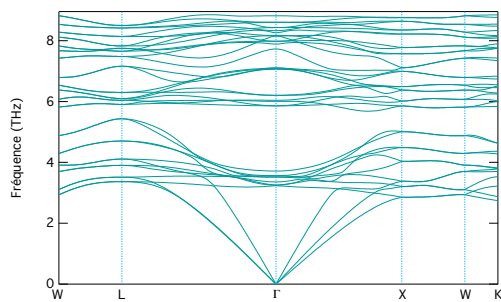
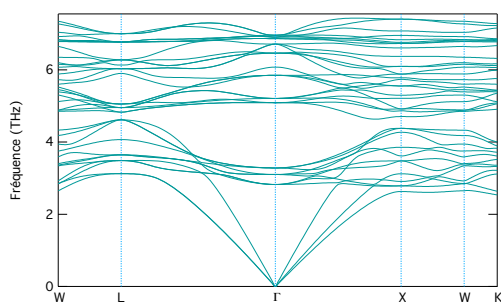
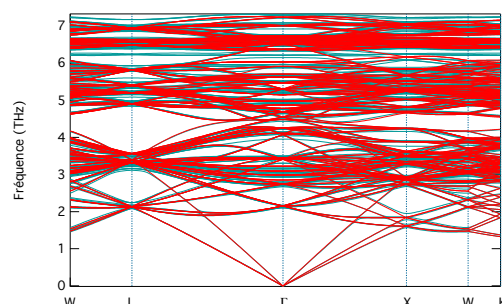
(a) $\text{Ni}_{32}\text{Ti}_{31}\text{ZrSn}_{32}$ et NiTiSn .(b) $\text{Ni}_{32}\text{Ti}_{24}\text{Zr}_8\text{Sn}_{32}$.(c) $\text{Ni}_{32}\text{Ti}_{16}\text{Zr}_{16}\text{Sn}_{32}$.(d) $\text{Ni}_{32}\text{Ti}_8\text{Zr}_{24}\text{Sn}_{32}$.(e) $\text{Ni}_{32}\text{Zr}_{31}\text{TiSn}_{32}$ et NiZrSn .

FIGURE 5.12 – Structures de bande de phonons dans le système $\text{NiTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Sn}$. Les courbes rouges des graphes (a) et (e) correspondent aux composés d'extrémité sans substitution.

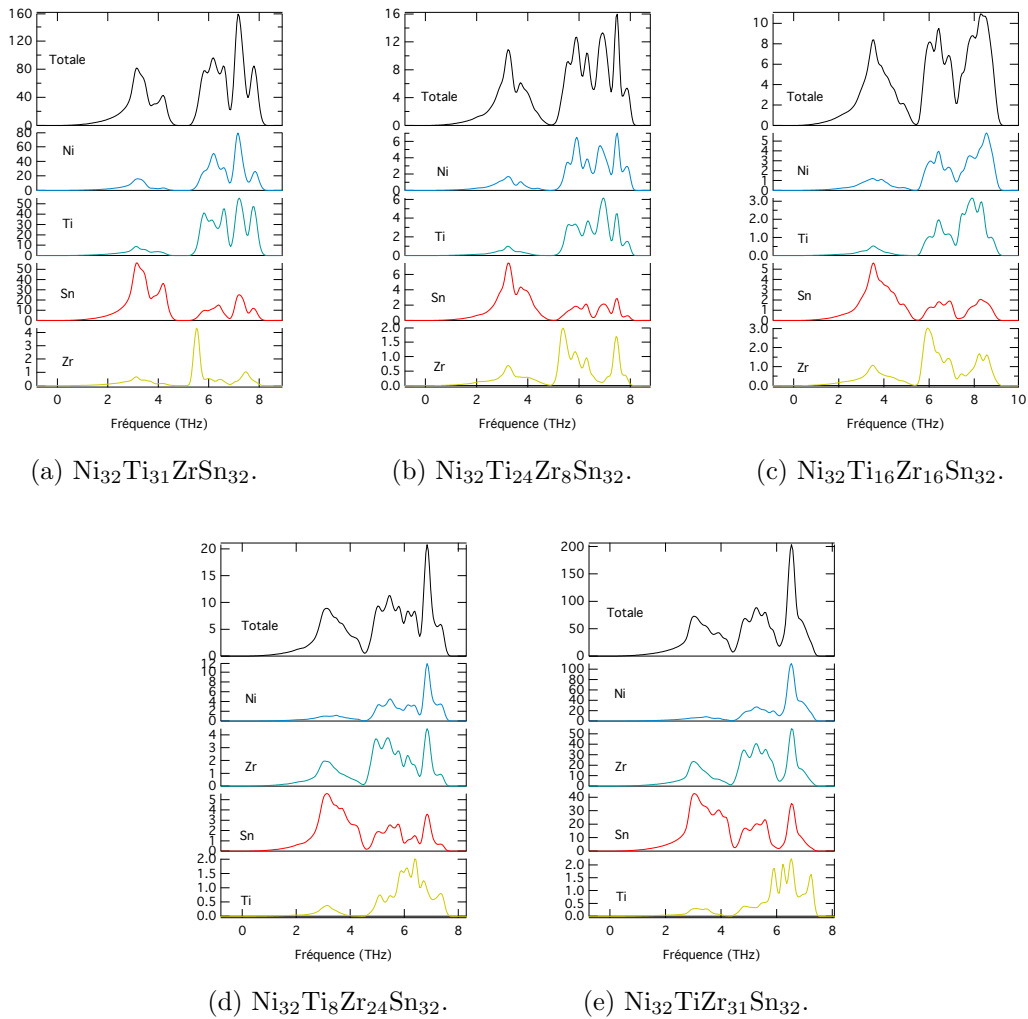


FIGURE 5.13 – Densités d'état totales et projetées dans le système $\text{NiTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Sn}$. La densité d'état totale est tracée en noir, les densités projetées des atomes de nickel, étain, substitués (Ti/Zr) et substituants (Zr/Ti) sont en bleu, rouge, vert et jaune, respectivement.

tracées sur la figure 5.13.

Comme dans le cas de la structure parfaite sans dopage, le domaine basse fréquence est largement dominé par les atomes d'étain. L'ajout de zirconium ne change pas fondamentalement cette contribution. À haute fréquence, au-dessus du gap, entre 5,5 et 8 THz les vibrations des atomes de nickel et de titane dominant, ce sont les plus légers. La contribution de l'atome de zirconium s'étale sur toute la gamme de fréquence dans les concentrations intermédiaires signe que cet atome se couple étroitement avec tous les autres. Sa contribution présente un pic vers 5,5 THz pour la plus faible concentration (figure 5.13a) ce qui traduit un mode plus localisé. Aux plus fortes concentrations, le zirconium se couple progressivement avec l'étain et présente un spectre assez similaire à ce dernier dans la concentration la plus élevée (figure 5.13e).

Système NiTi_{1-x}Hf_xSn Comme précédemment les structures de bande de phonon des structures intermédiaires sont présentées sur la figure 5.16. Les densités d'état totales et projetées sont tracées figure 5.15. Le gap entre 5 et 6 THz qui est bien présent pour Ni₃₂Ti₃₁HfSn₃₂ sur la figure 5.14a s'estompe dès Ni₃₂Ti₂₄Hf₈Sn₃₂ (5.14b). Il y a un décalage vers les basses fréquences (red-shift) de certaines bandes du sous-réseau Ti-Hf lorsque la concentration en Hf augmente. On voit clairement que le gap qui est centré entre 5 et 6 THz sur la figure 5.14a « monte » vers 6 THz sur la figure 5.14e du fait de l'abaissement des bandes.

Sur les densités d'état, on n'observe pas clairement de gap en raison de la superposition en fréquence des bandes et ce bien qu'elles soient topologiquement séparées. La DOS du hafnium est située autour de 4,8 THz, ce qui repousse le début du gap de 4,5 THz à 4,8 THz. Pour les compositions riches en hafnium (figures 5.15d et 5.15e), le spectre de basses fréquences n'est pas dominé par les atomes d'étain mais par les atomes de hafnium. On note en effet la similitude de la PDOS du hafnium et de la DOS totale dans ces graphes alors qu'à l'autre extrémité la DOS totale ressemble plutôt à celle de l'étain. Ce comportement est cohérent avec le fait que les atomes d'hafnium sont plus lourd que les atomes d'étain. Cela a aussi pour effet de décaler vers les hautes fréquences la contribution des atomes d'étain, comme cela est observé sur les DOS, entre 4 THz et 6 THz aux fortes concentrations de Hf. Les atomes de nickel perdent progressivement leurs hybridations à basse fréquence avec l'augmentation de la concentration en Hf. On voit que les hautes fréquences, entre 6 THz et 7,5 THz sont principalement dominées par les atomes de nickel, sur les figures 5.15d et 5.15e.

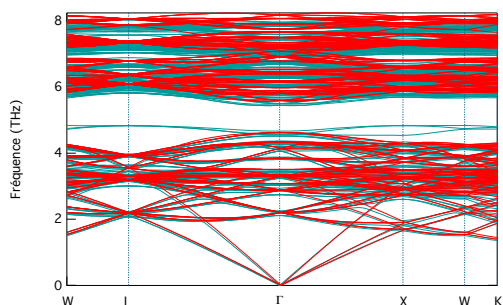
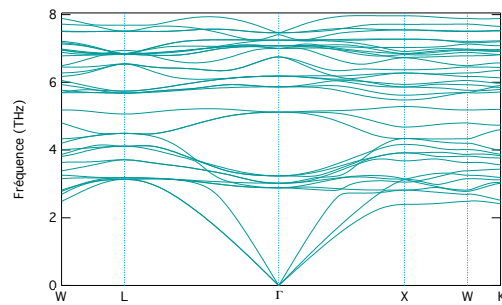
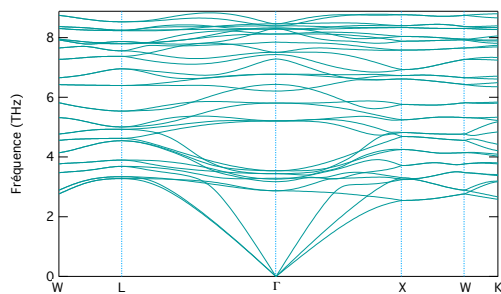
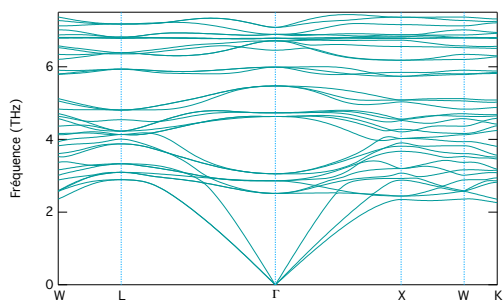
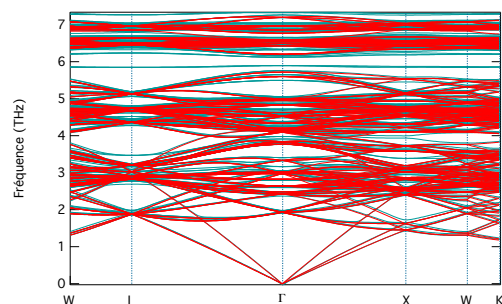
(a) $\text{Ni}_{32}\text{Ti}_{31}\text{HfSn}_{32}$ et NiTiSn .(b) $\text{Ni}_{32}\text{Ti}_{24}\text{Hf}_8\text{Sn}_{32}$.(c) $\text{Ni}_{32}\text{Ti}_{16}\text{Hf}_{16}\text{Sn}_{32}$.(d) $\text{Ni}_{32}\text{Ti}_8\text{Hf}_{24}\text{Sn}_{32}$.(e) $\text{Ni}_{32}\text{Hf}_{31}\text{TiSn}_{32}$ et NiHfSn .

FIGURE 5.14 – Structure de bande de phonons dans le système $\text{NiTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sn}$. Les courbes rouges des graphes (a) et (e) correspondent aux composés d'extrémité sans substitution.

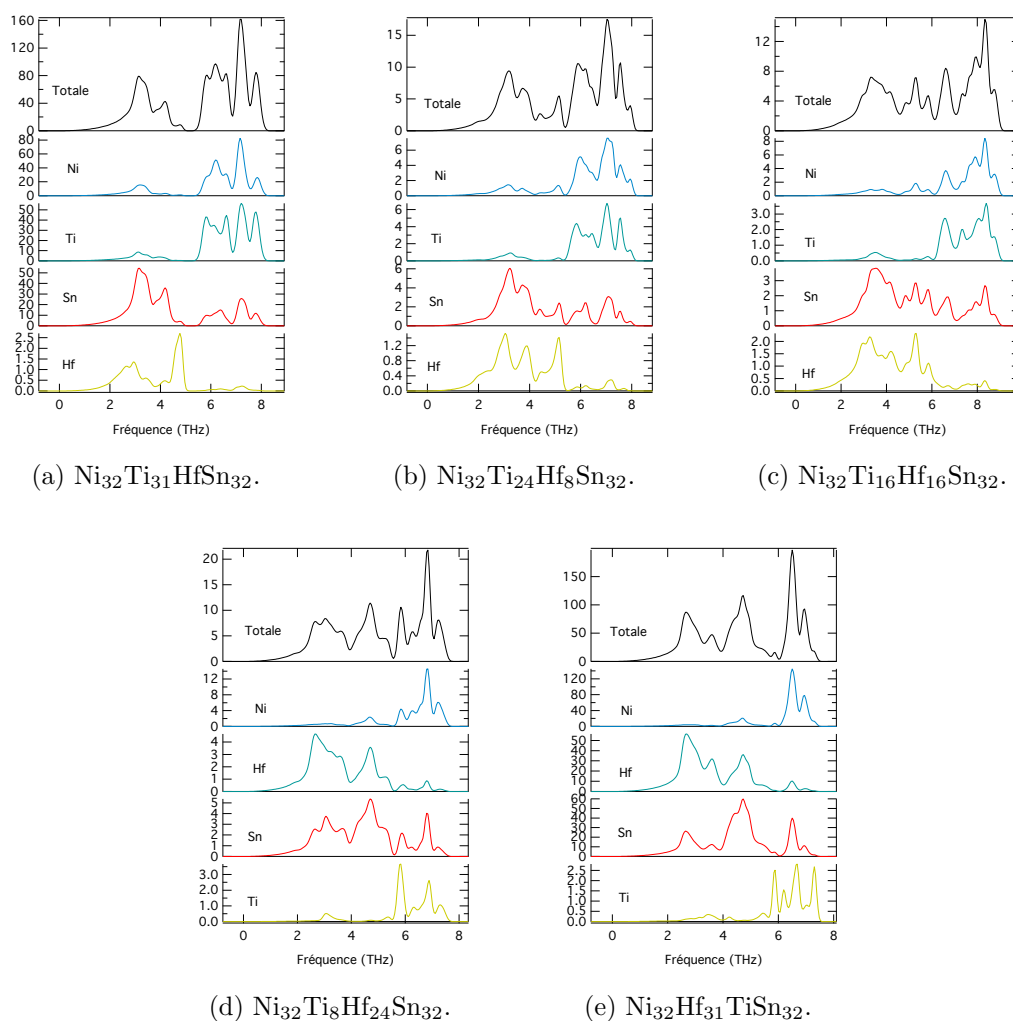


FIGURE 5.15 – Densités d'état de phonons dans le système $\text{NiTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sn}$. La densité d'état totale est tracée en noir, les densités projetées des atomes de nickel, étain, substitués (Ti/Hf) et substituants (Hf/Ti) sont en bleu, rouge, vert et jaune, respectivement.

Système NiZr_{1-x}Hf_xSn Enfin, les structures de bande du dernier système sont représentées sur la figure 5.16 et les densités d'état sur la figure 5.17. On voit le gap dans les bandes optiques, inexistant sur la figure 5.16a, s'ouvrir progressivement au fur et à mesure que la concentration en hafnium augmente. Il n'est clairement défini que lorsque le hafnium atteint la concentration maximale (figure 5.16e).

Contrairement au cas précédent, les bandes restent toujours relativement dispersées. Comme les masses de Zr et Hf sont les plus élevées des trois dopants, leur hybridation semble plus importante et donc moins localisées. Cela se traduit sur les densités d'état (figure 5.17) par des pics assez larges, sauf peut-être dans les fréquences au-delà de 6 THz. Dans cette région, les atomes de nickel dominent le spectre car leur couplage avec les atomes « lourds » est faible. Le titane étant absent de ce composé, le nickel a peu d'hybridation et ses modes restent assez localisés. On observe donc des pics bien définis sur les spectres entre 6 et 8 THz.

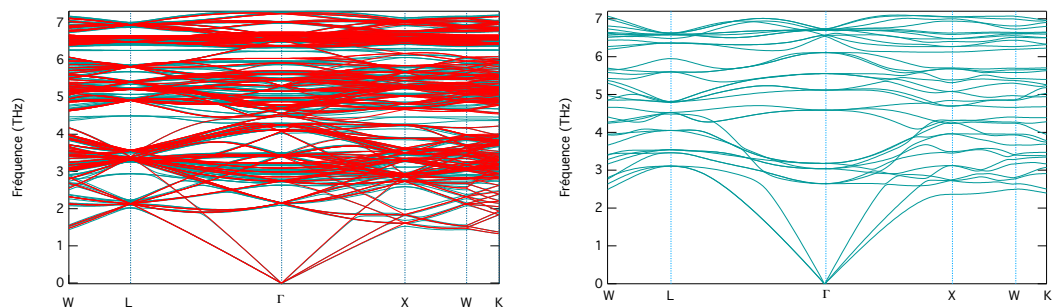
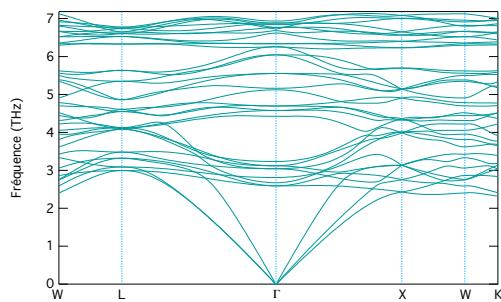
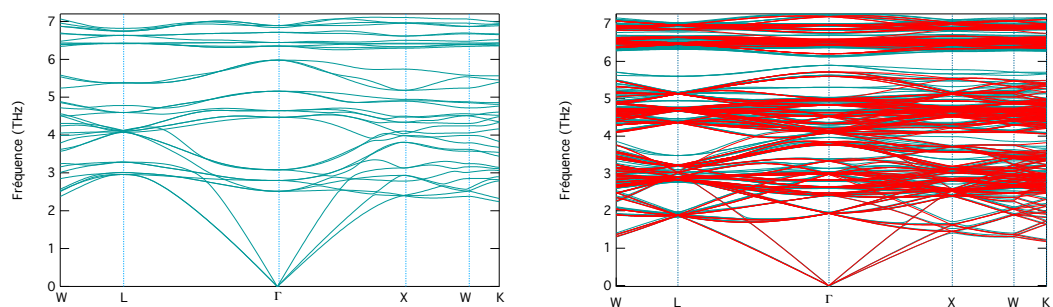
(a) $\text{Ni}_{32}\text{Zr}_{31}\text{HfSn}_{32}$ et NiZrSn .(b) $\text{Ni}_{32}\text{Zr}_{24}\text{Hf}_8\text{Sn}_{32}$.(c) $\text{Ni}_{32}\text{Zr}_{16}\text{Hf}_{16}\text{Sn}_{32}$.(d) $\text{Ni}_{32}\text{Zr}_8\text{Hf}_{24}\text{Sn}_{32}$.(e) $\text{Ni}_{32}\text{Hf}_{31}\text{ZrSn}_{32}$ et NiHfSn .

FIGURE 5.16 – Structures de bande de phonons dans le système $\text{NiZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sn}$. Les courbes rouges des graphes (a) et (e) correspondent aux composés d'extrémité sans substitution.

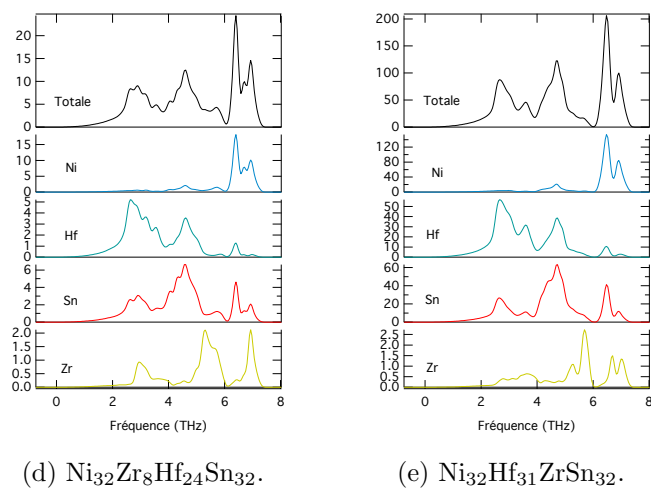
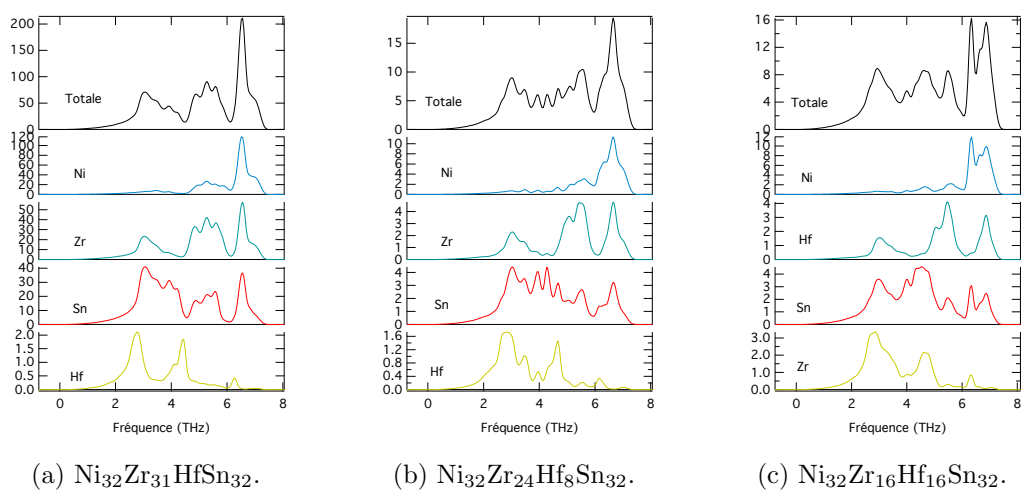


FIGURE 5.17 – Densités d'état de phonons des composés : $\text{NiZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sn}$. La densité d'état totale est tracée en noir, les densités projetées des atomes de nickel, étain, substitués (Ti/Zr) et substituants (Zr/Ti) sont en bleu, rouge, vert et jaune, respectivement.

5.4.2 Densités d'état interpolées

Nous avons décrit les concentrations de dopants qui sont accessibles avec des super-mailles de taille raisonnable. Pour les autres concentrations, nous allons travailler par interpolation pour accéder aux propriétés souhaitées. Nous avons appliqué la méthode précédemment décrite dans ce chapitre afin d'obtenir les propriétés harmoniques à toutes les concentrations. Au vu des différences constatées sur les divers modèles d'interpolation étudiés, nous avons choisi de faire une interpolation linéaire basée sur les 7 points accessibles.

L'ensemble des densités d'état interpolées pour les trois systèmes à l'étude sont regroupées sur la figure 5.18. Ces courbes représentent une image intermédiaire de la méthodologie que nous employons. On peut y voir l'évolution des diverses structures des DOS en fonction de la composition. Évidemment, les changements les plus profonds ont lieu sur les sites affectés par le dopage (figures 5.18c, 5.18g et 5.18k). On se rend compte que les évolutions sont assez douces lorsque les masses atomiques ne sont pas trop éloignées (Ti-Zr et Zr-Hf). Par contre, pour le système Ti-Hf on note une évolution fortement non-linéaire sur le pic central tandis que les structures caractéristiques de chaque espèce évoluent en intensité sans changer d'énergie.

Les DOS du nickel (figures 5.18b et 5.18f) présente un red-shift pour les systèmes Ti-Zr et Ti-Hf. Cela montre que les modes du Ni se couplent aux modes Zr et Hf. Par contre, dans le système Zr-Hf (figure 5.18j) la DOS du nickel est assez peu perturbée ce qui semble dire que les couplages de ces atomes avec le nickel sont faibles.

La DOS du Sn (figures 5.18d, 5.18h et 5.18l) ressemblent beaucoup à la DOS totale, signe que celle-ci emporte une part important d'énergie. Dans tous les cas, elle comporte deux structures externes à basse et haute fréquence qui semble peu affectées par le changement de composition et une structure médiane qui évolue notablement. Ceci est particulièrement visible sur la figure 5.18h.

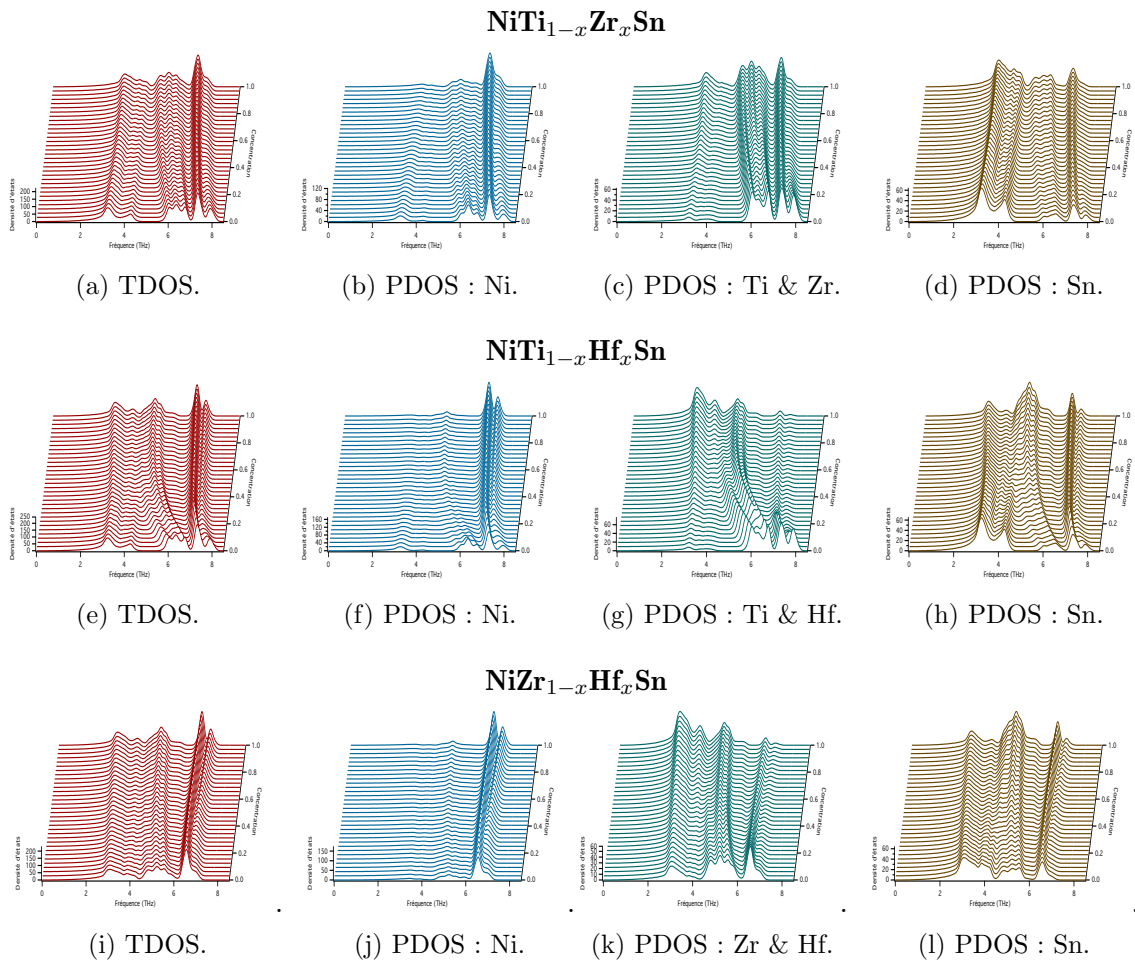


FIGURE 5.18 – Interpolation des densités d'état totales et partielles des composés NiTi_{1-x}Zr_xSn (a à d), NiTi_{1-x}Hf_xSn (e à h) et NiZr_{1-x}Hf_xSn (i à l). Les fréquences sont portées par l'axe des abscisse (Ox) et les concentrations par l'axe (Oy) (ou deuxième dimension). Les intensités des DOS sont en ordonnées (axe Oz).

5.4.3 Propriétés anharmoniques

Nous passons maintenant à l'étude des propriétés anharmoniques. Les résultats présentés dans cette partie concernent les calculs de la conductivité thermique dans l'approximation du temps de relaxation, comme cela a été précédemment décrit. Les résultats sont rassemblés dans la figure 5.19. On y présente la conductivité thermique calculée aux différentes compositions et températures. On constate pour tous les systèmes que la variation relative de conductivité thermique présente une diminution brutale pour les petites concentrations de dopant. Par « petites concentrations » nous entendons les concentrations où x est proche de 0, mais aussi où x est proche de 1 ce qui est équivalent pour par exemple $\text{NiZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}$ au cas où x est proche de 0 pour le composé $\text{NiZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sn}$. Pour des concentration de 0,3 à 0,7, la variation relative de conductivité thermique n'évolue presque plus. Ceci peut être attribué aux fluctuations des masses introduites par les impuretés lesquelles sont une des causes principales de la diminution de la conductivité thermique. Cette contribution est une fonction de variance des masses. La variance des masses augmente avec la concentration en atomes de substitution, cependant cette augmentation est de plus en plus faible. Ce raisonnement est valable jusqu'à la concentration 0,5 et est symétrique pour les concentrations allant de 1 à 0,5. Pour le système $\text{NiTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sn}$ et à toutes les températures, la diminution maximale de la variation de conductivité est prédite à des concentrations proche de 0,6. Les composés $\text{NiTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sn}$ présentent une décroissance rapide de la variation relative de la conductivité thermique. Elle est plus rapide que dans le cas $\text{NiTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Sn}$. Les atomes de hafnium ont une masse atomique supérieure à celle des atomes de zirconium et de ce fait, la variance des masses est plus élevée. La température a pour effet d'atténuer cette chute rapide. La réduction de conductivité thermique la plus élevée se situe à une concentration de 0,5, quelle que soit la température. Dans le cas de $\text{NiTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Sn}$, à une température de 500 K, une diminution de 42 % de la conductivité thermique est observé à la concentration 0,5. Pour $\text{NiTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sn}$, cette diminution est de 75 %. Dans le cas $\text{NiZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sn}$ une diminution de 63 % est observée. Ces observations se justifient bien par les différences de masses entre les atomes. La différence de masse atomique entre les atomes de titane et de zirconium est de 43,36 u. a., qui implique la diminution de conductivité thermique la plus faible. La différence entre les masses des atomes de titane et ceux d'hafnium est de 130,63 u. a., ce qui implique la diminution de conductivité thermique la plus élevée. La différence entre les masses des atomes de zirconium et celle des atomes de hafnium est de 83,27 u. a. ; c'est le cas intermédiaire.

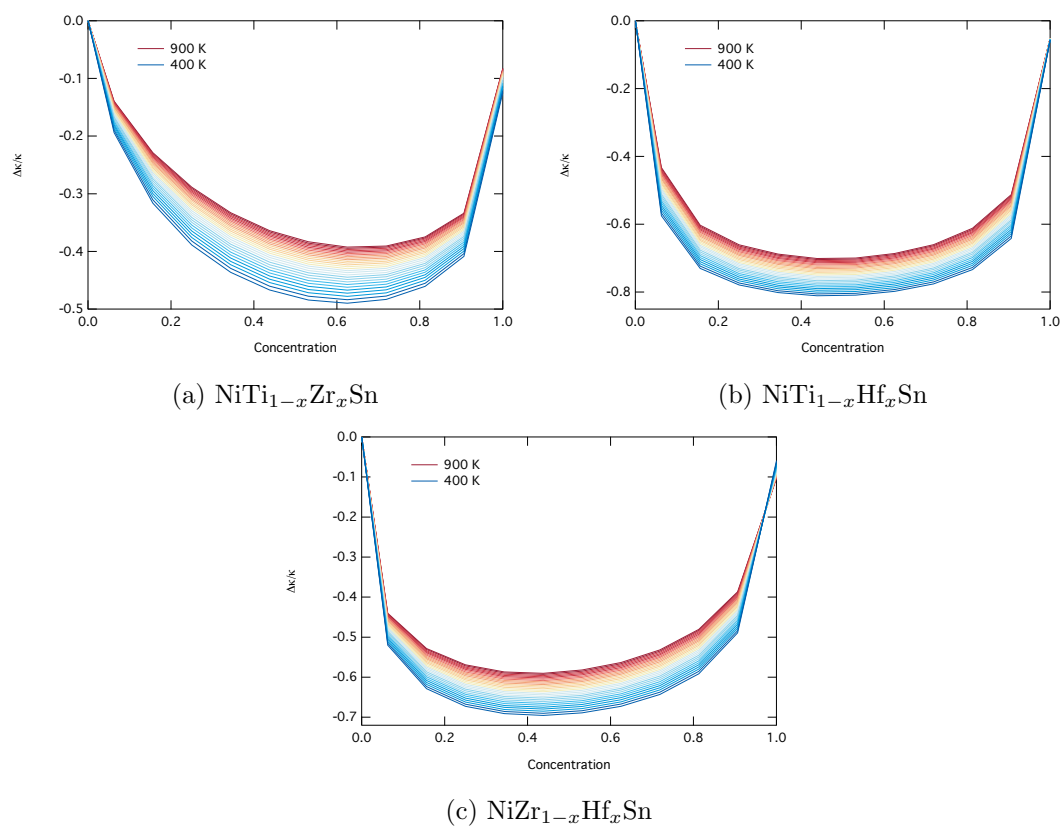


FIGURE 5.19 – Conductivités thermiques en fonction de la concentration en dopant pour des températures allant de 400 K (rouge foncée) à 900 K (bleu foncée).

5.5 Comparaison avec l'expérience

Le tableau 5.3 présente une comparaison entre les expériences et les variations de conductivités thermiques calculées dans ce chapitre. Expérimentalement, il n'y a pas d'étude disponible où l'effet de la concentration sur la conductivité thermique est analysé sur une grande plage de concentration. La plupart du temps, comme un dopage semi-conducteur est effectué au préalable sur les composés purs, l'étude isolée du dopage phononique est souvent indisponible. Nous tentons cependant la comparaison avec la référence [104]. En faisant ces comparaisons, nous supposons que le dopage semi-conducteur n'a pas d'influence sur le dopage phononique. De même que pour les composés purs, plusieurs expériences différentes donnent lieu à des différences dans les mesures. Ceci peut être observé sur les deux premières lignes du tableau 5.3. Les groupes de Hohl et Uher ont mesuré la conductivité thermique des composés $Zr_{0.5}Hf_{0.5}NiSn$. Le groupe de Hohl trouve une diminution de 50 % contre 69 % pour le groupe Uher. Les résultats que nous obtenons avec l'approche de type champ moyen développée dans ce chapitre sont en assez bon accord avec les expériences. Par exemple, nous observons seulement environ 3% de différence entre les expériences [7] et [4] et la théorie pour les composés $Zr_{0.5}Hf_{0.5}NiSn$ et $Ti_{0.5}Zr_{0.5}NiSn$. La comparaison avec des composés préalablement dopés semi-conducteurs avec l'antimoine [104] est quant-à-elle moins bonne. La hiérarchie des diminutions est cependant respectée. En effet, expérimentalement on observe que

$$\frac{\Delta\kappa_{Hf_{0.75}Zr_{0.25}NiSn_{0.98}Sb_{0.02}}}{\kappa_{HfZrNiSn_{0.98}Sb_{0.02}}} < \frac{\Delta\kappa_{Hf_{0.6}Zr_{0.4}NiSn_{0.98}Sb_{0.02}}}{\kappa_{HfZrNiSn_{0.98}Sb_{0.02}}} < \frac{\Delta\kappa_{Hf_{0.5}Zr_{0.5}NiSn_{0.98}Sb_{0.02}}}{\kappa_{HfZrNiSn_{0.98}Sb_{0.02}}}, \quad (5.10)$$

ce qui est également reproduit par la théorie. Nous observons néanmoins que dans tout les cas nous avons tendance à surestimer la diminution de conductivité thermique.

Composition	Variations de conductivité thermique mesurée	Variations de conductivité thermique calculée	Référence
$Zr_{0.5}Hf_{0.5}NiSn$	-50 % (NiZrSn)	-72 % (NiZrSn)	[7]
$Zr_{0.5}Hf_{0.5}NiSn$	-69 % (NiZrSn)	-72 % (NiZrSn)	[4]
$Ti_{0.5}Zr_{0.5}NiSn$	-47 % (TiNiSn)	-52 % (TiNiSn)	[7]
$Ti_{0.5}Hf_{0.5}NiSn$	-61 % (TiNiSn)	-84 % (TiNiSn)	[7]
$Hf_{0.75}Zr_{0.25}NiSn_{0.98}Sb_{0.02}$	-37 % (HfNiSn _{0.98} Sb _{0.02})	-55 % (NiHfSn)	[104]
$Hf_{0.6}Zr_{0.4}NiSn_{0.98}Sb_{0.02}$	-49 % (HfNiSn _{0.98} Sb _{0.02})	-61 % (NiHfSn)	[104]
$Hf_{0.5}Zr_{0.5}NiSn_{0.98}Sb_{0.02}$	-51 % (HfNiSn _{0.98} Sb _{0.02})	-63 % (NiHfSn)	[104]

TABLEAU 5.3 – Comparaison des réductions de conductivité thermique entre expérience et théorie à 300 K. Les composés entre parenthèses correspondent à la composition de référence par rapport à laquelle la diminution de conductivité thermique à été calculée.

5.6 Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre nous avons développé une méthode de champ moyen basée sur une interpolation polynomiale des constantes de force harmoniques et anharmoniques. Les fluctuations

de masse dues aux atomes substituants sont décrites de manière perturbative. Nous avons discuté des différents ordres d'interpolation des constantes de force. Nous en avons conclu qu'une interpolation linéaire était la plus appropriée dans le cadre d'une description champ moyen. De plus, nous avons observé que la moyenne configurationnelle minimise les différences entre les interpolations. La suite de ce chapitre à été consacrée à l'application de cette méthode pour trois substitutions dans les composés parfaits half-Heusler, $\text{NiTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Sn}$, $\text{NiTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sn}$ ainsi que $\text{NiZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sn}$. Dans les trois cas, l'évolution de la conductivité thermique est très similaire. À partir d'une concentration de $x = 0.25$ (ou $x = 0.75$), le maximum de diminution relative de la conductivité est presque atteint. Ceci se justifie par l'évolution de la variance des masses en fonction de la concentration. La diminution maximale de la variation relative de conductivité thermique est observée pour le composé $\text{NiTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sn}$ pour une concentration $x = 0.5$. Ce qui est majoritairement dû à l'écart des masses atomiques entre les atomes substitués et substituants, qui est la plus grande dans ce cas là. La figure 5.20 montre une comparaison de l'évolution de la variation de conductivité thermique pour les trois composés qui ont été étudiés. Dans les trois cas, pour des concentrations proche de $x = 0.5$, nous observons un bon accord avec les données expérimentales. La figure 5.21 montre les variations de conductivité thermique en fonction de la concentration pour le composé $\text{NiTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Sn}$, avec différentes contributions ayant été prises en compte dans le calcul de conductivité thermique. Une étoile indique que nous n'avons pas pris en compte les fluctuations de masse dans le calcul de la conductivité thermique. Deux étoiles indiquent que nous n'avons pas interpolé les constantes de force anharmoniques et trois étoiles indique que nous n'avons pris en compte aucune des deux précédentes contributions; dans ce dernier cas seul l'effet de l'interpolation des constantes de force harmoniques est inclus. Ce que nous remarquons tout de suite c'est que l'effet principal qui joue sur la conductivité thermique est la fluctuation des masses. En effet, nous voyons que quand nous n'interpolons pas les constantes de force anharmoniques, le résultat reste très proche du calcul complet (courbes bleues et noires). Nous avons tendance donc à supposer que les substitutions isoélectroniques ne changent que très peu l'anharmonicité du composé. Nous supposons que cet effet est dû au caractère isoélectronique des substitutions. La courbe verte représente l'effet unique des interpolations des constantes de force harmonique. Ces interpolations ne changent que très peu la conductivité thermique. Il est bon de noter ici que les diminutions relatives de conductivité thermique sont faites par rapport au composé NiTiSn . Il est donc normal d'observer une diminution de 15 % de la conductivité thermique à la concentration $x = 1$. Il faut voir cette diminution comme la différence entre les deux composés purs NiTiSn et NiZrSn . La méthode développé dans ce chapitre semble rendre compte des effets principaux liés à la diminution de la conductivité thermique par substitution isoélectronique. Elle apporte une description de type champ moyen permettant de capturer les effets d'une substitution isoélectronique. Le comportement qui est observé expérimentalement est bien reproduit. Cette méthode nous a permis de confirmer que la fluctuation des masses est le principal mécanisme qui participe à la réduction de conductivité thermique. Les effets anharmoniques ne semblent pas participer beaucoup à cette réduction. Nous allons maintenant exposer quelques perspectives liées à cette méthode :

- Cette méthode à été développée pour des défauts de type substitution isoélectronique, car ce sont les défauts les plus utilisés pour manipuler les propriétés des half-Heusler thermoélectriques. Cependant, elle peut être adaptée à d'autres types de défauts comme,

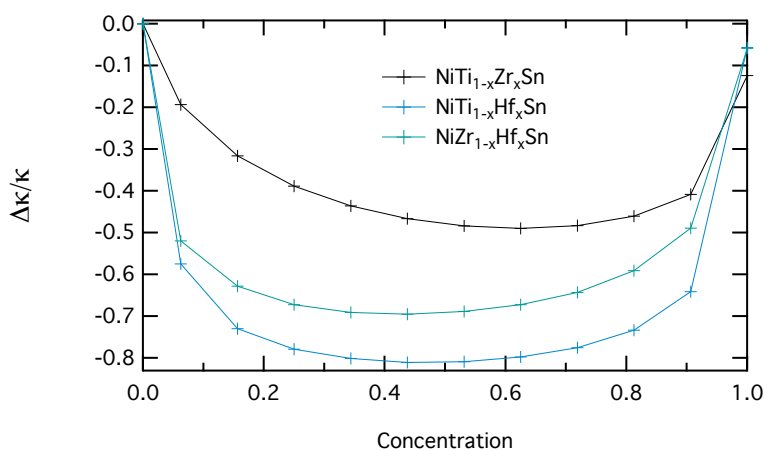


FIGURE 5.20 – Comparaison des variations de conductivité thermique entre les différents composés interpolés à 300 K.

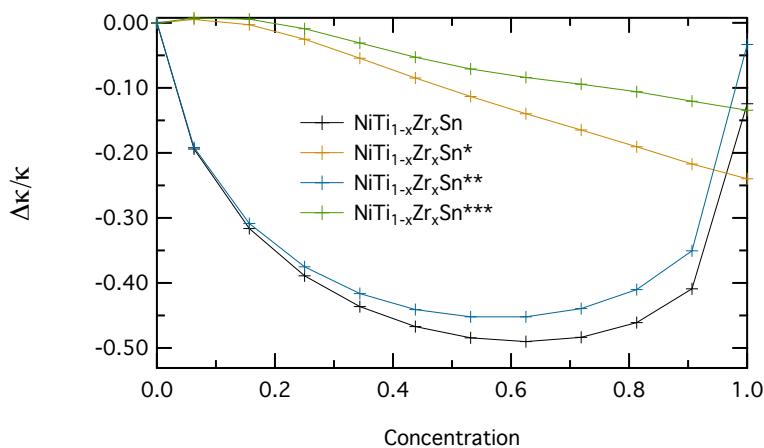


FIGURE 5.21 – Comparaison entre les différentes contributions à la méthode de champ moyen pour le composé $\text{NiTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Sn}$.

par exemple, les lacunes ou les interstitiels. Dans ces cas, la méthode devra être adaptée pour traiter les symétries liées à ces défauts. La méthode pourrait, dans ce cas, aussi être étendue à des interpolations où les composés de départ et d'arrivée n'ont pas les mêmes symétries.

- Une des prochaines étapes liée à cette méthode serait de pouvoir accéder aux propriétés thermiques des composés $\text{NiTi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Hf}_y\text{Sn}$. C'est-à-dire faire une combinaison entre les différentes interpolations présentées dans ce chapitre.
- La prochaine application de cette méthode concernera le dopage semi-conducteur. En effet, comme nous l'avons vu au chapitre 2, les dopages semi-conducteurs visant à améliorer

la conductivité électrique peuvent avoir aussi des effets sur la conductivité thermique. Il serait donc intéressant d'appliquer la méthode à ces dopages. Nous proposons l'idée de faire des dopages phononiques sur les sites d'étain dans les half-Heusler NiTiSn et NiHfSn en plus du dopage semi-conducteur déjà effectué sur ces sites atomiques. En effet, nous avons vu que les vibrations des atomes d'étain sont majoritaires à basse fréquence, le domaine de fréquences des phonons acoustiques, principaux porteurs de la chaleur. Il serait peut être encore plus efficace de doper sur les sites d'étain puisque ce sont les atomes qui présentent la plus grande contribution à la propagation de la chaleur.

Chapitre 6

Modélisation des défauts ponctuels : Régime basse concentration

Sommaire

6.1	Introduction	123
6.2	Méthodes : régime basse concentration	124
6.2.1	Fonction de Green et matrice de transition	124
6.2.2	Temps de vie et conductivité thermique	125
6.3	Application aux half-Heusler	127
6.3.1	Variations des constantes de force harmonique	127
6.3.2	Déterminant de $ 1 - g_0\delta l $	129
6.3.3	Temps de vie des impuretés	130
6.3.4	Conductivité thermique	132
6.4	Comparaison avec l'expérience	134
6.5	Conclusions et perspectives	135

6.1 Introduction

Nous allons maintenant nous intéresser à la description du régime faible concentration. La méthode précédemment décrite est une méthode de type champ moyen. Dans ce chapitre, nous allons opter pour une description plus microscopique basée sur la théorie de la diffusion [215]. Dans notre étude, nous allons considérer la diffusion d'un phonon provenant du cristal parfait par une fluctuation introduite par les substitutions [216–219]. Nous devons définir la matrice de transition t qui est directement dépendante de la fonction de Green du cristal parfait ainsi que des perturbations considérées. Dans notre cas ces perturbations sont les fluctuations de masse ainsi que les fluctuations de constantes de force harmoniques.

6.2 Méthodes : régime basse concentration

6.2.1 Fonction de Green et matrice de transition

L'équation du mouvement d'un cristal harmonique parfait s'exprime :

$$-\sum_{l'\tau'\beta} \phi_{l\tau\alpha, l'\tau'\beta}^0 u_{l'\tau'\beta}(t) = M_\tau^0 \frac{d^2 u_{l\tau\alpha}(t)}{dt^2}, \quad (6.1)$$

où $\phi_{l\tau\alpha, l'\tau'\beta}^0$ sont les constantes de force du cristal parfait, M_τ^0 les masses des atomes du cristal parfait et $u_{l\tau\alpha}(t)$ les écarts aux positions atomiques. Nous spécifions simplement par un 0 que les constantes de force ou les masses font référence au cristal parfait. Si l'on suppose que les solutions sont de la forme $u_{l\tau\alpha}(t) = u_{l\tau\alpha} e^{i\omega t}$, nous obtenons pour le cristal parfait :

$$-\sum_{l'\tau'\beta} \phi_{l\tau\alpha, l'\tau'\beta}^0 u_{l'\tau'\beta} + M_\tau^0 \omega^2 u_{l\tau\alpha} = 0. \quad (6.2)$$

Avec la fonction de Green correspondante,

$$g_{l\tau\alpha, l'\tau'\beta}^0 = (M_\tau^0 \omega^2 - \phi_{l\tau\alpha, l'\tau'\beta}^0)^{-1}. \quad (6.3)$$

Maintenant, introduisons la perturbation au cristal parfait par les atomes substituants. Comme nous l'avons vu, la substitution d'un atome se traduit par une fluctuation de masse ainsi qu'une perturbation des constantes de force. Nous avons donc, de la même manière que pour le cristal parfait, une équation du mouvement qui s'écrit :

$$-\sum_{l'\tau'\beta} \phi_{l\tau\alpha, l'\tau'\beta} u_{l'\tau'\beta} + M_\tau \omega^2 u_{l\tau\alpha} = 0, \quad (6.4)$$

où :

$$M_\tau = M_\tau^0 + \delta M_\tau \quad (6.5)$$

et

$$\phi_{l\tau\alpha, l'\tau'\beta} = \phi_{l\tau\alpha, l'\tau'\beta}^0 + \delta \phi_{l\tau\alpha, l'\tau'\beta}. \quad (6.6)$$

Ici δM_τ est la variation de masse par rapport au cristal parfait et $\delta \phi_{l\tau\alpha, l'\tau'\beta}$ la variation de constante de force. Si l'on combine ces deux termes en un seul $\delta \mathcal{L}_{l\tau\alpha, l'\tau'\beta}$ tel que :

$$\delta \mathcal{L}_{l\tau\alpha, l'\tau'\beta} = \delta \phi_{l\tau\alpha, l'\tau'\beta} - \omega^2 \delta M_\tau, \quad (6.7)$$

l'équation du mouvement devient :

$$\sum_{l'\tau'\beta} \phi_{l\tau\alpha, l'\tau'\beta}^0 u_{l'\tau'\beta} + M_\tau^0 \omega^2 u_{l\tau\alpha} = \delta \mathcal{L}_{l\tau\alpha, l'\tau'\beta} u_{l\tau\alpha}. \quad (6.8)$$

Nous allons maintenant voir comment s'exprime la matrice de transition t . Cette matrice contient les probabilités de transition entre différents états dues à la diffusion par les perturbations. Cette matrice de transition est donnée par le développement de Dyson :

$$t = \delta \mathcal{L} + \delta \mathcal{L} g^0 \delta \mathcal{L} + \delta \mathcal{L} g^0 \delta \mathcal{L} g^0 \delta \mathcal{L} + \dots \quad (6.9)$$

où g^0 est la fonction du Green du cristal parfait. Le développement de Dyson peut être écrit exactement :

$$t = (1 - g^0 \delta \mathcal{L})^{-1} \delta \mathcal{L}. \quad (6.10)$$

6.2.2 Temps de vie et conductivité thermique

De cette manière, le formalisme de la matrice de transition t généralise la théorie des perturbations au second ordre donné par la règle d'or de Fermi. L'ordre en perturbation est infini dans ce cas. La probabilité de transition d'un état $|\mathbf{k}j\rangle$ vers un état $|\mathbf{k}'j'\rangle$ est donnée par :

$$W(\mathbf{k}j \rightarrow \mathbf{k}'j') = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle x(\mathbf{k}j) | t | x(\mathbf{k}'j') \rangle|^2 \delta(\hbar\omega_{\mathbf{k}j} - \hbar\omega_{\mathbf{k}'j'}), \quad (6.11)$$

où t est la matrice de transition précédemment définie. L'inverse du temps de vie des phonons peut être alors exprimé comme la somme des taux de transitions sur tous les états finaux :

$$\frac{1}{\tau^i(\mathbf{k}j)} = \sum_{\mathbf{k}'j'} \frac{2\pi}{\hbar} |\langle x(\mathbf{k}j) | t | x(\mathbf{k}'j') \rangle|^2 \delta(\hbar\omega_{\mathbf{k}j} - \hbar\omega_{\mathbf{k}'j'}) \quad (6.12)$$

Grâce au théorème optique, la sommation sur les états finaux $\mathbf{k}'j'$ peut être évitée. Le temps de vie s'exprime alors :

$$\frac{1}{\tau^i(\mathbf{k}j)} = -\frac{1}{\omega_{\mathbf{k}j}} \langle \mathbf{k}j | t(\omega_{\mathbf{k}j}^2 + i0^+) | \mathbf{k}j \rangle \quad (6.13)$$

Le temps de vie moyen sur les états de même énergie est obtenu par :

$$\frac{1}{\tau^i(\omega)} = \frac{\sum_{\mathbf{k}j} \frac{1}{\tau^i(\mathbf{k}j)} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{k}j})}{\sum_{\mathbf{k}j} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{k}j})}, \quad (6.14)$$

mais peut être réécrit comme :

$$\frac{1}{\tau^i(\omega)} = \frac{1}{N} \frac{2}{3\pi n_a} \frac{\text{Tr Im}(g_0\omega^2 + i0^+) \text{Im } t(\omega^2 + i0^+)}{\rho(\omega)}. \quad (6.15)$$

Ce résultat à été obtenu pour la première fois par Klein [220]. N est le nombre de cellules unitaires primitives dans le cristal avec chaque cellule contenant n_a atomes. $\rho(\omega)$ est la densité d'état normalisée à l'unité :

$$\int_0^\omega \rho(\omega) d\omega = 1 \quad (6.16)$$

Dans le cristal parfait, les temps de vie des phonons sont principalement déterminés par l'anharmonicité des potentiels interatomiques (dans notre cas, nous prenons aussi en compte les isotopes). Le temps de vie moyen défini précédemment $\frac{1}{\tau(\omega)}$ représente la modification du temps de vie du cristal parfait par l'ajout d'une seule impureté en substitution. L'inverse du temps de vie total peut être défini comme la somme des inverses des contributions individuelles à ce temps de vie, comme décrit par la loi de Matthiessen. Au vu des taux de dopage utilisés expérimentalement, il est nécessaire d'étendre la définition de $\frac{1}{\tau(\omega)}$ à toute les concentrations. Si l'on considère que les taux de dopages sont assez faibles, c'est-à-dire qu'il n'y a aucune interaction entre les impuretés, nous pouvons simplement exprimer :

$$\frac{1}{\tau^i(c, \omega)} = c \frac{2}{3\pi n_a} \frac{\text{Tr Im}(g_0\omega^2 + i0^+) \text{Im } t(\omega^2 + i0^+)}{\rho(\omega)} \quad (6.17)$$

Chaque impureté est considérée comme un centre de diffusion indépendant. Ici c est la concentration de dopant d'un cristal qui contient n_i impuretés, $c = \frac{n_i}{N}$. Nous écrivons donc simplement :

$$\frac{1}{\tau^i(c, \omega)} = c \frac{1}{\tau^i(\omega)} \quad (6.18)$$

Les interactions phonon-phonon définies au chapitre 3 donnent le temps de vie :

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau^a(\mathbf{k}j)} = \frac{36\pi}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}'j'\mathbf{k}''j''} |\Phi_{-\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}''}^{jj'j''}|^2 \{ & (n_{\mathbf{k}'j'} + n_{\mathbf{k}''j''} + 1) \delta(\omega_{\mathbf{k}j} - \omega_{\mathbf{k}'j'} - \omega_{\mathbf{k}''j''}) \\ & + (n_{\mathbf{k}'j'} - n_{\mathbf{k}''j''}) \delta(\omega_{\mathbf{k}j} + \omega_{\mathbf{k}'j'} - \omega_{\mathbf{k}''j''}) \\ & - (n_{\mathbf{k}'j'} - n_{\mathbf{k}''j''}) \delta(\omega_{\mathbf{k}j} - \omega_{\mathbf{k}'j'} + \omega_{\mathbf{k}''j''}) \}. \end{aligned}$$

L'inverse du temps de vie total $1/\tau(\mathbf{k}j)$ s'exprime donc :

$$\frac{1}{\tau(\mathbf{k}j)} = \frac{1}{\tau^a(\mathbf{k}j)} + \frac{c}{\tau^i(\mathbf{k}j)} \quad (6.19)$$

Ou encore :

$$\tau(\mathbf{k}j) = \frac{\tau^a(\mathbf{k}j)}{1 + c \frac{\tau^a(\mathbf{k}j)}{\tau^i(\mathbf{k}j)}} \quad (6.20)$$

Nous avons vu que la matrice de transition t peut être connue exactement si $(1 - \delta l g_0)^{-1}$ est connu. La fonction de Green du cristal parfait g_0 , peut, elle, s'exprimer de la manière suivante en représentation spectrale :

$$g_0(\omega^2 + i0^+) = \sum_{\mathbf{k}j} \frac{|\mathbf{k}j\rangle \langle \mathbf{k}j|}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{k}j}^2 + i0^+} \quad (6.21)$$

Les temps de vie étant définis, nous pouvons nous intéresser à la conductivité thermique dans l'approximation du temps de relaxation, la conductivité thermique s'exprime :

$$\kappa = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}j} C_{\mathbf{k}j} \tau(\mathbf{k}j) \mathbf{v}_{\mathbf{k}j} \otimes \mathbf{v}_{\mathbf{k}j} \quad (6.22)$$

L'étude du problème des impuretés par l'approche des fonctions de Green et de la matrice de transition dans le cadre de la théorie de la diffusion peut apporter des informations précises sur les résonances. En effet, dans certains cas les impuretés peuvent introduire des résonances atomiques centrées sur certaines fréquences. Ces effets peuvent être visibles directement en examinant les parties réelles et imaginaires du déterminant de $1 - \delta l g_0$. Comme l'équation (6.10) le montre, si la partie réelle s'annule en ω_r et que la partie imaginaire devient faible, alors l'équation (6.17) devient :

$$\frac{1}{\tau^i(c, \omega)} = c \frac{d}{3n_a} \left(\frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(\omega - \omega_r) + \Gamma^2} \right) \left(\frac{2\Gamma}{\rho(\omega)} \right) \quad (6.23)$$

Avec $\Gamma = \text{Im } g(\omega_r) / \text{Re } g'_0(\omega_r)$ et d la dimension de l'espace dans lequel $\delta \mathcal{L}$ est non nul. A partir de l'équation (6.10), le traitement en perturbation peut être effectué exactement, cependant la perturbation doit rester locale. Pour déterminer l'étendue de la perturbation, nous comparerons les constantes de force harmoniques des structures parfaites avec celles des structures contenant une substitution. Nous nous intéresserons à la variation des constantes de force centrées sur le dopant en fonction de la distance par rapport à celui-ci. La variation $\delta \phi_{i,j}$ des constantes de force s'exprime ainsi :

$$\delta \phi_{i,j} = \phi_{i,j} - \phi_{i,j}^{imp}. \quad (6.24)$$

Dans cette expression, les $\phi_{i,j}$ représentent les constantes de force du cristal parfait entre l'atome qui va être substitué i et les autres atomes j du cristal. Les $\phi_{i,j}^{imp}$ représentent les constantes de force du cristal dopé entre l'atome substitué i et les autres atomes j du cristal.

6.3 Application aux half-Heusler

Dans la suite de ce chapitre nous allons appliquer cette méthode pour calculer les conductivités thermiques des composés étudiés dans le chapitre 5 avec une approche de type champ moyen. La méthode utilisée permet d'avoir une description de l'effet des impuretés sur les temps de vie contrairement au champ moyen. Néanmoins, le domaine de validité de cette méthode est limité aux faibles concentrations pour lesquelles les dopants sont indépendants les uns des autres.

Pour calculer la matrice de transition t , nous devons calculer les perturbations \mathcal{L} . Les variations de masses δM contenues dans \mathcal{L} sont facilement calculables, cependant les variations des constantes de force $\delta\phi$ doivent être obtenues par des calculs *ab initio*. Pour chaque paire de composé half-Heusler à l'étude, par exemple NiXSn et NiYSn, nous avons considéré deux cas :

- [NiXSn:Y] : un atome X a été substitué par un atome Y dans la structure NiXSn.
- [NiYSn:X] : un atome Y a été substitué par un atome X dans la structure NiYSn.

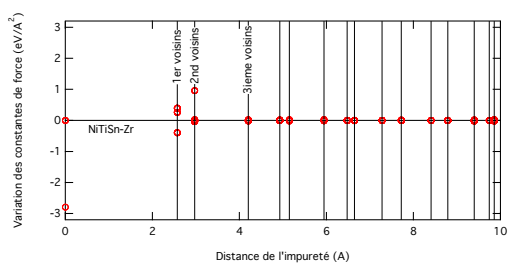
Dans cette thèse, trois half-Heusler sont à l'étude, NiTiSn, NiZrSn ainsi que NiHfSn. Nous avons donc trois paires de half-Heusler, pour chaque paire deux calculs sont à effectuer :

- [NiTiSn-NiZrSn] : NiTiSn :Zr & NiZrSn :Ti
- [NiTiSn-NiHfSn] : NiTiSn :Hf & NiHfSn :Ti
- [NiZrSn-NiHfSn] : NiZrSn :Hf & NiHfSn :Zr

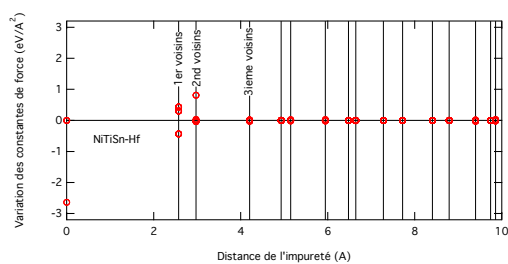
Les constantes de force des structures parfaites ont été calculées de la même manière que dans les chapitres précédents. Nous avons utilisé la méthode des déplacements finis avec une super-maille $2 \times 2 \times 2$ de la cellule conventionnelle unitaire qui contient 12 atomes. Les constantes de force des structures avec dopant ont été obtenues grâce à la même super-maille dans laquelle un atome X a été remplacé par un atome Y . Pour chaque configuration, les forces sont calculées dans le cadre de la DFT à l'aide du code de calcul VASP. L'approximation PBE-GGA a été utilisée pour les potentiels d'échange et de corrélation. Une coupure (*cutoff*) en énergie a été fixé à 300 eV et le critère de convergence de l'énergie totale est fixé à 10^{-8} eV. La zone de Brillouin a été échantillonnée par une grille $10 \times 10 \times 10$.

6.3.1 Variations des constantes de force harmonique

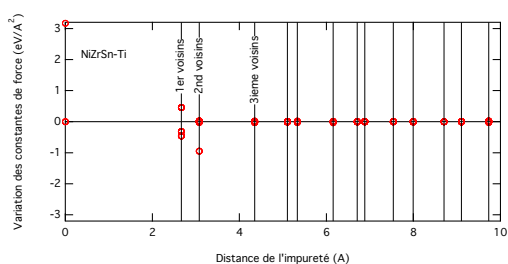
Dans un premier temps nous allons vérifier que les variations des constantes de force contenues dans les termes \mathcal{L} ont une portée limitée. La figure 6.1 montre les variations des constantes de force $\delta\phi_{i,j}$ en fonction de la distance $|\mathbf{r}_{i,j}|$ entre les atomes i et j pour les trois paires de composés à l'étude. Dans les six cas nous observons qu'à partir d'une distance de 4 Å autour de l'impureté les différences entre les constantes de force entre les phases parfaites et dopées sont négligeables. Cela revient à dire qu'à partir des troisième voisins, l'effet de l'impureté ne se ressent plus. Les variations de masse sont également locales. Nous pouvons aussi noter que dans les cas NiZrSn :Hf et NiHfSn :Zr, l'impureté semble avoir peu d'effet sur les constantes de force.



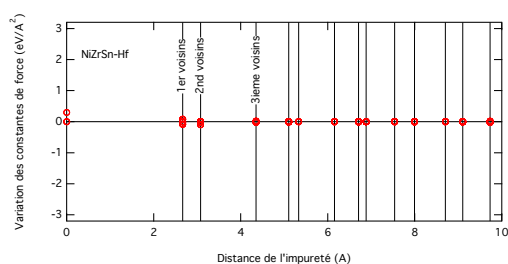
(a) NiTiSn :Zr



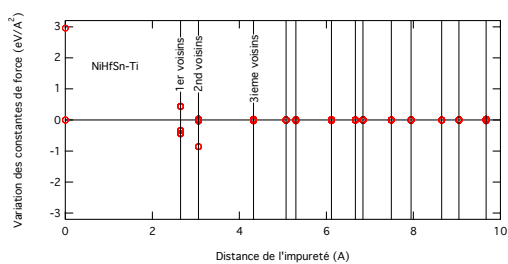
(b) NiTiSn :Hf



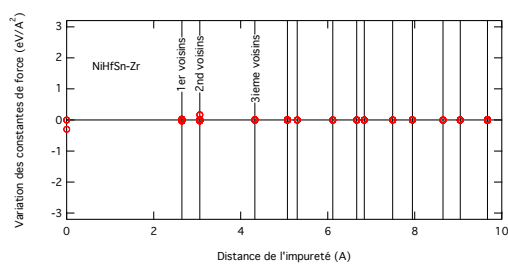
(c) NiZrSn :Ti



(d) NiZrSn :Hf



(e) NiHfSn :Ti



(f) NiHfSn :Zr

FIGURE 6.1 – Amplitude des interactions en fonction de la distance.

6.3.2 Déterminant de $|1 - g_0\delta l|$

Comme nous avons vu précédemment, la matrice de transition t , ainsi que les temps de vie des impuretés sont fonction de $(1 - g_0\delta l)^{-1}$. Il est donc nécessaire d'inverser la matrice complexe $1 - g_0\delta l$. La figure 6.2 montre les parties réelles et imaginaires du déterminant $|1 - g_0\mathcal{L}|$ pour les trois paires de composés. Ceci nous permet d'observer les pôles de la fonction de Green du cristal dopé et ainsi d'identifier les éventuelles résonances. Pour observer une résonance, la partie réelle doit s'annuler conjointement avec une partie imaginaire faible. Dans la plus grande plage de fréquence, nous n'observons aucune résonance. Dans certains cas la partie réelle s'annule, mais la partie imaginaire reste encore trop élevée pour parler de résonance. Cette effet de résonance à été observé dans le cas $\text{Mg}_2\text{Si}:\text{Sn}$, justifiant la faible conductivité thermique de ces composés, pour plus de détail, voir annexe A.

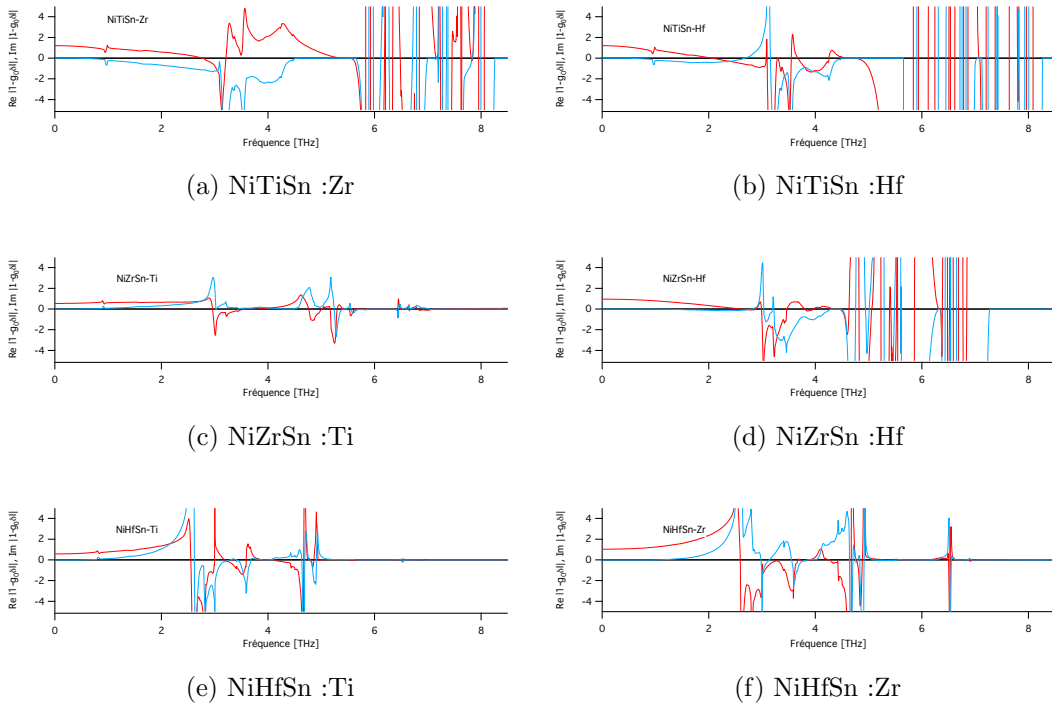


FIGURE 6.2 – Partie réelle en rouge et imaginaire en bleue du déterminant $|1 - g_0\delta l|$.

6.3.3 Temps de vie des impuretés

La figure 6.3 montre l'inverse des temps de vie moyens des impuretés pour tous les composés à l'étude. L'inverse du temps de vie peut être vu comme la probabilité de transition moyenne entre deux états de phonon induite par l'impureté. Ces figures montrent aussi l'intégrale de l'inverse du temps de vie moyen, ce qui nous permet d'identifier les plages de fréquence pour lesquelles les impuretés ont le poids le plus fort. Nous observons que dans le cas de NiTiSn:Zr, l'impureté influence surtout les basses fréquences tandis que le dopage NiZrSn:Ti influence principalement les hautes fréquences. Ceci peut être facilement interprété par les différences de masse de ces atomes. Dans le cas de NiTiSn:Zr, on dope avec des atomes plus lourds. On augmente donc la masse moyenne des atomes dans le cristal. Les fréquences sont dépendantes du rapport k/m , où k représente les constantes de force et m la masse. Si la masse augmente, les fréquences diminuent. En introduisant des dopants plus lourds, l'effet se traduit principalement aux basses fréquences. A contrario, si l'on dope avec des atomes plus légers, ce qui est le cas de NiZrSn:Ti, l'effet est centré sur les hautes fréquences du spectre. Dans les cas NiTiSn:Hf et NiHfSn:Ti la différence de masse entre atome substituant et substitué étant plus grande, l'effet observé est donc plus prononcé. En effet, nous observons qu'environ 70 % de l'effet de l'impureté sur le temps de vie est situé entre 0 et 4 THz pour NiTiSn:Hf. Et dans le cas NiHfSn:Ti, environ 70 % de l'effet de l'impureté sur le temps de vie est situé cette fois-ci entre 4 et 7 THz. Dans le dernier cas, NiZrSn:Hf et NiHfSn:Zr, contrairement aux deux cas précédents, l'effet des dopants se traduit majoritairement à haute fréquence. Dans le cas du half-Heusler NiTiSn, les dopages sur les sites de titane par des atomes de zirconium ou de hafnium ont principalement un effet à basse fréquence. Ceci est particulièrement vrai pour le dopage avec le hafnium. Dans ces deux cas, il est très intéressant de jouer sur les basses fréquences car les dopants sont plus susceptibles de diffuser les phonons acoustiques, qui sont sensés être les porteurs majoritaires de chaleur.

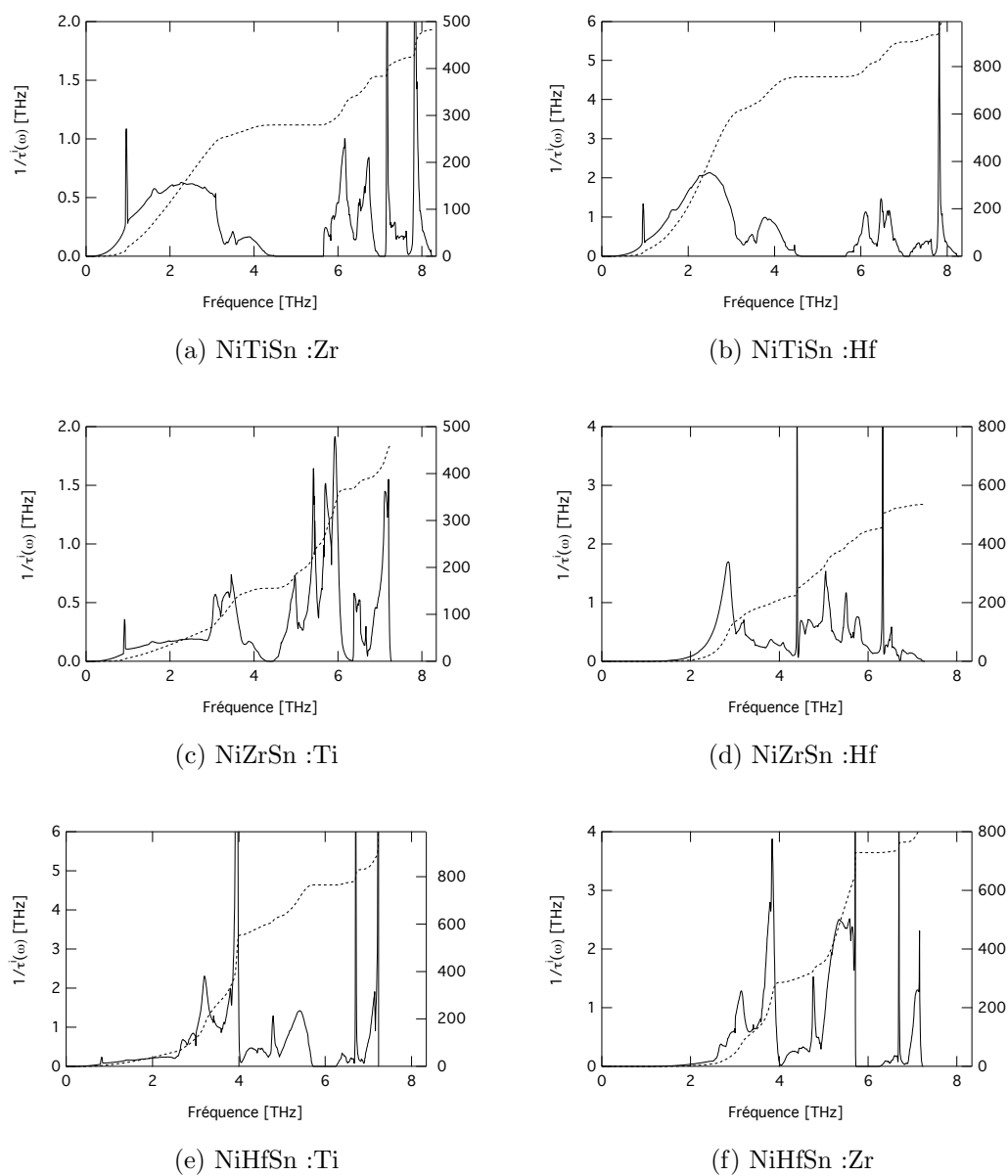
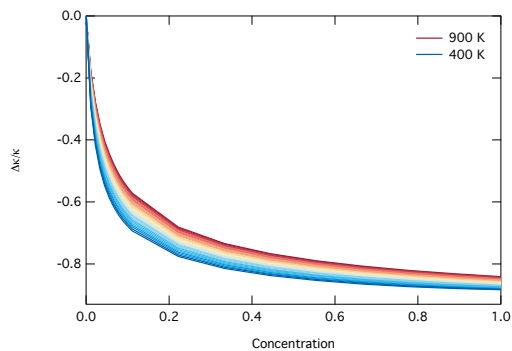


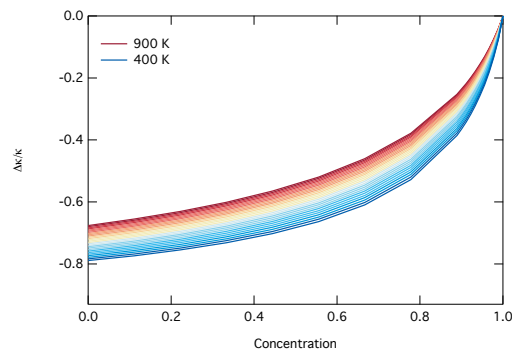
FIGURE 6.3 – Inverse des temps de vie moyens des impuretés. Les pics étroits en-dessous de 1 THz sont des artefacts numériques d'intégration, ils n'ont pas de signification physique. Les courbes en pointillés correspondent à l'intégration des temps de vie.

6.3.4 Conductivité thermique

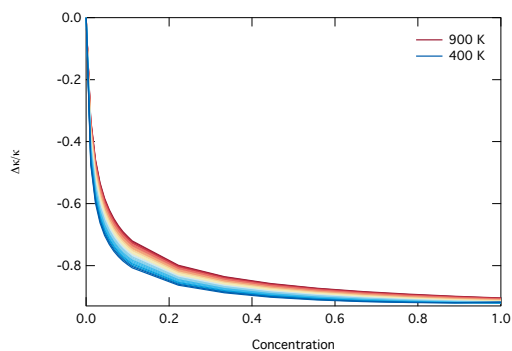
La figure 6.4 montre l'évolution de la conductivité thermique en fonction de la concentration et de la température. De même que dans le cas où nous utilisons la méthode du champ moyen décrite dans le chapitre précédent, nous observons une diminution rapide de la conductivité thermique dès les faibles concentrations pour tous les composés. De manière générale, nous observons qu'un dopage effectué avec des atomes plus lourds donne lieu à une diminution plus brutale de la conductivité thermique que si le dopage est effectué avec des atomes plus légers. Cet effet est très bien observé pour les paires NiTiSn:Zr, NiZrSn:Ti et NiTiSn:Hf, NiHfSn:Ti. Il est cependant moins fort dans le dernier cas, NiZrSn:Hf, NiHfSn:Zr. Ici, l'effet de la température est uniquement du à l'anharmonicité du cristal parfait parent. La réduction maximale de conductivité thermique est observée dans le cas NiTiSn:Hf, à faible et forte concentration. Le dopage NiHfSn:Ti donne quant à lui une réduction de conductivité thermique légèrement moins élevée que dans le cas symétrique NiTiSn:Hf. Ceci est dû à la contribution des dopants au temps de vie des phonons, qui est localisé vers les hautes fréquences dans le cas NiTiSn:Hf. De même que dans le cas du champ moyen, les différences de masses sont plus élevées, la conductivité thermique est donc d'autant plus réduite. Si nous prenons pour exemple NiTiSn:Zr et NiTiSn:Hf, ici, la masse des atomes substituant passe de 91,22 pour le zirconium à 178,49 pour le hafnium. Pour une concentration de 0.1 en substituant, dans le cas NiTiSn:Zr, une diminution de 70 % de la conductivité thermique est observée, tandis que dans le cas de NiTiSn:Hf, une diminution de 80 % est observée. Nous pouvons en conclure que dans le cas d'un dopage de la structure parfaite NiTiSn, à même taux de dopage, il est plus efficace de doper avec des atomes de hafnium. La plus faible réduction de conductivité thermique est observée pour NiZrSn:Hf et NiHfSn:Zr. Si nous réfléchissons en termes de masses, ceci est contre intuitif. En effet, dans le cas NiTiSn:Zr et NiZrSn:Ti, la différence de masse entre les atomes de titane et de zirconium est de 43.36 unités de masse atomique. Dans le cas NiTiSn:Hf et NiHfSn:Ti, la différence de masse entre les atomes de titane et ceux de hafnium est de 130.63. Dans le cas présent, NiZrSn:Hf et NiHfSn:Zr, la différence de masse entre les atomes de zirconium et ceux de hafnium est de 87.27. Nous sommes donc dans une situation intermédiaire. Or, dans ce cas, les plus faibles diminution de conductivité thermique sont observées. Les deux effets jouant sur la conductivité thermique étant les fluctuations de masse et les fluctuations de constantes de force, nous supposons que la variation des constantes de force à plutôt tendance à s'opposer à la réduction de conductivité thermique et à compenser l'effet des variations de masse.

$\text{NiTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Sn}$ 

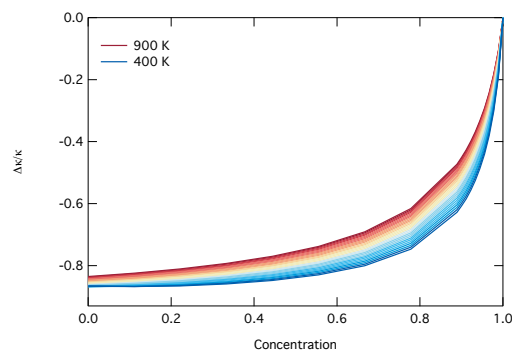
(a) NiTiSn :Zr



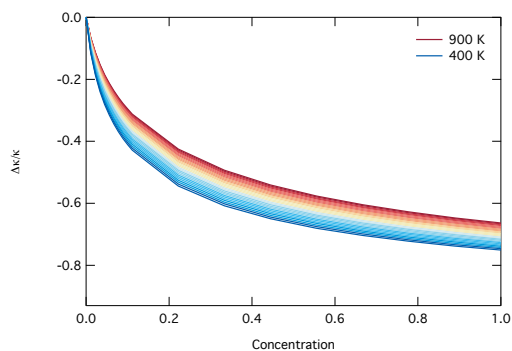
(b) NiZrSn :Ti

 $\text{NiTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sn}$ 

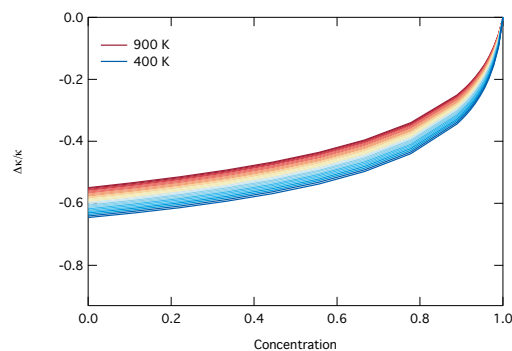
(c) NiTiSn :Hf



(d) NiHfSn :Ti

 $\text{NiZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sn}$ 

(e) NiZrSn :Hf



(f) NiHfSn :Zr

FIGURE 6.4 – Variations relatives de conductivités thermiques en fonction de la concentration en dopant pour des températures allant de 400 K (rouge foncée) à 900 K (bleu foncée).

Dans chaque cas NiXSn:Y , nous calculons la variations de conductivité thermique pour tout le domaine de concentration. Nous partons de la conductivité thermique du cristal parfait, puis nous ajoutons l'effet des impuretés en fonction de la concentration. Plus la concentration augmente plus l'effet des impuretés est important. Or il est évident, qu'à partir d'une concentration de 0.5, la situation s'inverse. Les atomes Y ne sont plus les impuretés mais ce sont maintenant les atomes X. Pour visualiser la réduction de conductivité thermique, il faut montrer les deux calculs, NiXSn:Y ainsi que NiYSn:X conjointement, ceci est visible figure 6.5. Elle montre l'évolution de la réduction de conductivité thermique pour les trois interpolations : $\text{NiTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Sn}$, $\text{NiTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sn}$ ainsi que $\text{NiZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sn}$. Pour comparer aux expériences, nous prenons les valeurs qui correspondent à la structure parfaite par rapport à laquelle la diminution relative est calculée.

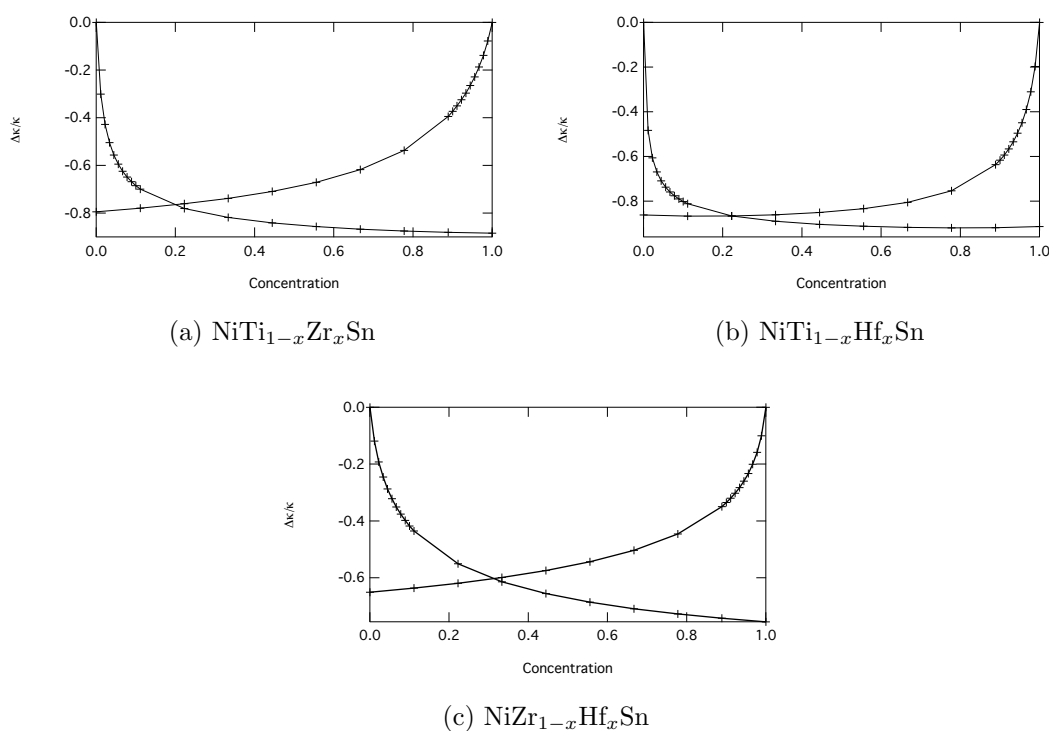


FIGURE 6.5 – Évolution de la variation de conductivité thermique en fonction de la concentration à la température de 400 K.

6.4 Comparaison avec l'expérience

Le tableau 6.1 montre la comparaison entre les expériences et les variations de conductivité thermique calculées dans ce chapitre. Les résultats correspondent assez bien avec les expériences. Il est clair que nous sur-estimons la diminution de conductivité thermique, comme avec la méthode de champ moyen. La hiérarchie entre les différentes concentrations est bien respectée. En dehors de la référence [4], nous observons que la méthode présentée dans ce chapitre est plus proche des valeurs expérimentales pour les faibles concentrations. La méthode de champ moyen est quant à elle plus proche de l'expérimentale pour les hautes concentrations (0.5). Ce

qui prouve le domaine de validité des deux méthodes. La méthode de champ moyen est adaptée pour les fortes concentrations, tandis que la méthode des fonctions de Green représente mieux les faibles concentrations.

Composition	Variations de conductivité thermique mesurée	Variations de conductivité thermique calculée	Référence
Zr _{0.5} Hf _{0.5} NiSn	-50 % (NiZrSn)	-70 % (NiZrSn)	[7]
Zr _{0.5} Hf _{0.5} NiSn	-69 % (NiZrSn)	-70 % (NiZrSn)	[4]
Ti _{0.5} Zr _{0.5} NiSn	-47 % (NiTiSn)	-73 % (NiTiSn)	[7]
Ti _{0.5} Hf _{0.5} NiSn	-61 % (NiTiSn)	-84 % (NiTiSn)	[7]
Hf _{0.75} Zr _{0.25} NiSn _{0.98} Sb _{0.02}	-37 % (HfNiSn _{0.98} Sb _{0.02})	-50 % (NiHfSn)	[104]
Hf _{0.6} Zr _{0.4} NiSn _{0.98} Sb _{0.02}	-49 % (HfNiSn _{0.98} Sb _{0.02})	-57 % (NiHfSn)	[104]
Hf _{0.5} Zr _{0.5} NiSn _{0.98} Sb _{0.02}	-51 % (HfNiSn _{0.98} Sb _{0.02})	-59 % (NiHfSn)	[104]

TABLEAU 6.1 – Comparaison des réductions de conductivité thermique entre expérience et théorie. Les composés entre parenthèses indiquent la composition de référence par rapport à laquelle la diminution de conductivité thermique a été calculée.

6.5 Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre nous avons développé une méthode basée sur la théorie de la diffusion afin d'obtenir une description microscopique de l'action des dopants. Cette méthode repose sur le formalisme des fonctions de Green d'un cristal contenant un défaut localisé (ponctuel). Cette perturbation est traitée par l'intermédiaire d'un développement de Dyson de la matrice de transition à l'ordre infini. La perturbation, *i.e.* l'impureté, fait intervenir une variation de masse ainsi qu'une variation des constantes de force. Pour mettre en œuvre cette méthode, on suppose qu'il n'y a pas d'interactions entre les défauts considérés ce qui est correct aux faibles concentrations. Nous calculons l'effet d'une seule impureté sur les constantes de force et sur les masses puis nous généralisons pour un nombre quelconque d'impureté, c'est-à-dire pour une concentration quelconque. L'effet des impuretés est directement déduit grâce à un terme supplémentaire au temps de vie total. L'anharmonicité ainsi que les relations de dispersion du cristal restent celles du cristal parfait d'origine. Ici l'effet des impuretés n'intervient que comme une contribution supplémentaire au temps de vie. Ensuite, le calcul de la conductivité thermique s'effectue comme au chapitre précédent, c'est-à-dire dans l'approximation du temps de relaxation. Pour mettre en œuvre cette méthode, et obtenir la conductivité thermique en fonction de la concentration, nous avons donc besoin de deux informations qui sont obtenues par le calcul *ab initio* des constantes de force harmoniques et anharmoniques du cristal parfait d'origine puis des constantes de force harmoniques de ce même cristal où l'on a substitué un atome par un autre.

L'incorporation des fluctuations des constantes de force dans le formalisme est un élément essentiel pour la description de l'effet des atomes dopants. En effet, comme nous l'avons montré, les variations des constantes de force s'étendent au plus sur une distance d'environ 4 Å autour

du défaut ponctuel dans le cas des half-Heusler étudiés. Lorsque le taux de dopage avoisine les 10 % les distances entre défauts sont de l'ordre de la dizaine d'angströms. Cela indique, même à ce taux de dopage, l'altération des constantes de force affecte quasiment l'ensemble du cristal. On comprend ainsi la forte efficacité des dopages à faible concentration.

Comme au chapitre précédent, nous avons appliqué cette méthode aux composés half-Heusler à l'étude dans cette thèse :

- $\text{NiTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Sn}$,
- $\text{NiTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sn}$,
- $\text{NiZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sn}$.

Après avoir montré que les variations des constantes de force induites par le défaut ponctuel sont de portée finie et s'annulent au-delà de 4 \AA , nous avons étudié leur effet sur le temps de vie. Dans un premier temps la méthode développée rend bien compte de l'effet de la réduction de la conductivité thermique induite par des impuretés. Une conclusion remarquable est que, dans tout les cas, nous observons une diminution très rapide de la conductivité thermique avec la concentration. Et ceci pour des concentrations qui sont de l'ordre de 10 %. La meilleure réduction de conductivité thermique est observée pour le composé NiTiSn dopé avec des atomes de hafnium quelle que soit la concentration. Pour ce qui est des perspectives, la première idée qui vient en tête est l'ajout d'interactions entre les différentes impuretés. Nous supposons que cette addition devient nécessaire à haute concentration où les impuretés sont potentiellement très rapprochées les une des autres. Il est clair que cela à un effet, majoritairement sur les constantes de force. Un bon terme d'interaction entre impureté devrait être capable de trouver une conductivité thermique qui augmente au delà d'une concentration de 0.5, comme c'est le cas en réalité. Ici, le fait que la conductivité thermique continue à diminuer au delà d'une concentration de 0.5 est du à la méthode utilisée. En réalité, par exemple si nous sommes dans le cas d'un passage du composé NiTiSn vers NiZrSn par substitution d'atomes de titane par des atomes de zirconium, les conductivités thermiques minimales sont observées pour des concentrations aux alentours de 0.5. Si on augmente la concentration, on se rapproche de plus en plus de NiZrSn et la conductivité thermique augmente. L'ajout d'un terme d'interaction entre impuretés doit amener à reproduire ce comportement. De la même manière que dans ce chapitre, ces interactions peuvent être incluses dans l'expression du temps de vie des impuretés. Ce qui permet d'étendre la méthode aux fortes concentrations.

Discussion

Sommaire

7.1 Introduction	137
7.2 Discussions générales	137
7.3 Conclusions et perspectives générales	139

7.1 Introduction

Avant de clore définitivement ces travaux de thèse, nous allons discuter quelques points que nous avons jugés importants mais que nous avons choisis de ne pas inclure dans les chapitres précédents. Nous verrons les différences entre l’approximation du temps de relaxation et une solution exacte à l’équation de Boltzmann, ainsi qu’une comparaison entre la méthode de champ moyen présentée chapitre 5 et la méthode des fonctions de Green du chapitre 6. Nous exposerons ensuite les conclusions et perspectives générales de ces travaux de thèse.

7.2 Discussions générales

Champ moyen vs fonctions de Green Dans cette partie, nous faisons une comparaison entre les résultats du chapitre 5 et ceux du chapitre 6. Dans le chapitre 5 une méthode de champ moyen à été développée, principalement destinée à couvrir le régime des hautes concentrations. Dans le chapitre 6, une description plus microscopique à été adoptée, notamment grâce au formalisme de la matrice de transition et des fonctions de Green. Ces deux approximations n’ont pas le même domaine de validité en concentration : fortes concentrations pour le champ moyen et faibles concentrations pour le formalisme des fonctions de Green. Il est cependant difficile de pouvoir borner précisément ces domaines de validité et notamment si une zone de recouvrement existe. Néanmoins, nous tentons une comparaison qualitative entre les deux méthodes. La figure 7.1 montre les diminutions relatives de la conductivité thermique calculée avec les méthodes des chapitres 5 et 6 pour les trois composés à l’étude.

De manière un peu surprenante, les deux méthodes donnent des résultats assez similaires dans le cas des systèmes $\text{NiTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sn}$ et $\text{NiZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sn}$. Pour le troisième composé ($\text{NiTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Sn}$), la situation est très différente. Il est difficile de comprendre l’origine de ces

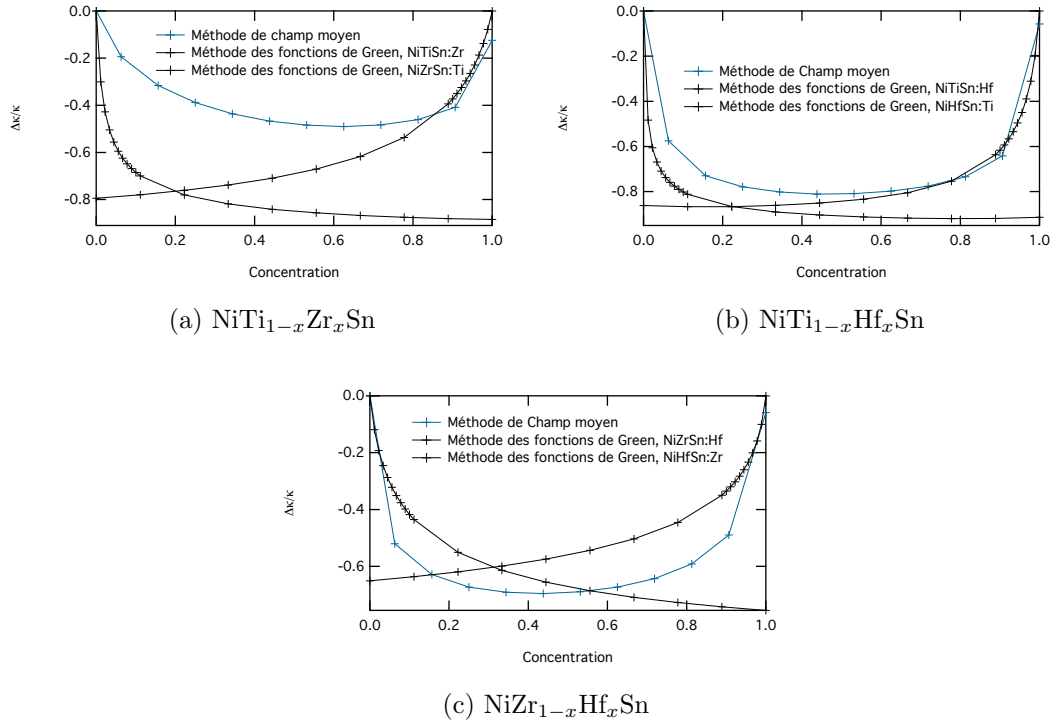


FIGURE 7.1 – Comparaison des diminutions relatives de conductivité thermique

disparités. Nous pouvons cependant noter quelques particularités de ces méthodes. Il est bon de rappeler que pour le composé $\text{NiTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Sn}$ la méthode de champ moyen est plus proche des résultats expérimentaux que la méthode des fonctions de Green. Nous émettons l'hypothèse que les interactions impuretés-impuretés, négligées dans la méthode des fonctions de Green (tout comme le désordre), sont plus importantes dans le composé $\text{NiTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Sn}$, justifiant de ce fait la grande différence entre les deux méthodes. Nous supposons aussi implicitement que les interactions impuretés-impuretés participent à l'augmentation de la conductivité thermique. Dans le chapitre 5, nous avons vu que les résultats de la méthode de champ moyen sont gouvernés par les fluctuations de masses. Malheureusement, nous n'avons pas eu le temps de découpler l'effet des fluctuations de masses et ceux des fluctuations de constantes de force dans le cas de la méthode des fonctions de Green. Il serait très intéressant de le faire pour confirmer ou infirmer que les fluctuations de masses sont les principaux responsables de la diminution de conductivité thermique à faible concentration. De plus, une perspective de ces travaux serait de combiner les deux méthodes. Cela permettrait d'obtenir une théorie unique à toutes les concentrations.

Temps de relaxation vs solution exacte Nous passons maintenant à la comparaison entre la solution de l'équation de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation et la solution exacte [151]. La solution exacte a été utilisée pour le calcul de la conductivité thermique dans les composés purs et l'approximation du temps de relaxation dans les calculs avec substitution. Avant de parler des résultats de ces deux méthodes, il est bon de noter qu'une des différences se situe au niveau des temps de calcul. La solution exacte est beaucoup plus longue à calculer et c'est pour cette raison que dans les chapitres 5 et 6 nous avons utilisé l'approximation du temps de relaxation. À titre de comparaison nous avons aussi calculé les conductivités

thermiques dans l'approximation du temps de relaxation pour les composés purs. La figure 7.2 montre ces calculs ainsi que l'erreur associée. Dans les quatre cas on obtient entre 34.6 % pour

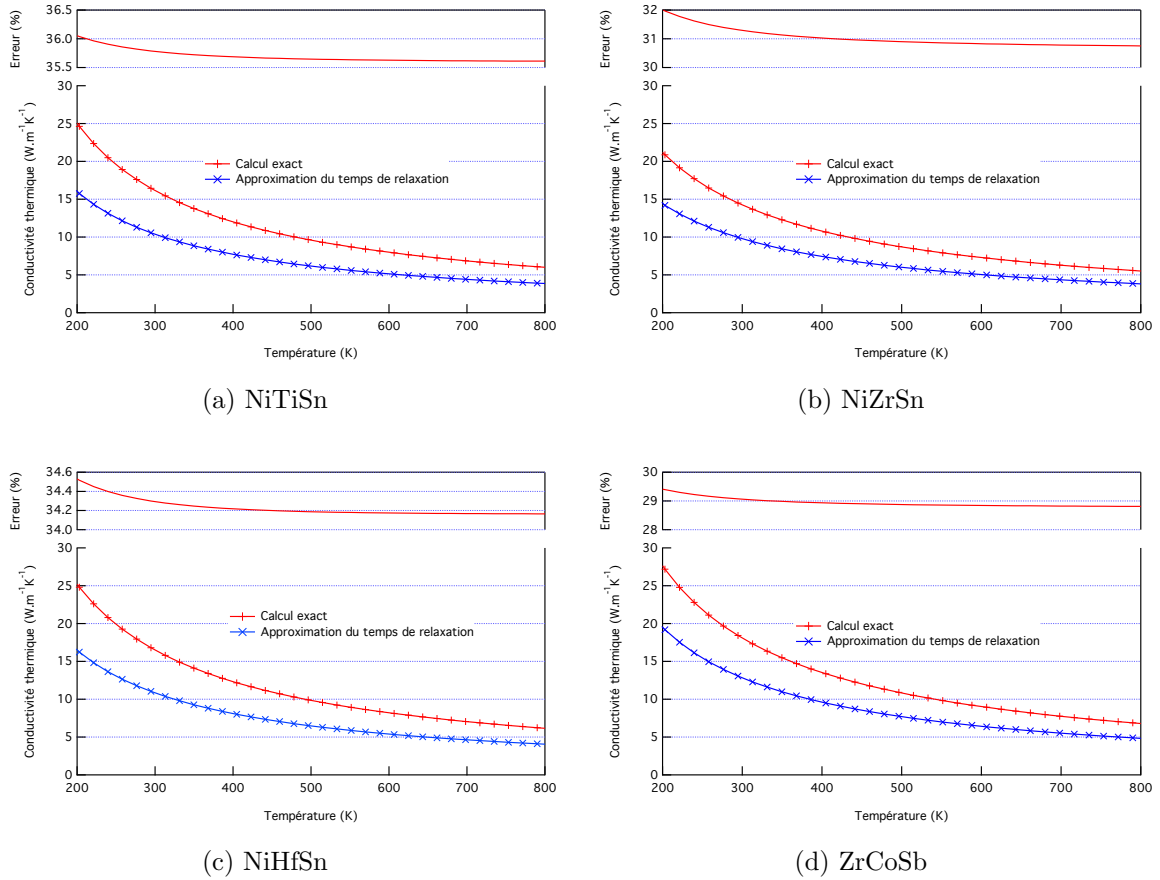


FIGURE 7.2 – Calcul exact et approximation du temps de relaxation

l'erreur maximale et 28.8 % pour l'erreur minimale. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, l'approximation du temps de relaxation fait l'hypothèse que lorsqu'un phonon retourne vers son état d'équilibre, tous les autres phonons sont dans leur état d'équilibre. Cela revient à dire que la probabilité de diffusion est indépendante de la distribution de phonons avant et après une collision. Les calculs ayant été faits avec les mêmes constantes de force harmoniques et anharmoniques, l'erreur observée ne provient que de cette hypothèse. Nous remarquons aussi que l'erreur est plus importante à basse température et tend à diminuer à haute température.

7.3 Conclusions et perspectives générales

Dans cette thèse nous nous sommes attachés à la description des propriétés thermiques, notamment de conduction thermique, de matériaux half-Heusler thermoélectriques. Dans une démarche de reproduction des études expérimentales, les propriétés de conduction thermique des phases pures et en présence de substitutions isoélectroniques ont été mises en évidence.

Après avoir compris les effets thermoélectriques nous avons vu que l'interdépendance des pro-

propriétés physiques impliquées dans le calcul du rendement thermoélectrique est le problème central. Ce problème limite et complique l'optimisation des rendements de conversion. Une propriété physique, la conductivité thermique de phonon ne semble pas être trop affectée par ces interdépendances. La manière la plus simple d'optimiser est donc de moduler la conductivité thermique de phonon.

Ensuite nous avons dressé l'état de l'art des matériaux thermoélectriques half-Heusler. En dépit d'une grande dispersion des valeurs expérimentales, nous avons vu entre autres que le problème majeur de ces matériaux est leur conductivité thermique qui est trop grande. Pour palier ce problème les expérimentateurs ont recouru à des substitutions atomiques isoélectroniques ainsi qu'à une nanostructuration. Ces méthodes se sont révélées très prometteuses et peuvent apporter une augmentation significative et intéressante du rendement de conversion thermoélectrique. Notre objectif ici a été de comprendre les effets relatifs aux substitutions isoélectroniques sur la conductivité thermique de phonon. De plus, nous nous sommes attachés à l'effet de la concentration en atomes dopants. Pour ce faire, nous avons dans un premier temps, décrit les méthodes utilisées tout au long de ces travaux. Elles reposent sur des calculs de structure électronique qui nous permettent d'accéder aux constantes de force interatomiques harmoniques et anharmoniques, ainsi que sur la résolution de l'équation de transport de Boltzmann pour les phonons.

Les premiers résultats de ces travaux concernent les phases half-Heusler pures. Ils servent de base à la compréhension de l'effet des substitutions. Cette étude a porté sur trois composés half-Heusler, NiTiSn, NiZrSn ainsi que NiHfSn. Dans une description complètement *ab initio*, nous avons analysé précisément les quantités qui entrent en jeu dans le calcul de la conductivité thermique. Les structures de bandes, les vitesses et les temps de vie des phonons ont été étudiés. Nous observons entre autres, que la conductivité thermique de NiZrSn est la plus faible, notamment en raison d'une anharmonicité plus importante que celle des autres composés. Nous avons aussi mis en évidence des dépendances en fréquence des temps vie s'écartant des modèles conventionnels. Les résultats obtenus pour le calcul de conductivité thermique sont en accord avec les expériences, des différences persistent néanmoins. Nous supposons que ces différences sont liées à la synthèse complexe des matériaux, ce dont nous avons pu juger par nous même. En effet, nous avons eu la chance de pouvoir élaborer le composé NiZrSn avec un four à arc et de le caractériser. Une microstructure complexe a été mise en évidence, notamment par la présence de grains d'étain et de ZrSn.

Enfin, nous nous sommes attaqués aux substitutions isoélectroniques dans les matériaux NiTiSn, NiZrSn et NiHfSn. Les calculs sur les composés dopés étant trop coûteux numériquement, donc inaccessibles, nous avons cherché une méthode alternative pour accéder à l'effet des substitutions isoélectroniques et notamment à leur effet sur la conductivité thermique. Pour ce faire nous avons développé une méthode de champ moyen dans l'objectif principal d'accéder aux propriétés de conduction thermique dans un régime de forte concentration en substituant. Cette méthode est basée sur huit points :

1) Une interpolation des constantes de force harmoniques. Cette interpolation permet de prendre en compte l'effet des modifications de la structure électronique induite par les sub-

stitutions. Cela nous permet d'appréhender les changements des fréquences de vibration.

2) Une interpolation linéaire des constantes de force anharmoniques. Cette interpolation permet de prendre en compte de manière très simple le changement d'anharmonicité dû aux substitutions.

3) Une moyenne configurationnelle. Cette moyenne permet de prendre en compte une partie de l'effet du désordre. Cela distribue l'effet des fluctuations des constantes de forces sur tous les sites atomiques où on peut avoir des substitutions.

4) Une moyenne des masses atomiques. La moyenne configurationnelle nous impose de considérer des masses « virtuelles » sur les sites atomiques des substitutions. La moyenne est faite en fonction de la concentration en substituant.

5) Un traitement perturbatif des fluctuations de masses. Ceci nous permet de prendre en compte l'effet des différences de masses introduit par les substitutions sur les temps de vie des phonons.

6) La résolution de l'équation de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation. Ceci nous permet d'accéder à la conductivité thermique.

7) Le calcul des constantes de forces harmoniques et anharmoniques des deux composés purs initiaux. Ces calculs servent de variables d'entrée pour l'interpolation des constantes de force harmoniques et anharmoniques.

8) Le calcul des constantes de force harmoniques d'un certain nombre de composés à des concentrations définies. Quand certaines concentrations peuvent être simulées directement nous les utilisons comme paramètre d'entrée pour l'interpolation des constantes de force harmoniques.

Dans le cadre de cette méthode, nous avons conclu qu'une interpolation linéaire était la plus appropriée pour une description de type champ moyen. De plus, nous avons observé que la moyenne configurationnelle minimise les différences entre les différents ordres d'interpolation. Ensuite nous avons appliqué cette méthode à trois composés, $\text{NiTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Sn}$, $\text{NiTi}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sn}$ ainsi que $\text{NiZr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sn}$. Dans les trois cas, nous avons déterminé la conductivité thermique en fonction de la concentration en dopant. Nous avons identifié les concentrations qui réduisent au maximum la conductivité thermique. Nous confirmons que les fluctuations de masses sont les mécanismes principaux responsables de la réduction de conductivité thermique. Nous avons vu aussi que cela implique que la réduction de conductivité thermique est d'autant plus grande que les différences de masses entre atomes substitués et substituants sont grandes. Cela explique que la substitution du titane par le hafnium dans NiTiSn est la plus efficace. En définitive, nous avons développé une méthode basée sur une approche de type champ moyen pour étudier l'effet de la concentration sur la conduction thermique. Elle a été appliquée à des matériaux thermoélectriques half-Heusler dans le cadre de substitutions isoélectroniques, mais il est bon

de noter qu'elle peut s'appliquer à d'autres types de substitutions dans d'autres types de matériaux. Dans l'état actuel de cette méthode, pour pouvoir l'appliquer à d'autres matériaux, il est nécessaire que les structures cristallines des deux composés purs initiaux soient les mêmes. L'application sur les half-Heusler donnant des résultats cohérents et comparables aux expériences, cela tend à démontrer la validité de cette méthode. De plus les temps de calculs numériques sont « relativement » peu coûteux. À titre indicatif nous donnons un petit résumé des étapes qui consomment le plus de temps de calcul pour cette méthode, si l'on part de M concentrations accessibles directement par le calcul, nous avons (les valeurs entre parenthèse correspondent à ce travail, c'est-à-dire à l'application aux half-Heusler où $M = 7$) :

- M relaxations atomiques avec test de convergence des paramètres numériques. ($M = 5$, $\sim 7 \times 5$ relaxations atomiques en DFT.)
- M calculs de phonon harmonique. (en déplacements fini, 7×3 calculs statiques DFT).
- 2 calculs de phonon anharmonique. (en déplacements fini, 2×497 calculs statiques DFT).
- N résolutions de l'équation de transport de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation pour accéder à la conductivité thermique de N concentrations. ($N = 13$).

Dans le cadre des half-Heusler, la prochaine étape est l'application de cette méthode aux dopages semi-conducteurs, par exemple la substitution d'atomes d'étain par des atomes d'antimoine. Au niveau des développements futurs, la méthode doit être adaptée pour prendre en compte des dopages simultanés (par exemple, $\text{NiTi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Hf}_y\text{Sn}$). Ensuite, la prochaine étape serait de modifier la méthode pour qu'elle puisse être appliquée à d'autres types de défauts tels que les atomes en interstitiels ou les lacunes.

Dans la suite de ces travaux nous nous sommes intéressés au régime des faibles concentrations afin de compléter l'approche champ moyen. Nous nous sommes basés sur la théorie de la diffusion afin d'obtenir une description microscopique de l'action des dopants. Cette méthode repose sur le formalisme des fonctions de Green d'un cristal contenant un défaut ponctuel. La fonction de Green d'un cristal avec une impureté s'exprime exactement grâce à un développement de Dyson à l'ordre infini ainsi que la fonction de Green du cristal parfait. Deux aspects sont traités, les fluctuations des constantes de force, ainsi que les fluctuations des masses. Les interactions potentielles entre les impuretés sont négligées, ce qui est correct à faible concentration. Comme nous utilisons le formalisme de la matrice de transition, l'effet des substitutions se retrouve directement comme étant une nouvelle contribution au temps de vie. Ensuite la résolution de l'équation de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation nous permet de calculer la conductivité thermique. Cette méthode est beaucoup moins coûteuse numériquement que la méthode précédente. En effet, la mise en œuvre de cette méthode nécessite deux relaxations, deux calculs harmoniques, un calcul anharmonique et la résolution de l'équation de Boltzmann pour chaque concentration. De même que précédemment, nous avons appliqué cette méthode aux substitutions isoélectroniques dans les matériaux half-Heusler thermoélectriques. Dans un premier temps la méthode développée rend bien compte de l'effet de la réduction de la conductivité thermique.

Dans tout les cas, nous observons une diminution très rapide de la conductivité thermique avec la concentration, de même qu'avec la méthode champ moyen. Et ceci pour des concentrations qui sont de l'ordre de 10 %. La dépendance en fréquence du temps de vie des impuretés nous a permis de mettre en évidence que la contribution des impuretés peut être principalement localisée à certaines fréquences. Si ces temps de vie sont plus importants à basse fréquence, cela

peut potentiellement réduire d'autant plus la conductivité thermique. En effet, les phonons acoustiques, ayant de faibles fréquences de vibration, seront plus facilement susceptibles d'être diffusés. Les meilleures réductions de conductivité thermique sont observées pour le composé NiTiSn dopé avec des atomes de hafnium. De même que pour la méthode de champ moyen, cette méthode est applicable à d'autres types de matériaux. Nous allons maintenant énoncer quelques éléments que nous avons remarqués pendant ces travaux.

- Plus la différence de masse entre atomes substituants et substitués est élevée, meilleure est la réduction de la conductivité thermique. De plus, il est plus rentable, à différence de masse égale, de doper avec des atomes plus lourds. La raison est que plus l'atome substituant est lourd, plus il va influencer les basses fréquences, c'est-à-dire les phonons acoustiques, lesquels transportent majoritairement la chaleur.
- Toujours dans la même optique de diffuser au maximum les phonons acoustiques, des substitutions isoélectroniques des atomes d'étain dans les half-Heusler NiTiSn et NiZrSn, peuvent être intéressantes. En effet, nous avons montré que dans ces deux composés, les basses fréquences étaient dominées par les vibrations des atomes d'étain. Cette substitution pourrait être plus efficace que la substitution du titane ou du zirconium car elle serait centrée sur les phonons acoustiques.

La thermoélectricité est une discipline prometteuse s'inscrivant dans le contexte des nouvelles sources d'énergie. Dans cette thèse nous nous sommes intéressés aux matériaux thermoélectriques half-Heusler, NiTiSn, NiZrSn et NiHfSn. Nous avons fourni une description théorique complètement *ab initio* des effets des substitutions isoélectroniques sur les propriétés de conduction thermique. Pour ce faire, nous avons d'abord expliqué les propriétés thermiques des matériaux parfaits avant optimisation. Puis, nous avons développé deux méthodes permettant d'accéder à l'effet du dopage sur la conductivité thermique de manière *ab initio*. La suite logique de ces travaux est d'inclure les effets de la seconde optimisation adoptée expérimentalement, la nanostructuration. Le problème majeur est lié aux simulations atomistiques utilisées dans ces travaux qui seraient trop coûteuses numériquement pour décrire ce type de système. Ceci est dû au nombre important d'atomes à simuler. Pour palier ce problème une des solutions est de développer un modèle à une plus grande échelle de la conductivité thermique où les calculs atomistiques à plus petites échelles sont utilisés comme entrées. En particulier, un couplage des calculs *ab initio* avec des simulations Monte Carlo de l'équation de Boltzmann est envisageable. Une autre possibilité pour inclure l'effet des nanostructures et de la microstructure serait d'utiliser la dynamique moléculaire. Avec cette méthode on peut simuler des millions d'atomes. Grâce au théorème fluctuation-dissipation les constantes de force harmonique et anharmoniques sont accessibles [221]. De plus, dans l'optique de garder le caractère *ab initio*, la dynamique moléculaire *ab initio* pourrait être envisagée.

Annexes

Annexe **A**

Resonances dans $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$

Giant tin resonances in $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys

Laurent Chaput,^{1,*} Luc Andrea,² and David Lacroix¹

¹*Université de Lorraine, LEMTA, Centre National de la Recherche Scientifique,
Unité Mixte de Recherche 7563, BP 70239, 54506 Vandœuvre Cedex, France*

²*Laboratoire d'Étude des Microstructures,
UMR 104 ONERA-CNRS, French Aerospace Lab,
Boîte Postale 72, 92322 Châtillon Cedex, France*

$\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys are well known thermoelectric materials for which a strong reduction of the thermal conductivity is observed upon tin doping. This reduction is often attributed to the complicated microstructure of the alloys. Here infinite order perturbation theory is carried out exactly to show that tin atoms creates giant resonances in the acoustic part of the spectrum which alone are sufficient to explain the rapid decrease of the thermal conductivity.

With the increase of global energy demand thermoelectricity has become a major field of interest. In such a context the efficiency of the heat to electricity conversion is usually measured using the figure of merit, $ZT = \sigma S^2 / \kappa T$, which should be around 1 for a material to be competitive as compared to other technologies. Here S is the thermopower, σ the electrical conductivity, and κ the thermal conductivity. In particular it shows that a good thermoelectric material is one for which a good compromise can be found between the electrical conductivity power, which should be as large as possible, and the thermal conduction which should be small. In addition the constitutive elements of the materials should be non toxic and abundant to fulfill the requirements of the sustainable technology. Those constraints drastically reduce the number of available candidates for applications. Indeed, over the last 30 years only a small number of materials have been considered : Bi_2Te_3 , half Heusler, skutterudites, and a few others [1].

$\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys share the above mentioned required properties and have early been considered for practical applications [2]. Recently $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.55}\text{Sn}_{0.4}\text{Ge}_{0.05}$ was even reported with a figure of merit around 1.4 [3].

The electronic structure of $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys is well understood[2, 4, 5]. Their band gap is changing from 0.6 eV to 0.3 eV and, as shown by the coherent potential approximation (CPA), which assumes complete disorder for the atoms, the electronic structure of the alloys compounds seems to be adequately described by an averaged crystal model[6]. A reordering of the light and heavy conduction bands is found when changing the proportion of Si, Ge and Sn. This gives a non linear variation of the band gap but allows to explain most transport experiments.

On the other hand the vibrational properties of the alloys are still controversial. Indeed, the thermal conductivity can be up to 4 times smaller in the alloys as compared to the parent compound Mg_2Si , and the reason for this large difference is still debated. It has been attributed to nanostructuring effects[7], grain boundaries[8], or intrinsic impurity scattering[9]. Recently Li and co-workers[10] have studied this system from first principle calculations using a virtual crystal approximation, for the harmonic and anharmonic force constants, and keeping for the scattering only the local mass fluctuations produced by the disorder. As we have shown in a previous study[11], a comparison with neutron scattering experiments suggest that the virtual crystal approximation is indeed justified for the harmonic force constants at high enough al-

loying concentration. Moreover, the good agreement with experiment obtained in [10] for the thermal conductivity suggest *a posteriori* that such an approximation may also be valid for the anharmonic force constants.

However it may be more difficult to justify this approximation at low tin concentration. Indeed the result we obtain in [11] suggest that a resonance may appears around 2 THz for a tin content of $x < 0.25$. In such a case the vibrational spectrum will be strongly modified and the use of a virtual crystal approximation will becomes problematic. Moreover if a resonance appears it is important to include not only the mass fluctuations produced by the disorder, but also the force constants fluctuations to locate the resonance accurately.

The purpose of this work is to prove rigorously that Sn atoms do indeed create resonances in the Mg_2Si vibrational spectrum whose effect are sufficient alone to explain the very rapid decrease of the thermal conductivity at small tin doping concentration

A rigorous approach to evidence resonances and compute lifetime in disordered systems is given by the t-matrix theory. Here we only briefly summarize the formalism for phonons, but more information can be found in the standard references [12, 13].

In the context of lattice dynamics, when a single impurity is substituted to the atom of an host crystal, leading to a change in the masses and force constants matrices, respectively $\delta M = M - M_0$ and $\delta\phi = \phi - \phi_0$, it change the Heisenberg equation of motion for the vector displacement of the atoms around their equilibrium position, $x(t) = xe^{i\omega t}$, to

$$(\omega^2 M_0 - \phi_0)x = \delta l x,$$

with the fluctuation of the masses and force constants combined in

$$\delta l = \delta\phi - \omega^2 \delta M.$$

In the words of scattering theory, it means that when a lattice wave of the perfect crystal ($\delta l = 0$), with wavevector \mathbf{k} and band index j , say $|x(\mathbf{k}j)\rangle$, is scattered by those fluctuations it will transit to an other state $|x(\mathbf{k}'j')\rangle$ with a probability rate given by

$$W(\mathbf{k}j \rightarrow \mathbf{k}'j') = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle x(\mathbf{k}j) | t | x(\mathbf{k}'j') \rangle|^2 \delta(\hbar\omega_{\mathbf{k}j} - \hbar\omega_{\mathbf{k}'j'}).$$

The transition matrix t appearing in the above equation is the solution of a Dyson equation,

$$\begin{aligned} t &= \delta l + \delta l g_0 \delta l + \delta l g_0 \delta l g_0 \delta l + \dots \\ &= (1 - g_0 \delta l)^{-1} \delta l \end{aligned} \quad (1)$$

with $g_0 = (M_0 \omega^2 - \phi_0)^{-1}$ the Green function of the host crystal. Therefore the t-matrix formalism generalize the second order perturbation theory given by the Fermi golden rule upto infinite order. The phonon lifetime due to impurity scattering can therefore be obtained exactly as a sum of those transition rates over the final states. In actual computations this summation can even be avoided using the optical theorem to gives the very compact formula

$$\frac{1}{\tau(\mathbf{k}j)} = -\frac{1}{\omega_{\mathbf{k}j}} \text{Im} \langle \mathbf{k}j | t(\omega_{\mathbf{k}j}^2 + i0^+) | \mathbf{k}j \rangle.$$

Moreover because for a single impurity δl as well as t are of finite range the above equations can be truncated to a space of reduced dimensions. The size of the matrices are given by the

number of atoms around the impurity seeing the perturbation, and therefore are small enough for the theory to be implemented exactly for numerical calculations.

Finally, if we define the average of the lifetime over states of equal energy,

$$\frac{1}{\tau(\omega)} = \frac{\sum_{\mathbf{k}j} \frac{1}{\tau(\mathbf{k}j)} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{k}j})}{\sum_{\mathbf{k}j} \delta(\omega - \omega_{\mathbf{k}j})}, \quad (2)$$

the previous equation can be used to obtain

$$\frac{1}{\tau(\omega)} = \frac{1}{N} \frac{2}{3\pi n_a} \frac{\text{Tr} \text{Im} g_0(\omega^2 + i0^+) \text{Im} t(\omega^2 + i0^+)}{\rho(\omega)}$$

where $\rho(\omega)$ is the density of states normalized to 1. N is the number of primitive unit cells in the crystal, each cell containing n_a atoms. This result was first obtained correctly in [14].

If there are n_i impurities in the crystal and if each impurity can be considered to be an independent scattering center, then the total lifetime is simply the sum of the contribution from each impurity. In such case we obtain

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau(c, \omega)} &= c \frac{2}{3\pi n_a} \frac{\text{Tr} \text{Im} g_0(\omega^2 + i0^+) \text{Im} t(\omega^2 + i0^+)}{\rho(\omega)} \\ &\equiv c \frac{1}{\tau^i(\omega)} \end{aligned} \quad (3)$$

with $c = n_i/N$ the impurity concentration and τ^i the lifetime which would be obtained if all atoms were substituted by impurities.

The mass fluctuations in δl are easily computed, but to obtain the transition matrix the force constants variations need to be obtained from *ab initio* calculations. We considered two cases. An Sn atom substituted to an Si atom in Mg_2Si , and an Si atom substituted to an Sn atom in Mg_2Sn . The force constants of the host crystals are computed from the finite displacement method using a $2 \times 2 \times 2$ supercell of the conventional cubic cell. The force constants of the crystals containing a single impurity are obtained from the same supercells with one of the Si(Sn) atoms substituted by a Sn(Si) atoms. After relaxation a $m\bar{3}m$ site symmetry is obtained for the impurity. Then, using symmetry, 2 displacements are necessary to obtain the force constants in the case of the host crystals and 20 displacements when the impurity is introduced. For each configuration the forces were computed within the framework of density functional theory using the VASP computer code[15–17]. The PBE-GGA approximation[18] was used for the exchange correlation potential and the energy cutoff fixed to 300eV. The first Brillouin zone were sampled using a uniformed grid of $5 \times 5 \times 5$ points. The force constants variations we obtain are plotted in Fig. 1 as a function of the distance with respect to the impurity atom. It decay rapidly and is already negligible at about 6 Å, after the third atomic shell. δl is therefore of finite range, and according to Eq. 1, $t(\omega)$ can be directly calculated from the inverse of $1 - g_0 \delta l$ once g_0 is known. g_0 has been computed from its spectral representation,

$$g_0(\omega^2 + i0^+) = \sum_{\mathbf{k}j} \frac{|\mathbf{k}j\rangle \langle \mathbf{k}j|}{\omega^2 - \omega_{\mathbf{k}j}^2 + i0^+}.$$

The results for $|1 - g_0 \delta l|$ and $1/\tau(\omega)$ obtained from Eqs. 1 and 2 are plotted in figures 2 and 3.

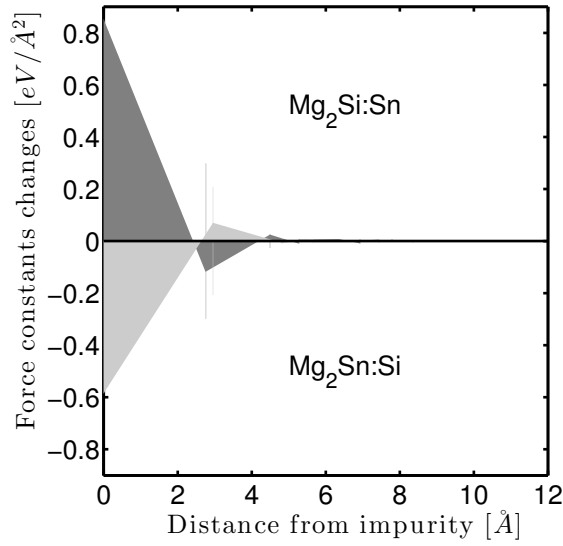


FIG. 1: Force constants variations in $\text{Mg}_2\text{Si}:\text{Sn}$ and $\text{Mg}_2\text{Sn}:\text{Si}$.

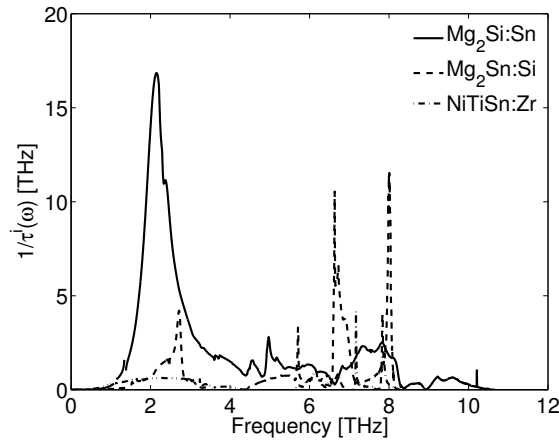


FIG. 2: Energy average inverse lifetime for $\text{Mg}_2\text{Si}:\text{Sn}$ and $\text{Mg}_2\text{Sn}:\text{Si}$ and $\text{NiTiSn}:\text{Zr}$.

In the plot of $1/\tau(\omega)$ in Fig. 2 we observe a strong resonance around 2 THz. To appreciate further the strength of the scattering we also plotted the reciprocal lifetime of $\text{Mg}_2\text{Sn}:\text{Si}$ as well as for the half Heusler NiTiSn doped with Zr atoms. In this last system it is well known experimentally that the doping drastically reduced the thermal conductivity[19], but the resonance we obtain in $\text{Mg}_2\text{Si}:\text{Sn}$ is clearly much stronger.

The real and imaginary part of $|1 - g_0\delta l|$ are plotted in Fig. 3. Around 2 THz the real part becomes zero twice, at 1.8 and 2.2 THz, while the imaginary part remains small. According to Eq. 1 those are the necessary conditions for a resonance to appear. Because $\text{Re}|1 - g_0\delta l|$ becomes zero twice there are actually two resonances which result in a peak with a large width at half maximum, about 0.33 THz.

The determinant $|1 - g_0\delta l|$ can be written in polar form as

$$|1 - g_0\delta l| = \Delta e^{-i\delta}$$

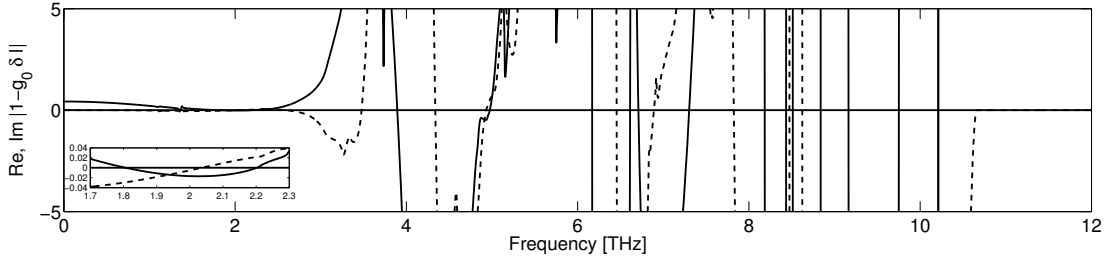


FIG. 3: The determinant of $1 - g_0 \delta l$ for $\text{Mg}_2\text{Si:Sn}$. The real part is shown as a full line and the imaginary part as a dashed line.

where the phase shift δ is related to the change in the density of states while Δ measure the width of the resonance in the lifetime. Indeed, if we assume the Dyson equation to be algebraic, then around a frequency resonance ω_r where the real part of $|1 - g_0 \delta l|$ becomes zero we can write

$$\Delta^2 = A^2 [(\omega - \omega_r)^2 + \Gamma^2]$$

with

$$A = \text{Re}g'_0(\omega_r)\delta l \quad \text{and} \quad \Gamma = \text{Im}g_0(\omega_r)/\text{Re}g'_0(\omega_r).$$

Substituting in Eq. 3 it gives

$$\frac{1}{\tau(\omega)} = c \left(\frac{d}{3n_a} \right) \left(\frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{(\omega - \omega_r)^2 + \Gamma^2} \right) \left(\frac{2\Gamma}{\rho(\omega)} \right) \quad (4)$$

with d the dimension of the impurity space. The first factor in braces is the ratio of the dimension of the impurity space to the number of degree of freedom in the primitive unit cell of the crystal; therefore it measure the extent of the defect. Actually, at the resonance, it is the only parameter to measure the strength of the perturbation. The second factor is a Lorentzian function which accounts from the appearance of a resonance. The third factor is the full width at half maximum renormalized by the density of states. It measure the ability of the resonance to mix with the states of the host crystal. To fit the graph in Fig. 2, as a first estimate, the following values can be used

$$\omega_r = 2.2 \text{ THz} \quad \Gamma = 0.25 \text{ THz} \quad d = 2.86.$$

The small value we obtain for the effective dimension of the impurity space, around 3, means that only local effects are important. It seems to support the fluctuation mass approximation which was used in[10]. The half width at half maximum, Γ , is relatively large, but less than the value which was obtained directly from Fig. 2 because in Eq. 4 the Lorentzian is renormalized by the density of states which is small in the acoustic region of the spectrum where the resonances appears.

In the general case there is no close formula to obtain the change in the thermal conductivity produced by the doping. A Boltzmann like transport equation should be solved for a collision operator which include the scattering from the impurities in addition to the scattering resulting from the lattice anharmonicity. However in the present case the relaxation time approximation,

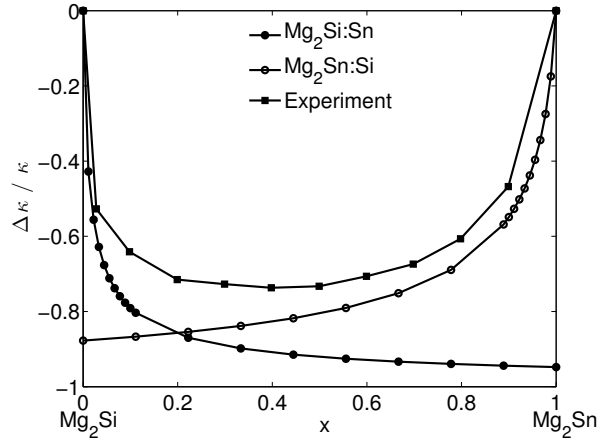


FIG. 4: Relative change in the thermal conductivity of $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys. The experimental values are taken from[1] and the change is computed with respect to the average of the thermal conductivities of the parent compounds.

where the collision operator is assumed to be diagonal, can be used with a good accuracy since it has been shown to give an error less than 2% at room temperature[10]. This has been inferred to be a property of strongly anharmonic systems. In such a case for the thermal conductivity a formula analogous to kinetic theory is obtained,

$$\kappa = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k}j} C_{\mathbf{k}j} \tau(\mathbf{k}j) \mathbf{v}_{\mathbf{k}j} \otimes \mathbf{v}_{\mathbf{k}j}, \quad (5)$$

where V is the crystal volume, $\mathbf{v}_{\mathbf{k}j}$ and $C_{\mathbf{k}j}$ the phonon velocity and heat capacity of the host crystal in mode $\mathbf{k}j$, and $\tau(\mathbf{k}j)$ the lifetime. $\tau(\mathbf{k}j)$ include the scattering from the phonon-phonon interactions, $\tau^a(\mathbf{k}j)$, and from the impurities, $\tau^i(\mathbf{k}j)$. They are combined according the the Matthiessen rule. The details about the computation of $\tau^a(\mathbf{k}j)$,

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau^a(\mathbf{k}j)} = & \frac{36\pi}{\hbar^2} \sum_{\mathbf{k}'j'j''} \left| \Phi_{-\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}''}^{jj'j''} \right|^2 \\ & \{ (n_{\mathbf{k}'j'} + n_{\mathbf{k}''j''} + 1) \delta(\omega_{\mathbf{k}j} - \omega_{\mathbf{k}'j'} - \omega_{\mathbf{k}''j''}) \\ & + (n_{\mathbf{k}'j'} - n_{\mathbf{k}''j''}) \delta(\omega_{\mathbf{k}j} + \omega_{\mathbf{k}'j'} - \omega_{\mathbf{k}''j''}) \\ & - (n_{\mathbf{k}'j'} - n_{\mathbf{k}''j''}) \delta(\omega_{\mathbf{k}j} - \omega_{\mathbf{k}'j'} + \omega_{\mathbf{k}''j''}) \}, \end{aligned}$$

have been reviewed in previous papers[20–22]. In the above equation, $n_{\mathbf{k}j}$ is the Bose-Einstein occupation function and $\Phi_{-\mathbf{k}\mathbf{k}'\mathbf{k}''}^{jj'j''}$ is the Fourier transform of the third order derivative of the energy with respect to atomic displacements projected onto the eigenvectors of the phonons $\mathbf{k}j$, $\mathbf{k}'j'$ and $\mathbf{k}''j''$ involved in the collisions. The third order derivatives are computed from the finite displacement method.

The total lifetime we obtain is therefore

$$\tau(\mathbf{k}j) = \frac{\tau^a(\mathbf{k}j)}{1 + c \frac{\tau^a(\mathbf{k}j)}{\tau^i(\mathbf{k}j)}}. \quad (6)$$

The result of the computations are presented in Fig. 4 together with the experimental measurements[1] which are shown using black squares. For the calculations we considered

the two cases. The doping of Mg₂Si by Sn atoms is shown using black circles while the doping of Mg₂Sn by Si atoms is represented by empty circles. Clearly, in both cases, the agreement with experiments is rather good at low concentration, where the model is expected to be valid. In this range of concentration the impurity atoms scatters the host lattice phonons independently, and the force constants are not changed by the doping. At higher concentration the agreement with experiment is not good anymore. The atomic scattering we are considering will go with a change in the force constants. Therefore the band structure will be modified and the selection rules for the phonons involved in the collisions will be different. In [10] it is this virtual crystal approximation, valid at high doping concentration, which was considered, as opposed to our atomic approximation which is rigorous in the limit of low doping.

At low concentration ($c \ll 1$) Eq. 6 can be expanded and substituted in Eq. 5 to obtain the relative change in the thermal conductivity,

$$\frac{\Delta\kappa}{\kappa} \approx -c \left\langle \frac{\tau^a}{\tau^i} \right\rangle \quad (7)$$

where $\langle \cdot \rangle$ denote the average over the first Brillouin zone.

The decrease of the thermal conductivity is therefore a direct measure of the ratio of impurity and anharmonic scattering. A strong impurity scattering together with a modest anharmonicity is expected to produce a rapid decrease of the thermal conductivity. However in the present case the averaged anharmonic lifetime is larger in Mg₂Sn than in Mg₂Si by about a factor of 2 at room temperature. Therefore the much faster decreasing of the thermal conductivity in Mg₂Si than in Mg₂Sn can be attributed to the stronger scattering by the resonant impurities, as it can be seen from figure 2. We believe this result answers the puzzling question of thermal conductivity variations in Mg₂Si_{1-x}Sn_x alloys. A very small concentration of impurities can markedly alter the value of the thermal conductivity. It is of course very interesting from the point of view of thermoelectricity, but also make the experiments difficult to reproduce.

The authors thanks the participants of the ThermoMag Project for useful discussions. The ThermoMag Project is co-funded by the European Commission in the 7th Framework Programme (contract NMP4-SL-2011-263207), by the European Space Agency and by the individual partner organizations. This work was performed using HPC resources from GENCI-IDRIS (Grant 2015-x2014097186).

* Electronic address: laurent.chaput@univ-lorraine.fr

- [1] D. Rowe, *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano* (CRC Press, 2005), ISBN 9781420038903.
- [2] V. K. Zaitsev, M. I. Fedorov, E. A. Gurieva, I. S. Eremin, P. P. Konstantinov, A. Y. Samunin, and M. V. Vedernikov, *Phys. Rev. B* **74**, 045207 (2006).
- [3] A. U. Khan, N. Vlachos, and T. Kyratsi, *Scripta Materialia* **69**, 606 (2013).
- [4] J. Bourgeois, J. Tobola, B. Wiendlocha, L. Chaput, P. Zwolenski, D. Berthebaud, F. Gascoin, Q. Recour, and H. Scherrer, *Funct. Mater. Lett.* **06**, 1340005 (2013).
- [5] W. Liu, X. Tan, K. Yin, H. Liu, X. Tang, J. Shi, Q. Zhang, and C. Uher, *Physical Review Letters* **108**, 166601 (2012).
- [6] K. Kutorasinski, J. Tobola, S. Kaprzyk, A. U. Khan, and T. Kyratsi, *J. of Electronic Materials* (2014).
- [7] P. Bellanger, S. Grosse, G. Bernard-Granger, C. Navone, A. Redjaimia, and V. S., *Acta Materialia* **95**, 102 (2015).

- [8] D. A. Pshenai-Severin, M. I. Fedorov, and A. Y. Samunin, *Journal of Electronic Materials* **42**, 1707 (2013).
- [9] N. Satyala and D. Vashaee, *Journal of Electronic Materials* **41**, 1785 (2012).
- [10] W. Li, L. Lindsay, D. A. Broido, D. A. Stewart, and N. Mingo, *Phys. Rev. B* **86**, 174307 (2012).
- [11] L. Chaput, J. Bourgeois, A. Prytuliak, M. M. Koza, and H. Scherrer, *Phys. Rev. B* **91**, 064304 (2015).
- [12] M. V. Klein, *Phys. Rev.* **141**, 716 (1966).
- [13] E. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics*, Springer Series in Solid-State Sciences (Springer, 2006), ISBN 9783540122661.
- [14] M. V. Klein, *Phys. Rev.* **186**, 839 (1969).
- [15] G. Kresse, *J. Non-Cryst. Solids* **193**, 222 (1995).
- [16] G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **6**, 15 (1996).
- [17] G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [18] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [19] T. Katayama, S. W. Kim, Y. Kimura, and Y. Mishima, *Journal of Electronic Materials* **32**, 1160 (2003).
- [20] A. Togo, L. Chaput, and I. Tanaka, *Phys. Rev. B* **91**, 094306 (2015).
- [21] L. Chaput, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 265506 (2013).
- [22] L. Chaput, A. Togo, I. Tanaka, and G. Hug, *Phys. Rev. B* **84**, 094302 (2011).

Bibliographie

- [1] WOB. Data venant d'ISI Web of Knowledge avec pour option de recherche "thermoelectric", 2008. URL <http://www.isiwebknowledge.com/>.
- [2] Jin-cheng Zheng. Recent advances on thermoelectric materials. *Frontiers of Physics in China*, 3(3) : 269–279, July 2008. ISSN 1673-3487, 1673-3606. doi : 10.1007/s11467-008-0028-9. URL <http://link.springer.com/article/10.1007/s11467-008-0028-9>.
- [3] F. G. Aliev, N. B. Brandt, V. V. Moshchalkov, V. V. Kozyrkov, R. V. Skolozdra, and A. I. Belogorokhov. Gap at the Fermi level in the intermetallic vacancy system RBiSn(R=Ti,Zr,Hf). *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 75(2) :167–171, June 1989. ISSN 0722-3277, 1431-584X. doi : 10.1007/BF01307996. URL <http://link.springer.com/article/10.1007/BF01307996>.
- [4] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D. T. Morelli, and G. P. Meisner. Transport properties of pure and doped MNiSn (M=Zr, Hf). *Physical Review B*, 59(13) :8615–8621, April 1999. doi : 10.1103/PhysRevB.59.8615. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.8615>.
- [5] Y. Xia, S. Bhattacharya, V. Ponnambalam, A. L. Pope, S. J. Poon, and T. M. Tritt. Thermoelectric properties of semimetallic (Zr, Hf)CoSb half-Heusler phases. *Journal of Applied Physics*, 88(4) :1952–1955, August 2000. ISSN 00218979. doi : doi:10.1063/1.1305829. URL http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v88/i4/p1952_s1.
- [6] S. Bhattacharya, A. L. Pope, R. T. Littleton Iv, Terry M. Tritt, V. Ponnambalam, Y. Xia, and S. J. Poon. Effect of Sb doping on the thermoelectric properties of Ti-based half-Heusler compounds, TiNiSn_{1-x}Sb_x. *Applied Physics Letters*, 77(16) :2476–2478, October 2000. ISSN 0003-6951, 1077-3118. doi : 10.1063/1.1318237. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/77/16/10.1063/1.1318237>.
- [7] Heinrich Hohl, Art P. Ramirez, Claudia Goldmann, Gabriele Ernst, Bernd Wolfing, and Ernst Bucher. Efficient dopants for ZrNiSn-based thermoelectric materials. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 11(7) :1697, February 1999. ISSN 0953-8984. doi : 10.1088/0953-8984/11/7/004. URL <http://iopscience.iop.org/0953-8984/11/7/004>.
- [8] S. Sakurada and N. Shutoh. Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of (Zr,Hf)NiSn half-Heusler compounds. *Applied Physics Letters*, 86(8) :082105, February 2005. ISSN 0003-6951, 1077-3118. doi : 10.1063/1.1868063. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/86/8/10.1063/1.1868063>.
- [9] S. Joseph Poon, Di Wu, Song Zhu, Wenjie Xie, Terry M. Tritt, Peter Thomas, and Rama Venkatasubramanian. Half-Heusler phases and nanocomposites as emerging high-ZT thermoelectric materials. *Journal of Materials Research*, 26(22) :2795–2802, 2011. ISSN 2044-5326. doi : 10.1557/jmr.2011.329. URL http://journals.cambridge.org/article_S0884291411003293.
- [10] Xiao Yan, Weishu Liu, Hui Wang, Shuo Chen, Junichiro Shiomi, Keivan Esfarjani, Hengzhi Wang, Dezhi Wang, Gang Chen, and Zhifeng Ren. Stronger phonon scattering by larger differences in atomic mass

- and size in p-type half-Heuslers $\text{Hf}_{1-x}\text{Ti}_x\text{CoSb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$. *Energy & Environmental Science*, 5(6) :7543–7548, May 2012. ISSN 1754-5706. doi : 10.1039/C2EE21554C. URL <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/ee/c2ee21554c>.
- [11] Giri Joshi, Xiao Yan, Hengzhi Wang, Weishu Liu, Gang Chen, and Zhifeng Ren. Enhancement in Thermoelectric Figure-Of-Merit of an N-Type Half-Heusler Compound by the Nanocomposite Approach. *Advanced Energy Materials*, 1(4) :643–647, July 2011. ISSN 1614-6840. doi : 10.1002/aenm.201100126. URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aenm.201100126/abstract>.
- [12] Slade R. Culp, S. Joseph Poon, Nicoleta Hickman, T.M. Tritt, and J. Blumm. Effect of substitutions on the thermoelectric figure of merit of half-Heusler phases at 800 C. *Applied Physics Letters*, 88(4) : 042106–042106–3, January 2006. ISSN 0003-6951. doi : 10.1063/1.2168019.
- [13] Takeyuki Sekimoto, Ken Kurosaki, Hiroaki Muta, and Shinsuke Yamanaka. High-Thermoelectric Figure of Merit Realized in p-Type Half-Heusler Compounds : $\text{ZrCoSn}_x\text{Sb}_{1-x}$. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46(7L) :L673, July 2007. ISSN 1347-4065. doi : 10.1143/JJAP.46.L673. URL <http://iopscience.iop.org/1347-4065/46/7L/L673>.
- [14] S. Bhattacharya, M. J. Skove, M. Russell, T. M. Tritt, Y. Xia, V. Ponnambalam, S. J. Poon, and N. Thadhani. Effect of boundary scattering on the thermal conductivity of TiNiSn -based half-Heusler alloys. *Physical Review B*, 77(18) :184203, May 2008. doi : 10.1103/PhysRevB.77.184203. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.77.184203>.
- [15] W. J. Xie, J. He, S. Zhu, X. L. Su, S. Y. Wang, T. Holgate, J. W. Graff, V. Ponnambalam, S. J. Poon, X. F. Tang, Q. J. Zhang, and T. M. Tritt. Simultaneously optimizing the independent thermoelectric properties in $(\text{Ti,Zr,Hf})(\text{Co,Ni})\text{Sb}$ alloy by in situ forming InSb nanoinclusions. *Acta Materialia*, 58(14) :4705–4713, August 2010. ISSN 1359-6454. doi : 10.1016/j.actamat.2010.05.005. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S135964541000279X>.
- [16] J. W. Simonson, D. Wu, W. J. Xie, T. M. Tritt, and S. J. Poon. Introduction of resonant states and enhancement of thermoelectric properties in half-Heusler alloys. *Physical Review B*, 83(23) :235211, June 2011. doi : 10.1103/PhysRevB.83.235211. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.235211>.
- [17] Xiao Yan, Giri Joshi, Weishu Liu, Yucheng Lan, Hui Wang, Sangyeop Lee, J. W. Simonson, S. J. Poon, T. M. Tritt, Gang Chen, and Z. F. Ren. Enhanced Thermoelectric Figure of Merit of p-Type Half-Heuslers. *Nano Letters*, 11(2) :556–560, February 2011. ISSN 1530-6984. doi : 10.1021/nl104138t. URL <http://dx.doi.org/10.1021/nl104138t>.
- [18] S. Populoh, M. H. Aguirre, O. C. Brunko, K. Galazka, Y. Lu, and A. Weidenkaff. High figure of merit in $(\text{Ti,Zr,Hf})\text{NiSn}$ half-Heusler alloys. *Scripta Materialia*, 66(12) :1073–1076, June 2012. ISSN 1359-6462. doi : 10.1016/j.scriptamat.2012.03.002. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646212001650>.
- [19] Giri Joshi, Tulashi Dahal, Shuo Chen, Hengzhi Wang, Junichiro Shiomi, Gang Chen, and Zhifeng Ren. Enhancement of thermoelectric figure-of-merit at low temperatures by titanium substitution for hafnium in n-type half-Heuslers $\text{Hf}_{0.75-x}\text{Ti}_x\text{Zr}_{0.25}\text{NiSn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$ $\text{Hf}_{0.75-x}\text{Ti}_x\text{Zr}_{0.25}\text{NiSn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$. *Nano Energy*, 2(1) :82–87, January 2013. ISSN 2211-2855. doi : 10.1016/j.nanoen.2012.07.020. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211285512001607>.
- [20] Shuo Chen, Kevin C. Lukas, Weishu Liu, Cyril P. Opeil, Gang Chen, and Zhifeng Ren. Effect of Hf Concentration on Thermoelectric Properties of Nanostructured N-Type Half-Heusler Materials $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{NiSn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$. *Advanced Energy Materials*, 3(9) :1210–1214, September 2013. ISSN 1614-6840. doi : 10.1002/aenm.201300336. URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aenm.201300336/abstract>.
- [21] Xiao Yan, Weishu Liu, Shuo Chen, Hui Wang, Qian Zhang, Gang Chen, and Zhifeng Ren. Thermoelectric Property Study of Nanostructured p-Type Half-Heuslers $(\text{Hf, Zr, Ti})\text{CoSb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$. *Advanced Energy Materials*, 3(9) :1195–1200, September 2013. ISSN 1614-6840. doi : 10.1002/aenm.201200973. URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aenm.201200973/abstract>.

- [22] Takeyuki Sekimoto, Ken Kurosaki, Hiroaki Muta, and Shinsuke Yamanaka. Thermoelectric properties of Sn-doped TiCoSb half-Heusler compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 407(1–2) :326–329, January 2006. ISSN 0925-8388. doi : 10.1016/j.jallcom.2005.06.036. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838805011230>.
- [23] Ting Wu, Wan Jiang, Xiaoya Li, Yanfei Zhou, and Lidong Chen. Thermoelectric properties of p-type Fe-doped TiCoSb half-Heusler compounds. *Journal of Applied Physics*, 102(10) :103705, November 2007. ISSN 0021-8979, 1089-7550. doi : 10.1063/1.2809377. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/102/10/10.1063/1.2809377>.
- [24] Min Zhou, Lidong Chen, Chude Feng, Dongli Wang, and Jing-Feng Li. Moderate-temperature thermoelectric properties of TiCoSb-based half-Heusler compounds $Ti_{1-x}Ta_xCoSb$. *Journal of Applied Physics*, 101(11) :113714, June 2007. ISSN 0021-8979, 1089-7550. doi : 10.1063/1.2738460. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/101/11/10.1063/1.2738460>.
- [25] Slade R. Culp, J. W. Simonson, S. Joseph Poon, V. Ponnambalam, J. Edwards, and Terry M. Tritt. (Zr,Hf)Co(Sb,Sn) half-Heusler phases as high-temperature ($>700^\circ C$) p-type thermoelectric materials. *Applied Physics Letters*, 93(2) :022105, July 2008. ISSN 0003-6951, 1077-3118. doi : 10.1063/1.2959103. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/93/2/10.1063/1.2959103>.
- [26] V. Ponnambalam, Paola N. Alboni, J. Edwards, Terry M. Tritt, Slade R. Culp, and S. Joseph Poon. Thermoelectric properties of p-type half-Heusler alloys $Zr_{1-x}Ti_xCoSn_ySb_{1-y}$ ($0.0 < x < 0.5$; $y = 0.15$ and 0.3). *Journal of Applied Physics*, 103(6) :063716, March 2008. ISSN 0021-8979, 1089-7550. doi : 10.1063/1.2896591. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/103/6/10.1063/1.2896591>.
- [27] Pengfei Qiu, Xiangyang Huang, Xihong Chen, and Lidong Chen. Enhanced thermoelectric performance by the combination of alloying and doping in TiCoSb-based half-Heusler compounds. *Journal of Applied Physics*, 106(10) :103703, November 2009. ISSN 0021-8979, 1089-7550. doi : 10.1063/1.3238363. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/106/10/10.1063/1.3238363>.
- [28] M. B. Tang and J. T. Zhao. Low temperature transport and thermal properties of half-Heusler alloy $Zr_{0.25}Hf_{0.25}Ti_{0.5}NiSn$. *Journal of Alloys and Compounds*, 475(1–2) :5–8, May 2009. ISSN 0925-8388. doi : 10.1016/j.jallcom.2008.07.013. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838808011316>.
- [29] Ting Wu, Wan Jiang, Xiaoya Li, Shengqiang Bai, Shengcong Liufu, and Lidong Chen. Effects of Ge doping on the thermoelectric properties of TiCoSb-based p-type half-Heusler compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 467(1–2) :590–594, January 2009. ISSN 0925-8388. doi : 10.1016/j.jallcom.2007.12.055. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838807023614>.
- [30] Shigeru Katsuyama and Tetsuya Kobayashi. Effect of mechanical milling on thermoelectric properties of half-Heusler $ZrNiSn_{0.98}Sb_{0.02}$ intermetallic compound. *Materials Science and Engineering : B*, 166(1) : 99–103, January 2010. ISSN 09215107. doi : 10.1016/j.mseb.2009.10.021. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092151070900453X>.
- [31] Ping-Jen Lee, Shih Chun Tseng, and Long-Sun Chao. High-temperature thermoelectric properties of $Ti_x(ZrHf)_{0.99-x}V_{0.01}Ni_{0.9}Pd_{0.1}Sn_{0.99}Sb_{0.01}$ half-Heusler alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 496(1–2) :620–623, April 2010. ISSN 0925-8388. doi : 10.1016/j.jallcom.2010.02.131. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838810003695>.
- [32] Pengfei Qiu, Jiong Yang, Xiangyang Huang, Xihong Chen, and Lidong Chen. Effect of antisite defects on band structure and thermoelectric performance of $ZrNiSn$ half-Heusler alloys. *Applied Physics Letters*, 96(15) :152105, April 2010. ISSN 0003-6951, 1077-3118. doi : 10.1063/1.3396981. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/96/15/10.1063/1.3396981>.
- [33] Benjamin Balke, Joachim Barth, Michael Schwall, Gerhard H. Fecher, and Claudia Felser. An Alternative Approach to Improve the Thermoelectric Properties of Half-Heusler Compounds. *Journal of Electronic Materials*, 40(5) :702–706, March 2011. ISSN 0361-5235, 1543-186X. doi : 10.1007/s11664-011-1517-0. URL <http://link.springer.com/article/10.1007/s11664-011-1517-0>.

- [34] Siham Ouardi, Gerhard H. Fecher, Claudia Felser, Christian G. F. Blum, Dirk Bombor, Christian Hess, Sabine Wurmehl, Bernd Büchner, and Eiji Ikenaga. Transport and thermal properties of single- and polycrystalline $\text{NiZr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Sn}$. *Applied Physics Letters*, 99(15) :152112, October 2011. ISSN 0003-6951, 1077-3118. doi : 10.1063/1.3651484. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/99/15/10.1063/1.3651484>.
- [35] A. Bhardwaj, D. K. Misra, J. J. Pulikkotil, S. Auluck, A. Dhar, and R. C. Budhani. Implications of nanostructuring on the thermoelectric properties in half-Heusler alloys. *Applied Physics Letters*, 101(13) : 133103, September 2012. ISSN 0003-6951, 1077-3118. doi : 10.1063/1.4754570. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/101/13/10.1063/1.4754570>.
- [36] W. J. Xie, Y. G. Yan, S. Zhu, M. Zhou, S. Populoh, K. Gałazka, S. J. Poon, A. Weidenkaff, J. He, X. F. Tang, and T. M. Tritt. Significant ZT enhancement in p-type $\text{Ti}(\text{Co,Fe})\text{Sb-InSb}$ nanocomposites via a synergistic high-mobility electron injection, energy-filtering and boundary-scattering approach. *Acta Materialia*, 61(6) :2087–2094, April 2013. ISSN 1359-6454. doi : 10.1016/j.actamat.2012.12.028. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645412008865>.
- [37] David G. Cahill, S. K. Watson, and R. O. Pohl. Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals. *Physical Review B*, 46(10) :6131–6140, September 1992. doi : 10.1103/PhysRevB.46.6131. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.6131>.
- [38] Hanhui Xie, Heng Wang, Yanzhong Pei, Chenguang Fu, Xiaohua Liu, G. Jeffrey Snyder, Xinbing Zhao, and Tiejun Zhu. Beneficial Contribution of Alloy Disorder to Electron and Phonon Transport in Half-Heusler Thermoelectric Materials. *Advanced Functional Materials*, 23(41) :5123–5130, November 2013. ISSN 1616-3028. doi : 10.1002/adfm.201300663. URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.201300663/abstract>.
- [39] Lars Onsager. Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I. *Phys. Rev.*, 37 :405–426, Feb 1931. doi : 10.1103/PhysRev.37.405. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.37.405>.
- [40] Lars Onsager. Reciprocal Relations in Irreversible Processes. II. *Phys. Rev.*, 38 :2265–2279, Dec 1931. doi : 10.1103/PhysRev.38.2265. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.38.2265>.
- [41] Herbert B. Callen. The Application of Onsager’s Reciprocal Relations to Thermoelectric, Thermomagnetic, and Galvanomagnetic Effects. *Physical Review*, 73(11) :1349–1358, June 1948. doi : 10.1103/PhysRev.73.1349. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.73.1349>.
- [42] D. M. Rowe. *CRC Handbook of Thermoelectrics*. CRC Press, July 1995. ISBN 978-1-4200-4971-8.
- [43] H. Julian Goldsmid. Chapter 1 Introduction. In Terry M. Tritt, editor, *Semiconductors and Semimetals*, volume 69 of *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research I*, pages 1–24. Elsevier, 2001. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0080878401801472>.
- [44] A F Ioffe. *Semiconductor thermoelements, and Thermoelectric cooling*. Infosearch, London, 1957.
- [45] R. Franz G. Wiedemann. Über die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle. *Annalen der Physik und Chemie*, 139(8), 1853.
- [46] M. Cutler, R. L. Fitzpatrick, and J. F. Leavy. The conduction band of cerium sulfide $\text{Ce}_{3-x}\text{S}_4$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 24(2) :319–327, February 1963. ISSN 0022-3697. doi : 10.1016/0022-3697(63)90136-7. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369763901367>.
- [47] M. Cutler, J. F. Leavy, and R. L. Fitzpatrick. Electronic Transport in Semimetallic Cerium Sulfide. *Physical Review*, 133(4A) :A1143–A1152, February 1964. doi : 10.1103/PhysRev.133.A1143. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.133.A1143>.
- [48] C. Wood. Materials for thermoelectric energy conversion. *Reports on Progress in Physics*, 51(4) :459, 1988. ISSN 0034-4885. doi : 10.1088/0034-4885/51/4/001. URL <http://stacks.iop.org/0034-4885/51/i=4/a=001>.

- [49] G. Jeffrey Snyder and Eric S. Toberer. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*, 7(2) :105–114, February 2008. ISSN 1476-1122. doi : 10.1038/nmat2090. URL <http://www.nature.com/nmat/journal/v7/n2/abs/nmat2090.html>.
- [50] Mahan Slack. Thermoelectric Materials, Phenomena, and applications : A Bird’s eye view. *Phys. Today*, 50(3) :42, 1997.
- [51] Mahan Slack. Thermoelectric Materials, Phenomena, and applications : A Bird’s eye view. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 93 :407, 1996.
- [52] H. J. Goldsmid and R. W. Douglas. The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration. *British Journal of Applied Physics*, 5(11) :386, 1954. ISSN 0508-3443. doi : 10.1088/0508-3443/5/11/303. URL <http://stacks.iop.org/0508-3443/5/i=11/a=303>.
- [53] Glen A. Slack and Veneta G. Tsoukala. Some properties of semiconducting IrSb₃. *Journal of Applied Physics*, 76(3) :1665–1671, August 1994. ISSN 0021-8979, 1089-7550. doi : 10.1063/1.357750. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/76/3/10.1063/1.357750>.
- [54] Sales, Mandrus, and Williams. Filled Skutterudite Antimonides : A New Class of Thermoelectric Materials. *Science (New York, N.Y.)*, 272(5266) :1325–1328, May 1996. ISSN 1095-9203.
- [55] M. Rull-Bravo, A. Moure, J. F. Fernández, and M. Martín-González. Skutterudites as thermoelectric materials : revisited. *RSC Advances*, 5(52) :41653–41667, May 2015. ISSN 2046-2069. doi : 10.1039/C5RA03942H. URL <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ra/c5ra03942h>.
- [56] G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack, and S. B. Schujman. Semiconducting Ge clathrates : Promising candidates for thermoelectric applications. *Applied Physics Letters*, 73(2) :178–180, July 1998. ISSN 0003-6951, 1077-3118. doi : 10.1063/1.121747. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/73/2/10.1063/1.121747>.
- [57] J. L. Cohn, G. S. Nolas, V. Fessatidis, T. H. Metcalf, and G. A. Slack. Glasslike Heat Conduction in High-Mobility Crystalline Semiconductors. *Physical Review Letters*, 82(4) :779–782, January 1999. doi : 10.1103/PhysRevLett.82.779. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.82.779>.
- [58] J. F. Meng, N. V. Chandra Shekar, J. V. Badding, and G. S. Nolas. Threefold enhancement of the thermoelectric figure of merit for pressure tuned Sr₈Ga₁₆Ge₃₀. *Journal of Applied Physics*, 89(3) :1730–1733, February 2001. ISSN 0021-8979, 1089-7550. doi : 10.1063/1.1334366. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/89/3/10.1063/1.1334366>.
- [59] Kuei Fang Hsu, Sim Loo, Fu Guo, Wei Chen, Jeffrey S. Dyck, Ctirad Uher, Tim Hogan, E. K. Polychroniadis, and Mercouri G. Kanatzidis. Cubic AgPb_mSbTe_{2+m} : Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit. *Science*, 303(5659) :818–821, February 2004. ISSN 0036-8075, 1095-9203. doi : 10.1126/science.1092963. URL <http://science.sciencemag.org/content/303/5659/818>.
- [60] Yayu Wang, Nyriisa S. Rogado, R. J. Cava, and N. P. Ong. Spin entropy as the likely source of enhanced thermopower in Na_xCo₂O₄. *Nature*, 423(6938) :425–428, May 2003. ISSN 0028-0836. doi : 10.1038/nature01639. URL <http://www.nature.com/nature/journal/v423/n6938/abs/nature01639.html>.
- [61] F. G. Aliev, V. V. Kozyrkov, V. V. Moshchalkov, R. V. Scolozdra, and K. Durczewski. Narrow band in the intermetallic compounds MNiSn (M=Ti, Zr, Hf). *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 80(3) :353–357, October 1990. ISSN 0722-3277, 1431-584X. doi : 10.1007/BF01323516. URL <http://link.springer.com/article/10.1007/BF01323516>.
- [62] Hiromichi Ohta, SungWng Kim, Yoriko Mune, Teruyasu Mizoguchi, Kenji Nomura, Shingo Ohta, Takashi Nomura, Yuki Nakanishi, Yuichi Ikuhara, Masahiro Hirano, Hideo Hosono, and Kunihito Koumoto. Giant thermoelectric Seebeck coefficient of a two-dimensional electron gas in SrTiO₃. *Nature Materials*, 6(2) : 129–134, February 2007. ISSN 1476-1122. doi : 10.1038/nmat1821. URL <http://www.nature.com/nmat/journal/v6/n2/abs/nmat1821.html>.

- [63] Björn Sothmann, Rafael Sánchez, and Andrew N. Jordan. Thermoelectric energy harvesting with quantum dots. *Nanotechnology*, 26(3) :032001, 2015. ISSN 0957-4484. doi : 10.1088/0957-4484/26/3/032001. URL <http://stacks.iop.org/0957-4484/26/i=3/a=032001>.
- [64] Allon I. Hochbaum, Renkun Chen, Raul Diaz Delgado, Wenjie Liang, Erik C. Garnett, Mark Najarian, Arun Majumdar, and Peidong Yang. Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires. *Nature*, 451(7175) :163–167, January 2008. ISSN 0028-0836. doi : 10.1038/nature06381. URL <http://www.nature.com/nature/journal/v451/n7175/full/nature06381.html>.
- [65] Akram I. Boukai, Yuri Bunimovich, Jamil Tahir-Kheli, Jen-Kan Yu, William A. Goddard Iii, and James R. Heath. Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. *Nature*, 451(7175) :168–171, January 2008. ISSN 0028-0836. doi : 10.1038/nature06458. URL <http://www.nature.com/nature/journal/v451/n7175/abs/nature06458.html>.
- [66] Pramod Reddy, Sung-Yeon Jang, Rachel A. Segalman, and Arun Majumdar. Thermoelectricity in Molecular Junctions. *Science*, 315(5818) :1568–1571, March 2007. ISSN 0036-8075, 1095-9203. doi : 10.1126/science.1137149. URL <http://science.sciencemag.org/content/315/5818/1568>.
- [67] Veljko Zlatic and Alex Hewson, editors. *New Materials for Thermoelectric Applications : Theory and Experiment*. NATO Science for Peace and Security Series B : Physics and Biophysics. Springer Netherlands, Dordrecht, 2013. ISBN 978-94-007-4983-2 978-94-007-4984-9. URL <http://link.springer.com/10.1007/978-94-007-4984-9>.
- [68] H.J. Goldsmid and G.S. Nolas. A review of the new thermoelectric materials. In *XX International Conference on Thermoelectrics, 2001. Proceedings ICT 2001*, pages 1–6, 2001. doi : 10.1109/ICT.2001.979602.
- [69] Terry M. Tritt. Thermoelectric Phenomena, Materials, and Applications. *Annual Review of Materials Research*, 41(1) :433–448, 2011. doi : 10.1146/annurev-matsci-062910-100453. URL <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100453>.
- [70] R. P. Chasmar and R. Stratton. The Thermoelectric Figure of Merit and its Relation to Thermoelectric Generators. *Journal of Electronics and Control*, 7(1) :52–72, July 1959. ISSN 0368-1947. doi : 10.1080/00207215908937186. URL <http://dx.doi.org/10.1080/00207215908937186>.
- [71] H. J Goldsmid. *Thermoelectric refrigeration*. Plenum Press, New York, 1964.
- [72] Ioffe AF Ioffe AV. Some relationships about the value of the thermal conductivity of semiconductors. *Dokl Akad Nauk SSSR*, 97 :821, 1956.
- [73] Kolomoets NV Ioffe AF. About increasing efficiency of semiconductor termocouples. *Dokl Akad Nauk SSSR*, 106 :981, 1956.
- [74] Hyoungchul Kim and Massoud Kaviani. Effect of thermal disorder on high figure of merit in PbTe. *Physical Review B*, 86(4) :045213, July 2012. doi : 10.1103/PhysRevB.86.045213. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.86.045213>.
- [75] T. Caillat, J. P. Fleurial, and A. Borshchevsky. Preparation and thermoelectric properties of semiconducting Zn₄Sb₃. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 58(7) :1119–1125, July 1997. ISSN 0022-3697. doi : 10.1016/S0022-3697(96)00228-4. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369796002284>.
- [76] G. Jeffrey Snyder, Mogens Christensen, Eiji Nishibori, Thierry Caillat, and Bo Brummerstedt Iversen. Disordered zinc in Zn₄Sb₃ with phonon-glass and electron-crystal thermoelectric properties. *Nature Materials*, 3(7) :458–463, 2004. ISSN 1476-1122. doi : 10.1038/nmat1154. URL <http://www.nature.com/nmat/journal/v3/n7/abs/nmat1154.html>.
- [77] W. Jeitschko. Transition metal stannides with MgAgAs and MnCu₂Al type structure. *Metallurgical Transactions*, 1(11) :3159–3162, November 1970. ISSN 1073-5615, 1543-1916. doi : 10.1007/BF03038432. URL <http://link.springer.com/article/10.1007/BF03038432>.

- [78] V. K. Zaitsev, M. I. Fedorov, E. A. Gurieva, I. S. Eremin, P. P. Konstantinov, A. Yu. Samunin, and M. V. Vedernikov. Highly effective $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ thermoelectrics. *Physical Review B*, 74(4) :045207, July 2006. doi : 10.1103/PhysRevB.74.045207. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.045207>.
- [79] R. J. Gambino, W. D. Grobman, and A. M. Toxen. Anomalously large thermoelectric cooling figure of merit in the Kondo systems CePd_3 and CeIn_3 . *Applied Physics Letters*, 22(10) :506–507, May 1973. ISSN 0003-6951, 1077-3118. doi : 10.1063/1.1654486. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/22/10/10.1063/1.1654486>.
- [80] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Physical Review B*, 47(19) :12727–12731, May 1993. doi : 10.1103/PhysRevB.47.12727. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.47.12727>.
- [81] L. D. Hicks, T. C. Harman, and M. S. Dresselhaus. Use of quantum-well superlattices to obtain a high figure of merit from nonconventional thermoelectric materials. *Applied Physics Letters*, 63(23) :3230–3232, December 1993. ISSN 0003-6951, 1077-3118. doi : 10.1063/1.110207. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/63/23/10.1063/1.110207>.
- [82] Bed Poudel, Qing Hao, Yi Ma, Yucheng Lan, Austin Minnich, Bo Yu, Xiao Yan, Dezhi Wang, Andrew Muto, Daryoosh Vashaee, Xiaoyuan Chen, Junming Liu, Mildred S. Dresselhaus, Gang Chen, and Zhifeng Ren. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. *Science (New York, N.Y.)*, 320(5876) :634–638, May 2008. ISSN 1095-9203. doi : 10.1126/science.1156446.
- [83] F. Heusler. Über magnetische Manganlegierungen. *Verh. Dtsch. Phys. Ges.*, 5 :219, 1903.
- [84] F. Heusler, W. Starck, and E. Haupt. Magnetisch-chemische Studien. *Verh. Dtsch. Phys. Ges.*, 5 :220, 1903.
- [85] Yasuyuki Nakajima, Rongwei Hu, Kevin Kirshenbaum, Alex Hughes, Paul Syers, Xiangfeng Wang, Ke-feng Wang, Renxiong Wang, Shanta R. Saha, Daniel Pratt, Jeffrey W. Lynn, and Johnpierre Paglione. Topological RPdBi half-Heusler semimetals : A new family of noncentrosymmetric magnetic superconductors. *Science Advances*, 1(5) :e1500242, June 2015. ISSN 2375-2548. doi : 10.1126/sciadv.1500242. URL <http://advances.sciencemag.org/content/1/5/e1500242>.
- [86] F. F. Tafti, Takenori Fujii, A. Juneau-Fecteau, S. René de Cotret, N. Doiron-Leyraud, Atsushi Asamitsu, and Louis Taillefer. Superconductivity in the noncentrosymmetric half-Heusler compound LuPtBi : A candidate for topological superconductivity. *Physical Review B*, 87(18) :184504, May 2013. doi : 10.1103/PhysRevB.87.184504. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.87.184504>.
- [87] Shi-Yuan Lin, Ming Chen, Xiao-Bao Yang, Yu-Jun Zhao, Shu-Chun Wu, Claudia Felser, and Binghai Yan. Theoretical search for half-Heusler topological insulators. *Physical Review B*, 91(9) :094107, March 2015. doi : 10.1103/PhysRevB.91.094107. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.094107>.
- [88] Binghai Yan and Anne de Visser. Half-Heusler topological insulators. *MRS Bulletin*, 39(10) :859–866, October 2014. ISSN 1938-1425. doi : 10.1557/mrs.2014.198. URL http://journals.cambridge.org/article_S0883769414001985.
- [89] S. Picozzi, A. Continenza, and A. J. Freeman. Magneto-optical properties of Heusler compounds from a first-principles approach. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 39(5) :851, 2006. ISSN 0022-3727. doi : 10.1088/0022-3727/39/5/S11. URL <http://stacks.iop.org/0022-3727/39/i=5/a=S11>.
- [90] Tiejun Zhu, Chenguang Fu, Hanhui Xie, Yintu Liu, and Xinbing Zhao. High Efficiency Half-Heusler Thermoelectric Materials for Energy Harvesting. *Advanced Energy Materials*, 5(19) :n/a–n/a, October 2015. ISSN 1614-6840. doi : 10.1002/aenm.201500588. URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aenm.201500588/abstract>.
- [91] Laila Offemes, P. Ravindran, and A. Kjekshus. Electronic structure and chemical bonding in half-Heusler phases. *Journal of alloys and compounds*, 439(1-2) :37–54, 2007. ISSN 0925-8388. URL <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=18804501>.

- [92] Q. Shen, L. Chen, T. Goto, T. Hirai, J. Yang, G. P. Meisner, and C. Uher. Effects of partial substitution of Ni by Pd on the thermoelectric properties of ZrNiSn-based half-Heusler compounds. *Applied Physics Letters*, 79(25) :4165–4167, December 2001. ISSN 0003-6951, 1077-3118. doi : 10.1063/1.1425459. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/79/25/10.1063/1.1425459>.
- [93] Tanja Graf, Claudia Felser, and Stuart S.P. Parkin. Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in Solid State Chemistry*, 39(1) :1 – 50, 2011. ISSN 0079-6786. doi : <http://dx.doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079678611000021>.
- [94] Olivier Guillon, Jesus Gonzalez-Julian, Benjamin Dargatz, Tobias Kessel, Gabi Schierning, Jan Räthel, and Mathias Herrmann. Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering : Mechanisms, Materials, and Technology Developments. *Advanced Engineering Materials*, 16(7) :830–849, July 2014. ISSN 1527-2648. doi : 10.1002/adem.201300409. URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adem.201300409/abstract>.
- [95] S. Bhattacharya, Terry M. Tritt, Y. Xia, V. Ponnambalam, S. J. Poon, and N. Thadhani. Grain structure effects on the lattice thermal conductivity of Ti-based half-Heusler alloys. *Applied Physics Letters*, 81(1) : 43–45, July 2002. ISSN 0003-6951, 1077-3118. doi : 10.1063/1.1488698. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/81/1/10.1063/1.1488698>.
- [96] Yoshiyuki Kawaharada, Hironori Uneda, Hiroaki Muta, Ken Kurosaki, and Shinsuke Yamanaka. High temperature thermoelectric properties of NiZrSn half-Heusler compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 364(1-2) :59–63, February 2004. ISSN 0925-8388. doi : 10.1016/S0925-8388(03)00547-4. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838803005474>.
- [97] Jesus Carrete, Wu Li, Natalio Mingo, Shidong Wang, and Stefano Curtarolo. Finding Unprecedentedly Low-Thermal-Conductivity Half-Heusler Semiconductors via High-Throughput Materials Modeling. *Physical Review X*, 4(1) :011019, February 2014. doi : 10.1103/PhysRevX.4.011019. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.4.011019>.
- [98] Cormac Toher, Jose J. Plata, Ohad Levy, Maarten de Jong, Mark Asta, Marco Buongiorno Nardelli, and Stefano Curtarolo. High-throughput computational screening of thermal conductivity, Debye temperature, and Grüneisen parameter using a quasiharmonic Debye model. *Physical Review B*, 90(17) :174107, November 2014. doi : 10.1103/PhysRevB.90.174107. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.174107>.
- [99] Guangqian Ding, G. Y. Gao, and K. L. Yao. Examining the thermal conductivity of half-Heusler alloy TiNiSn by first-principles calculations. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 48(23) :235302, June 2015. ISSN 0022-3727, 1361-6463. doi : 10.1088/0022-3727/48/23/235302. URL <http://arxiv.org/abs/1505.02845>. arXiv : 1505.02845.
- [100] Hiroaki Muta, Takanori Kanemitsu, Shinsuke Yamanaka, and Ken Kurosaki. High-temperature thermoelectric properties of Nb-doped MNiSn (M=Ti, Zr) half-Heusler compound. *Journal of Alloys and Compounds*, 469(1-2) :50–55, February 2009. ISSN 0925-8388. doi : 10.1016/j.jallcom.2008.02.041. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838808002739>.
- [101] Hiroaki Muta, Takanori Kanemitsu, Ken Kurosaki, and Shinsuke Yamanaka. Substitution Effect on Thermoelectric Properties of ZrNiSn Based Half-Heusler Compounds. *Materials Transactions*, 47(6) :1453–1457, 2006. doi : 10.2320/matertrans.47.1453.
- [102] Cui Yu, Tie-Jun Zhu, Kai Xiao, Jun-Jie Shen, Sheng-Hui Yang, and Xin-Bing Zhao. Reduced Grain Size and Improved Thermoelectric Properties of Melt Spun (Hf,Zr)NiSn Half-Heusler Alloys. *Journal of Electronic Materials*, 39(9) :2008–2012, September 2010. ISSN 0361-5235, 1543-186X. doi : 10.1007/s11664-009-1032-8. URL <http://link.springer.com/article/10.1007/s11664-009-1032-8>.
- [103] Takeyuki Sekimoto, Ken Kurosaki, Hiroaki Muta, and Shinsuke Yamanaka. High-Thermoelectric Figure of Merit Realized in p-Type Half-Heusler Compounds : ZrCoSn_xSb_{1-x}. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46(7L) :L673, 2007. URL <http://stacks.iop.org/1347-4065/46/i=7L/a=L673>.

- [104] Cui Yu, Tie-Jun Zhu, Rui-Zhi Shi, Yun Zhang, Xin-Bing Zhao, and Jian He. High-performance half-Heusler thermoelectric materials $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ prepared by levitation melting and spark plasma sintering. *Acta Materialia*, 57(9) :2757–2764, May 2009. ISSN 1359-6454. doi : 10.1016/j.actamat.2009.02.026. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645409001219>.
- [105] Naoki Shutoh and Shinya Sakurada. Thermoelectric properties of the $\text{Ti}_x(\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})_{1-x}\text{NiSn}$ half-Heusler compounds. *Journal of Alloys and Compounds*, 389(1–2) :204–208, March 2005. ISSN 0925-8388. doi : 10.1016/j.jallcom.2004.05.078. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838804009958>.
- [106] F. Casper, T. Graf, S. Chadov, B. Balke, and C. Felser. Half-Heusler compounds : novel materials for energy and spintronic applications. *Semiconductor Science and Technology*, 27(6) :063001, June 2012. ISSN 0268-1242. doi : 10.1088/0268-1242/27/6/063001. URL <http://iopscience.iop.org/0268-1242/27/6/063001>.
- [107] Wenjie Xie, Anke Weidenkaff, Xinfeng Tang, Qingjie Zhang, Joseph Poon, and Terry M. Tritt. Recent Advances in Nanostructured Thermoelectric Half-Heusler Compounds. *Nanomaterials*, 2(4) :379–412, November 2012. doi : 10.3390/nano2040379. URL <http://www.mdpi.com/2079-4991/2/4/379>.
- [108] Jiaqing He, Steven N. Girard, Mercouri G. Kanatzidis, and Vinayak P. Dravid. Microstructure-Lattice Thermal Conductivity Correlation in Nanostructured $\text{PbTe}_{0.7}\text{Sb}_{0.3}$ Thermoelectric Materials. *Advanced Functional Materials*, 20(5) :764–772, March 2010. ISSN 1616-3028. doi : 10.1002/adfm.200901905. URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.200901905/abstract>.
- [109] Wei Liu, Xinfeng Tang, Han Li, Kang Yin, Jeff Sharp, Xiaoyuan Zhou, and Ctirad Uher. Enhanced thermoelectric properties of n-type $\text{Mg}_{2.16}(\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})_{1-y}\text{Sb}_y$ due to nano-sized Sn-rich precipitates and an optimized electron concentration. *Journal of Materials Chemistry*, 22(27) :13653–13661, June 2012. ISSN 1364-5501. doi : 10.1039/C2JM31919E. URL <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/jm/c2jm31919e>.
- [110] Zhen Xiong, Xihong Chen, Xiangyang Huang, Shengqiang Bai, and Lidong Chen. High thermoelectric performance of $\text{Yb}_{0.26}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{yGaSb}$ nanocomposites originating from scattering electrons of low energy. *Acta Materialia*, 58(11) :3995–4002, June 2010. ISSN 1359-6454. doi : 10.1016/j.actamat.2010.03.025. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645410001709>.
- [111] Lili Xi Zhen Xiong. Thermoelectric nanocomposite from the metastable void filling in caged skutterudite. *Journal of Materials Research*, 26(15) :1848 – 1856, 2011. ISSN 2044-5326. doi : 10.1557/jmr.2011.90.
- [112] Julien P. A. Makongo, Dinesh K. Misra, Xiaoyuan Zhou, Aditya Pant, Michael R. Shabetai, Xianli Su, Ctirad Uher, Kevin L. Stokes, and Pierre F. P. Poudeu. Simultaneous Large Enhancements in Thermopower and Electrical Conductivity of Bulk Nanostructured Half-Heusler Alloys. *Journal of the American Chemical Society*, 133(46) :18843–18852, November 2011. ISSN 0002-7863. doi : 10.1021/ja206491j. URL <http://dx.doi.org/10.1021/ja206491j>.
- [113] Julien P. A. Makongo, Dinesh K. Misra, James R. Salvador, Nathan J. Takas, Guoyu Wang, Michael R. Shabetai, Aditya Pant, Pravin Paudel, Ctirad Uher, Kevin L. Stokes, and Pierre F. P. Poudeu. Thermal and electronic charge transport in bulk nanostructured $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.75}\text{NiSn}$ composites with full-Heusler inclusions. *Journal of Solid State Chemistry*, 184(11) :2948–2960, November 2011. ISSN 0022-4596. doi : 10.1016/j.jssc.2011.08.036. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459611004762>.
- [114] Xie Wen-Jie, Tang Xin-Feng, and Zhang Qing-Jie. Fast preparation and thermal transport property of TiCoSb -based half-Heusler compounds. *Chinese Physics*, 16(11) :3549–3552, November 2007. ISSN 1009-1963, 1741-4199. doi : 10.1088/1009-1963/16/11/065. URL <http://stacks.iop.org/1009-1963/16/i=11/a=065?key=crossref.662b8acd035589b49a2fcfeddd0b7fa>.
- [115] S. Bhattacharya, Y. Xia, V. Ponnambalam, S.j. Poon, N. Thadani, and T.m. Tritt. Reductions in the Lattice Thermal Conductivity of Ball-milled and Shock compacted $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ Half-Heusler alloys. In *Symposium G – Thermoelectric Materials 2001–Research and Applications*, volume 691 of *MRS Online*

- Proceedings Library, January 2001. doi : 10.1557/PROC-691-G7.1. URL http://journals.cambridge.org/article_S1946427400630610.
- [116] Han-Hui Xie, Jian-Li Mi, Li-Peng Hu, Nina Lock, Mogens Chirstensen, Chen-Guang Fu, Bo Brummerstedt Iversen, Xin-Bing Zhao, and Tie-Jun Zhu. Interrelation between atomic switching disorder and thermoelectric properties of ZrNiSn half-Heusler compounds. CrystEngComm, 14(13) :4467–4471, June 2012. ISSN 1466-8033. doi : 10.1039/C2CE25119A. URL <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2012/ce/c2ce25119a>.
- [117] Cui Yu, Tiejun Zhu, Kai Xiao, Junjie Shen, and Xinbing Zhao. Microstructure and thermoelectric properties of (Zr,Hf)NiSn-based half-heusler alloys by melt spinning and spark plasma sintering. Functional Materials Letters, 03(04) :227–231, December 2010. ISSN 1793-6047. doi : 10.1142/S1793604710001305. URL <http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S1793604710001305>.
- [118] L. D. Chen, X. Y. Huang, M. Zhou, X. Shi, and W. B. Zhang. The high temperature thermoelectric performances of $Zr_{0.5}Hf_{0.5}Ni_{0.8}Pd_{0.2}Sn_{0.99}Sb_{0.01}$ alloy with nanophase inclusions. Journal of Applied Physics, 99(6) :064305, March 2006. ISSN 0021-8979, 1089-7550. doi : 10.1063/1.2180432. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/99/6/10.1063/1.2180432>.
- [119] Kengo Kishimoto, Masayoshi Tsukamoto, and Tsuyoshi Koyanagi. Temperature dependence of the Seebeck coefficient and the potential barrier scattering of n-type PbTe films prepared on heated glass substrates by rf sputtering. Journal of Applied Physics, 92(9) :5331–5339, November 2002. ISSN 0021-8979, 1089-7550. doi : 10.1063/1.1512964. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/92/9/10.1063/1.1512964>.
- [120] X. Y. Huang, Z. Xu, and L. D. Chen. The thermoelectric performance of ZrNiSn/ZrO₂ composites. Solid State Communications, 130(3–4) :181–185, April 2004. ISSN 0038-1098. doi : 10.1016/j.ssc.2004.02.001. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003810980400095X>.
- [121] N. Scoville, C. Bajgar, J. Rolfe, J. P. Fleurial, and J. Vandersande. Thermal conductivity reduction in SiGe alloys by the addition of nanophase particles. Nanostructured Materials, 5(2) :207–223, February 1995. ISSN 0965-9773. doi : 10.1016/0965-9773(95)00018-6. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0965977395000186>.
- [122] F. Brochin, B. Lenoir, X. Devaux, R. Martin-Lopez, and H. Scherrer. Preparation and transport properties of polycrystalline Bi and Bi–SiO₂ nanocomposites. Journal of Applied Physics, 88(6) :3269–3275, September 2000. ISSN 0021-8979, 1089-7550. doi : 10.1063/1.1289079. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/88/6/10.1063/1.1289079>.
- [123] Xiang Yang Huang, Li Dong Chen, X. Shi, Min Zhou, and Z. Xu. Thermoelectric Performances of ZrNiSn/C₆₀; Composite. Key Engineering Materials, 280-283 :385–388, 2005. ISSN 1662-9795. doi : 10.4028/www.scientific.net/KEM.280-283.385. URL <http://www.scientific.net/KEM.280-283.385>.
- [124] Jason E. Douglas, Christina S. Birkel, Nisha Verma, Victoria M. Miller, Mao-Sheng Miao, Galen D. Stucky, Tresa M. Pollock, and Ram Seshadri. Phase stability and property evolution of biphasic Ti–Ni–Sn alloys for use in thermoelectric applications. Journal of Applied Physics, 115(4) :043720, January 2014. ISSN 0021-8979, 1089-7550. doi : 10.1063/1.4862955. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/115/4/10.1063/1.4862955>.
- [125] Yaw Wang Chai and Yoshisato Kimura. Nanosized precipitates in half-Heusler TiNiSn alloy. Applied Physics Letters, 100(3) :033114, January 2012. ISSN 0003-6951, 1077-3118. doi : 10.1063/1.3679377. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/100/3/10.1063/1.3679377>.
- [126] A. Popescu and L. M. Woods. Enhanced thermoelectricity in composites by electronic structure modifications and nanostructuring. Applied Physics Letters, 97(5) :052102, August 2010. ISSN 0003-6951, 1077-3118. doi : 10.1063/1.3464288. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/97/5/10.1063/1.3464288>.

- [127] Joseph P. Heremans, Vladimir Jovovic, Eric S. Toberer, Ali Saramat, Ken Kurosaki, Anek Charoenphakdee, Shinsuke Yamanaka, and G. Jeffrey Snyder. Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States. *Science*, 321(5888) :554–557, July 2008. ISSN 0036-8075, 1095-9203. doi : 10.1126/science.1159725. URL <http://www.sciencemag.org/content/321/5888/554>.
- [128] Joo-Hyoung Lee, Junqiao Wu, and Jeffrey C. Grossman. Enhancing the Thermoelectric Power Factor with Highly Mismatched Isoelectronic Doping. *Physical Review Letters*, 104(1) :016602, January 2010. doi : 10.1103/PhysRevLett.104.016602. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.104.016602>.
- [129] Xiang Yang Huang, Z. Xu, Li Dong Chen, and Xin Feng Tang. Effect of γ -Al₂O₃ Content on the Thermoelectric Performance of ZrNiSn/ γ -Al₂O₃ Composites. *Key Engineering Materials*, 249 :79–82, 2003. ISSN 1662-9795. doi : 10.4028/www.scientific.net/KEM.249.79. URL <http://www.scientific.net/KEM.249.79>.
- [130] Siham Ouardi, Gerhard H. Fecher, Benjamin Balke, Xenia Kozina, Gregory Stryganyuk, Claudia Felser, Stephan Lowitzer, Diemo Ködderitzsch, Hubert Ebert, and Eiji Ikenaga. Electronic transport properties of electron- and hole-doped semiconducting C1b Heusler compounds : NiTi_{1-x}M_xSn (M=Sc,V). *Physical Review B*, 82(8) :085108, August 2010. doi : 10.1103/PhysRevB.82.085108. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.085108>.
- [131] Jiong Yang, Huanming Li, Ting Wu, Wenqing Zhang, Lidong Chen, and Jihui Yang. Evaluation of Half-Heusler Compounds as Thermoelectric Materials Based on the Calculated Electrical Transport Properties. *Advanced Functional Materials*, 18(19) :2880–2888, 2008. ISSN 1616-3028. doi : 10.1002/adfm.200701369. URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.200701369/abstract>.
- [132] Masatoshi Onoue, Fumiyuki Ishii, and Tamio Oguchi. Electronic and Thermoelectric Properties of the Intermetallic Compounds MNiSn (M=Ti, Zr, and Hf). *Journal of the Physical Society of Japan*, 77(5) : 054706, April 2008. ISSN 0031-9015. doi : 10.1143/JPSJ.77.054706. URL <http://journals.jps.jp/doi/abs/10.1143/JPSJ.77.054706>.
- [133] R. Kuentzler, R. Clad, G. Schmerber, and Y. Dossmann. Gap at the Fermi level and magnetism in RMSn ternary compounds (R = Ti, Zr, Hf and M = Fe, Co, Ni). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 104–107, Part 3 :1976–1978, February 1992. ISSN 0304-8853. doi : 10.1016/0304-8853(92)91629-8. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304885392916298>.
- [134] J Tobola, J Pierre, S Kaprzyk, R. V Skolozdra, and M. A Kouacou. Electronic structure and magnetism in CoNi Heusler compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 159(1–2) :192–200, June 1996. ISSN 0304-8853. doi : 10.1016/0304-8853(95)00620-6. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304885395006206>.
- [135] Jesús Carrete, Natalio Mingo, Shidong Wang, and Stefano Curtarolo. Nanograined Half-Heusler Semiconductors as Advanced Thermoelectrics : An Ab Initio High-Throughput Statistical Study. *Advanced Functional Materials*, 24(47) :7427–7432, December 2014. ISSN 1616-3028. doi : 10.1002/adfm.201401201. URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adfm.201401201/abstract>.
- [136] Catherine Colinet, Philippe Jund, and Jean-Claude Tédénac. NiTiSn a material of technological interest : Ab initio calculations of phase stability and defects. *Intermetallics*, 46 :103–110, March 2014. ISSN 0966-9795. doi : 10.1016/j.intermet.2013.10.016. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0966979513002793>.
- [137] Junichiro Shiomi, Keivan Esfarjani, and Gang Chen. Thermal conductivity of half-Heusler compounds from first-principles calculations. *Physical Review B*, 84(10) :104302, September 2011. doi : 10.1103/PhysRevB.84.104302. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.104302>.
- [138] Gaili Sun, Yuanyuan Li, Xinxin Zhao, Yiming Mi, and Lili Wang. First-Principles Investigation of the Effect of M-Doped (M = Zr, Hf) TiCoSb Half-Heusler Thermoelectric Material. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 03(12) :78–86, 2015. ISSN 2327-6045, 2327-6053. doi : 10.4236/msce.2015.312012. URL <http://www.scirp.org/journal/PaperDownload.aspx?DOI=10.4236/msce.2015.312012>.

- [139] K. Kirievsky, M. Shlimovich, D. Fuks, and Y. Gelbstein. An ab initio study of the thermoelectric enhancement potential in nano-grained TiNiSn. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(37) :20023–20029, August 2014. ISSN 1463-9084. doi : 10.1039/C4CP02868F. URL <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2014/cp/c4cp02868f>.
- [140] Huiyuan Geng, Xianfu Meng, Hao Zhang, and Jian Zhang. Lattice thermal conductivity of nanograined half-Heusler solid solutions. *Applied Physics Letters*, 104(20) :202104, May 2014. ISSN 0003-6951, 1077-3118. doi : 10.1063/1.4879248. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/104/20/10.1063/1.4879248>.
- [141] Joseph Fourier. *Théorie analytique de la chaleur*. Paris, firmin didot edition, 1822.
- [142] G. P. Srivastava. *The Physics of Phonons*. CRC Press, January 1990. ISBN 978-0-85274-153-5.
- [143] J.M. Ziman. *Electrons and Phonons*. Oxford University Press, February 2001. ISBN 978-0-19-850779-6. URL <http://www.oxfordscholarship.com/view/10.1093/acprof:oso/9780198507796.001.0001/acprof-9780198507796>.
- [144] P. a. M. Dirac. The Quantum Theory of the Emission and Absorption of Radiation. *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 114(767) :243–265, March 1927. ISSN 1364-5021, 1471-2946. doi : 10.1098/rspa.1927.0039. URL <http://rspa.royalsocietypublishing.org/content/114/767/243>.
- [145] Fermi Enrico. *Nuclear Physics : A Course Given by Enrico Fermi at the University of Chicago*. University of Chicago Press, Chicago, revised edition edition, August 1974. ISBN 978-0-226-24365-8.
- [146] F. J. Blatt. *Physics Electronic Conduction Solids* - AbeBooks, 1968. URL <http://www.abebooks.com/book-search/title/physics-electronic-conduction-solids/>.
- [147] M Omini and A Sparavigna. An iterative approach to the phonon Boltzmann equation in the theory of thermal conductivity. *Physica B : Condensed Matter*, 212(2) :101–112, July 1995. ISSN 0921-4526. doi : 10.1016/0921-4526(95)00016-3. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0921452695000163>.
- [148] D. A. Broido, M. Malorny, G. Birner, Natalio Mingo, and D. A. Stewart. Intrinsic lattice thermal conductivity of semiconductors from first principles. *Applied Physics Letters*, 91(23) :231922, December 2007. ISSN 0003-6951, 1077-3118. doi : 10.1063/1.2822891. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/91/23/10.1063/1.2822891>.
- [149] G. Deinzer, G. Birner, and D. Strauch. Ab initio calculation of the linewidth of various phonon modes in germanium and silicon. *Physical Review B*, 67(14) :144304, April 2003. doi : 10.1103/PhysRevB.67.144304. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.144304>.
- [150] Giorgia Fugallo, Michele Lazzeri, Lorenzo Paulatto, and Francesco Mauri. Ab initio variational approach for evaluating lattice thermal conductivity. *Physical Review B*, 88(4) :045430, July 2013. doi : 10.1103/PhysRevB.88.045430. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.88.045430>.
- [151] Laurent Chaput. Direct Solution to the Linearized Phonon Boltzmann Equation. *Physical Review Letters*, 110(26) :265506, June 2013. doi : 10.1103/PhysRevLett.110.265506. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.110.265506>.
- [152] Lanhua Wei, P. K. Kuo, R. L. Thomas, T. R. Anthony, and W. F. Banholzer. Thermal conductivity of isotopically modified single crystal diamond. *Physical Review Letters*, 70(24) :3764–3767, June 1993. doi : 10.1103/PhysRevLett.70.3764. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.70.3764>.
- [153] A. V. Inyushkin, A. N. Taldenkov, A. M. Gibin, A. V. Gusev, and H.-J. Pohl. On the isotope effect in thermal conductivity of silicon. *physica status solidi (c)*, 1(11) :2995–2998, November 2004. ISSN 1610-1642. doi : 10.1002/pssc.200405341. URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pssc.200405341/abstract>.

- [154] J. J. Martin. Thermal conductivity of Mg_2Si , Mg_2Ge and Mg_2Sn . Journal of Physics and Chemistry of Solids, 33(5) :1139–1148, 1972. ISSN 0022-3697. doi : 10.1016/S0022-3697(72)80273-7. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369772802737>.
- [155] Masayasu Akasaka, Tsutomu Iida, Takashi Nemoto, Junichi Soga, Junichi Sato, Kenichiro Makino, Masataka Fukano, and Yoshifumi Takanashi. Non-wetting crystal growth of Mg_2Si by vertical Bridgman method and thermoelectric characteristics. Journal of Crystal Growth, 304(1) :196–201, June 2007. ISSN 0022-0248. doi : 10.1016/j.jcrysgro.2006.10.270. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024807002199>.
- [156] Shin-ichiro Tamura. Isotope scattering of dispersive phonons in Ge. Physical Review B, 27(2) :858–866, January 1983. doi : 10.1103/PhysRevB.27.858. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.27.858>.
- [157] G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. Physical Review B, 47(1) :558–561, January 1993. doi : 10.1103/PhysRevB.47.558. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.47.558>.
- [158] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. Computational Materials Science, 6(1) :15–50, July 1996. ISSN 0927-0256. doi : 10.1016/0927-0256(96)00008-0. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025696000080>.
- [159] G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. Physical Review B, 49(20) :14251–14269, May 1994. doi : 10.1103/PhysRevB.49.14251. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.49.14251>.
- [160] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. Physical Review B, 59(3) :1758–1775, January 1999. doi : 10.1103/PhysRevB.59.1758. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.1758>.
- [161] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. Physical Review B, 54(16) :11169–11186, October 1996. doi : 10.1103/PhysRevB.54.11169. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
- [162] J. Hafner. Materials simulations using VASP—a quantum perspective to materials science. Computer Physics Communications, 177(1–2) :6–13, July 2007. ISSN 0010-4655. doi : 10.1016/j.cpc.2007.02.045. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001046550700080X>.
- [163] Jürgen Hafner. Ab-initio simulations of materials using VASP : Density-functional theory and beyond. Journal of Computational Chemistry, 29(13) :2044–2078, October 2008. ISSN 1096-987X. doi : 10.1002/jcc.21057. URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jcc.21057/abstract>.
- [164] M. Born and R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. Annalen der Physik, 389(20) :457–484, January 1927. ISSN 1521-3889. doi : 10.1002/andp.19273892002. URL <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/andp.19273892002/abstract>.
- [165] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. Physical Review, 136(3B) :B864–B871, November 1964. doi : 10.1103/PhysRev.136.B864. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [166] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Physical Review, 140(4A) :A1133–A1138, November 1965. doi : 10.1103/PhysRev.140.A1133. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [167] D. M. Ceperley and B. J. Alder. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. Physical Review Letters, 45(7) :566–569, August 1980. doi : 10.1103/PhysRevLett.45.566. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.566>.

- [168] P. a. M. Dirac. Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 26(03) :376–385, July 1930. ISSN 1469-8064. doi : 10.1017/S0305004100016108. URL http://journals.cambridge.org/article_S0305004100016108.
- [169] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations : a critical analysis. Canadian Journal of Physics, 58(8) :1200–1211, August 1980. ISSN 0008-4204, 1208-6045. doi : 10.1139/p80-159. URL <http://www.nrcresearchpress.com/doi/abs/10.1139/p80-159>.
- [170] John P. Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. Physical Review B, 45 :13244–13249, June 1992. ISSN 0163-1829. doi : 10.1103/PhysRevB.45.13244. URL <http://adsabs.harvard.edu/abs/1992PhRvB..4513244P>.
- [171] J. P. Perdew and Alex Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. Physical Review B, 23(10) :5048–5079, May 1981. doi : 10.1103/PhysRevB.23.5048. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.23.5048>.
- [172] John P. Perdew, Kieron Burke, and Yue Wang. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. Physical Review B, 54(23) :16533–16539, December 1996. doi : 10.1103/PhysRevB.54.16533. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.16533>.
- [173] John P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, Koblara A. Jackson, Mark R. Pederson, D. J. Singh, and Carlos Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces : Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. Physical Review B, 46(11) :6671–6687, September 1992. doi : 10.1103/PhysRevB.46.6671. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.6671>.
- [174] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. Physical Review A, 38(6) :3098–3100, September 1988. doi : 10.1103/PhysRevA.38.3098. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevA.38.3098>.
- [175] David C. Langreth and M. J. Mehl. Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties. Physical Review B, 28(4) :1809–1834, August 1983. doi : 10.1103/PhysRevB.28.1809. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.28.1809>.
- [176] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. Physical Review Letters, 77(18) :3865–3868, October 1996. doi : 10.1103/PhysRevLett.77.3865. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [177] Fabio Favot and Andrea Dal Corso. Phonon dispersions : Performance of the generalized gradient approximation. Physical Review B, 60(16) :11427–11431, October 1999. doi : 10.1103/PhysRevB.60.11427. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.60.11427>.
- [178] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. Physical Review B, 50(24) :17953–17979, December 1994. doi : 10.1103/PhysRevB.50.17953. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.50.17953>.
- [179] Peter E. Blöchl, Clemens J. Först, and Johannes Schimpl. Projector augmented wave method :ab initio molecular dynamics with full wave functions. Bulletin of Materials Science, 26(1) :33–41, January 2003. ISSN 0250-4707, 0973-7669. doi : 10.1007/BF02712785. URL <http://link.springer.com/article/10.1007/BF02712785>.
- [180] Peter E. Blöchl, Johannes Kästner, and Clemens J. Först. Electronic Structure Methods : Augmented Waves, Pseudopotentials and The Projector Augmented Wave Method. In Sidney Yip, editor, Handbook of Materials Modeling, pages 93–119. Springer Netherlands, 2005. ISBN 978-1-4020-3287-5 978-1-4020-3286-8. URL http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4020-3286-8_7. DOI : 10.1007/978-1-4020-3286-8_7.
- [181] K. Parlinski, Z. Q. Li, and Y. Kawazoe. First-Principles Determination of the Soft Mode in Cubic ZrO₂. Physical Review Letters, 78(21) :4063–4066, May 1997. doi : 10.1103/PhysRevLett.78.4063. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.78.4063>.

- [182] Laurent Chaput, Atsushi Togo, Isao Tanaka, and Gilles Hug. Phonon-phonon interactions in transition metals. *Physical Review B*, 84(9) :094302, September 2011. doi : 10.1103/PhysRevB.84.094302. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.094302>.
- [183] Atsushi Togo and Isao Tanaka. First principles phonon calculations in materials science. *Scripta Materialia*, 108 :1–5, November 2015. ISSN 1359-6462. doi : 10.1016/j.scriptamat.2015.07.021. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646215003127>.
- [184] Atsushi Togo. Phonopy, 2015. URL <http://phonopy.sourceforge.net/>.
- [185] Atsushi Togo, Fumiyasu Oba, and Isao Tanaka. First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl₂-type SiO₂ at high pressures. *Physical Review B*, 78(13) :134106, October 2008. doi : 10.1103/PhysRevB.78.134106. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.134106>.
- [186] Atsushi Togo, Laurent Chaput, and Isao Tanaka. Distributions of phonon lifetimes in Brillouin zones. *Physical Review B*, 91(9) :094306, March 2015. doi : 10.1103/PhysRevB.91.094306. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.094306>.
- [187] Jurgen Nuss and Martin Jansen. Zur Abgrenzung der PbFCl- und Cu₂Sb-Strukturfamilien : Neubestimmung und Verfeinerung der Kristallstrukturen von CuMgSb, Cu₂Sb und CuMgAs. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 628(5) :1152–1157, 2002. ISSN 1521-3749. doi : 10.1002/1521-3749(200206)628:5<1152::AID-ZAAC1152>3.0.CO;2-1. URL [http://dx.doi.org/10.1002/1521-3749\(200206\)628:5<1152::AID-ZAAC1152>3.0.CO;2-1](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3749(200206)628:5<1152::AID-ZAAC1152>3.0.CO;2-1).
- [188] Calvert L.D. Villars P. Pearson's Handbook Crystallographic Data Intermetallic Phases - AbeBooks, 1985. URL <http://www.abebooks.com/book-search/title/pearson's-handbook-crystallographic-data-intermetallic-phases/>.
- [189] J. Pierre, R. V. Skolozdra, Yu. K. Gorelenko, and M. Kouacou. From nonmagnetic semiconductor to itinerant ferromagnet in the TiNiSn-TiCoSn series. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 134(1) :95–105, May 1994. ISSN 0304-8853. doi : 10.1016/0304-8853(94)90078-7. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0304885394900787>.
- [190] V. A. Romaka, P. Rogl, V. V. Romaka, E. K. Hlil, Yu V. Stadnyk, and S. M. Budgerak. Features of a priori heavy doping of the n-TiNiSn intermetallic semiconductor. *Semiconductors*, 45(7) :850–856, July 2011. ISSN 1063-7826, 1090-6479. doi : 10.1134/S1063782611070190. URL <http://link.springer.com/article/10.1134/S1063782611070190>.
- [191] Christina S. Birkel, Wolfgang G. Zeier, Jason E. Douglas, Bethany R. Lettiere, Carolyn E. Mills, Gareth Seward, Alexander Birkel, Matthew L. Snedaker, Yichi Zhang, G. Jeffrey Snyder, Tresa M. Pollock, Ram Seshadri, and Galen D. Stucky. Rapid Microwave Preparation of Thermoelectric TiNiSn and TiCoSb Half-Heusler Compounds. *Chemistry of Materials*, 24(13) :2558–2565, July 2012. ISSN 0897-4756. doi : 10.1021/cm3011343. URL <http://dx.doi.org/10.1021/cm3011343>.
- [192] P. Larson, S. D. Mahanti, and M. G. Kanatzidis. Structural stability of Ni-containing half-Heusler compounds. *Physical Review B*, 62(19) :12754–12762, November 2000. doi : 10.1103/PhysRevB.62.12754. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.12754>.
- [193] L. L. Wang, L. Miao, Z. Y. Wang, W. Wei, R. Xiong, H. J. Liu, J. Shi, and X. F. Tang. Thermoelectric performance of half-Heusler compounds TiNiSn and TiCoSb. *Journal of Applied Physics*, 105(1) :013709, January 2009. ISSN 0021-8979, 1089-7550. doi : 10.1063/1.3056384. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/105/1/10.1063/1.3056384>.
- [194] Hirofumi Hazama, Ryoji Asahi, Masato Matsubara, and Tsunehiro Takeuchi. Study of Electronic Structure and Defect Formation in Ti_{1-x}Ni_{1+x}Sn Half-Heusler Alloys. *Journal of Electronic Materials*, 39(9) : 1549–1553, June 2010. ISSN 0361-5235, 1543-186X. doi : 10.1007/s11664-010-1283-4. URL <http://link.springer.com/article/10.1007/s11664-010-1283-4>.

- [195] Zhiyong Zhu, Yingchun Cheng, and Udo Schwingenschlögl. Vacancy induced half-metallicity in half-Heusler semiconductors. *Physical Review B*, 84(11) :113201, September 2011. doi : 10.1103/PhysRevB.84.113201. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.113201>.
- [196] M. Hichour, D. Rached, R. Khenata, M. Rabah, M. Merabet, Ali H. Reshak, S. Bin Omran, and R. Ahmed. Theoretical investigations of NiTiSn and CoVSn compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 73(8) :975–981, August 2012. ISSN 0022-3697. doi : 10.1016/j.jpcs.2012.03.014. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002236971200131X>.
- [197] M. Ameri, A. Touia, R. Khenata, Y. Al-Douri, and H. Baltache. Structural and optoelectronic properties of NiTiX and CoVX (X = Sb and Sn) half-Heusler compounds : An ab initio study. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 124(7) :570–574, April 2013. ISSN 0030-4026. doi : 10.1016/j.ijleo.2011.12.052. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0030402612000629>.
- [198] S. Ogut and K. M. Rabe. Band gap and stability in the ternary intermetallic compounds NiSnM, M=(Ti,Zr,Hf) : A first-principles study. *arXiv :mtrl-th/9411001*, October 1994. URL <http://arxiv.org/abs/mtrl-th/9411001>. arXiv : mtrl-th/9411001.
- [199] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]. *Physical Review Letters*, 78(7) :1396–1396, February 1997. doi : 10.1103/PhysRevLett.78.1396. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.78.1396>.
- [200] Serdar Ögüt and Karin M. Rabe. Band gap and stability in the ternary intermetallic compounds NiSnM, M=(Ti,Zr,Hf) : A first-principles study. *Physical Review B*, 51(16) :10443–10453, April 1995. doi : 10.1103/PhysRevB.51.10443. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.51.10443>.
- [201] Xavier Gonze and Changyol Lee. Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory. *Physical Review B*, 55(16) :10355–10368, April 1997. doi : 10.1103/PhysRevB.55.10355. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.55.10355>.
- [202] Paolo Giannozzi, Stefano de Gironcoli, Pasquale Pavone, and Stefano Baroni. Ab initio calculation of phonon dispersions in semiconductors. *Physical Review B*, 43(9) :7231–7242, March 1991. doi : 10.1103/PhysRevB.43.7231. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.43.7231>.
- [203] Robert M. Pick, Morrel H. Cohen, and Richard M. Martin. Microscopic Theory of Force Constants in the Adiabatic Approximation. *Physical Review B*, 1(2) :910–920, January 1970. doi : 10.1103/PhysRevB.1.910. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.1.910>.
- [204] Y. Wang, J. J. Wang, W. Y. Wang, Z. G. Mei, S. L. Shang, L. Q. Chen, and Z. K. Liu. A mixed-space approach to first-principles calculations of phonon frequencies for polar materials. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 22(20) :202201, 2010. ISSN 0953-8984. doi : 10.1088/0953-8984/22/20/202201. URL <http://stacks.iop.org/0953-8984/22/i=20/a=202201>.
- [205] N. Mestres, J. M. Calleja, F. G. Aliev, and A. I. Belogorokhov. Electron localization in the disordered conductors TiNiSn and HfNiSn observed by Raman and infrared spectroscopies. *Solid State Communications*, 91(10) :779–784, September 1994. ISSN 0038-1098. doi : 10.1016/0038-1098(94)90647-5. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109894906475>.
- [206] Z. V. Popović, G. Kliche, R. Liu, and F. G. Aliev. Vibrational properties of MeNiSn (Me = Ti, Zr, Hf). *Solid State Communications*, 74(8) :829–832, May 1990. ISSN 0038-1098. doi : 10.1016/0038-1098(90)90944-7. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109890909447>.
- [207] P. Hermet, K. Niedziolka, and P. Jund. A first-principles investigation of the thermodynamic and mechanical properties of Ni–Ti–Sn Heusler and half-Heusler materials. *RSC Advances*, 3(44) :22176–22184, October 2013. ISSN 2046-2069. doi : 10.1039/C3RA43990A. URL <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/ra/c3ra43990a>.

- [208] Daehyun Wee, Boris Kozinsky, Barbara Pavan, and Marco Fornari. Quasiharmonic Vibrational Properties of TiNiSn from Ab Initio Phonons. *Journal of Electronic Materials*, 41(6) :977–983, December 2011. ISSN 0361-5235, 1543-186X. doi : 10.1007/s11664-011-1833-4. URL <http://link.springer.com/article/10.1007/s11664-011-1833-4>.
- [209] P. Hermet, R. M. Ayrat, E. Theron, P. G. Yot, F. Salles, M. Tillard, and P. Jund. Thermal Expansion of Ni–Ti–Sn Heusler and Half-Heusler Materials from First-Principles Calculations and Experiments. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(39) :22405–22411, October 2014. ISSN 1932-7447, 1932-7455. doi : 10.1021/jp502112f. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp502112f>.
- [210] Do-young Jung, Ken Kurosaki, Chang-eun Kim, Hiroaki Muta, and Shinsuke Yamanaka. Thermal expansion and melting temperature of the half-Heusler compounds : MNiSn ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$). *Journal of Alloys and Compounds*, 489(2) :328–331, January 2010. ISSN 0925-8388. doi : 10.1016/j.jallcom.2009.09.139. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838809019033>.
- [211] M. G. Holland. Analysis of Lattice Thermal Conductivity. *Physical Review*, 132(6) :2461–2471, December 1963. doi : 10.1103/PhysRev.132.2461. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.132.2461>.
- [212] M. G. Holland. Phonon Scattering in Semiconductors From Thermal Conductivity Studies. *Physical Review*, 134(2A) :A471–A480, April 1964. doi : 10.1103/PhysRev.134.A471. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.134.A471>.
- [213] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12) :5188–5192, June 1976. doi : 10.1103/PhysRevB.13.5188. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [214] L. Vegard. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Zeitschrift für Physik*, 5 (1) :17–26, 1921.
- [215] John R. Taylor. *Scattering Theory : The Quantum Theory of Nonrelativistic Collisions*. Courier Corporation, May 2012. ISBN 978-0-486-14207-4.
- [216] Miles V. Klein. Phonon Scattering by Lattice Defects. II. *Physical Review*, 141(2) :716–723, January 1966. doi : 10.1103/PhysRev.141.716. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.141.716>.
- [217] Eleftherios N. Economou. Time-Independent Green’s Functions. In *Green’s Functions in Quantum Physics*, number 7 in Springer Series in Solid-State Sciences, chapter 1, pages 3–19. Springer Berlin Heidelberg, 2006. ISBN 978-3-540-28838-1 978-3-540-28841-1. URL http://link.springer.com/chapter/10.1007/3-540-28841-4_1. DOI : 10.1007/3-540-28841-4_1.
- [218] Eleftherios N. Economou. Single Impurity Scattering. In *Green’s Functions in Quantum Physics*, number 7 in Springer Series in Solid-State Sciences, chapter 6, pages 111–140. Springer Berlin Heidelberg, 2006. ISBN 978-3-540-28838-1 978-3-540-28841-1. URL http://link.springer.com/chapter/10.1007/3-540-28841-4_6. DOI : 10.1007/3-540-28841-4_6.
- [219] Eleftherios N. Economou. Green’s Functions and Perturbation Theory. In *Green’s Functions in Quantum Physics*, number 7 in Springer Series in Solid-State Sciences, chapter 4, pages 55–75. Springer Berlin Heidelberg, 2006. ISBN 978-3-540-28838-1 978-3-540-28841-1. URL http://link.springer.com/chapter/10.1007/3-540-28841-4_4. DOI : 10.1007/3-540-28841-4_4.
- [220] Miles V. Klein. Some Properties of Phonon Thermal-Conductivity Resonances. *Physical Review*, 186 (3) :839–851, October 1969. doi : 10.1103/PhysRev.186.839. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.186.839>.
- [221] Ling Ti Kong. Phonon dispersion measured directly from molecular dynamics simulations. *Computer Physics Communications*, 182(10) :2201–2207, October 2011. ISSN 0010-4655. doi : 10.1016/j.cpc.2011.04.019. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465511001500>.

Modélisation du transport thermique dans des matériaux thermoélectriques

Les nouveaux outils de synthèse, de traitement et de caractérisation des matériaux ont donné lieu à de nouvelles découvertes dans le domaine de la thermoélectricité. S'inscrivant parfaitement dans la recherche effrénée de nouvelles sources d'énergie respectueuses de l'environnement, ceci a suscité un intérêt grandissant au sein de la communauté scientifique. La figure 1 démontre cet intérêt croissant, qui est maintenant exponentiel. La thermoélectricité est une propriété intrinsèque aux matériaux qui leur confère la possibilité de convertir de l'énergie thermique en énergie électrique. A l'échelle mondiale, les pertes thermiques liées aux productions d'énergie et imposées par la limite du rendement Carnot sont immenses. La transformation, même d'une petite partie, de ces gisements d'énergie dégradée justifient la recherche de nouveaux matériaux prometteurs et leur utilisation. Conjointement, les techniques de modélisation des matériaux, de plus en plus fines, peuvent permettre d'explorer et de comprendre ces nouveaux matériaux.

Une partie de la communauté scientifique travaille sur les matériaux thermoélectriques dans le but de les optimiser. Leurs rendements de conversion de la chaleur en électricité étant encore relativement faible, diverses méthodes sont mises en œuvre pour les améliorer. Cependant, ces méthodes, encore expérimentales, sont très difficiles à mettre en œuvre de par leur complexité.

Mots-clés : MODELISATION ; TRANSPORT THERMIQUE ; HALF-HEUSLER ; PHONON ; CONDUCTIVITE THERMIQUE ; BOLTZMANN

Thermal transport modeling of thermoelectric materials

Thermoelectric materials provide a way to convert thermal energy into electrical energy. Nonetheless, their low efficiency is the main obstacle for global scale applications. Experimentally, specific treatments can lead to great improvement in the efficiency, mainly by lowering the thermal conductivity. This thesis is aimed at calculating from first principles, the thermal transport properties in perfect and doped half-Heusler thermoelectric materials. We begin with a theoretical analysis of the harmonic and anharmonic properties of phonons for perfect phases.

The density functional theory is used to deduce the phonons lifetime from phonon-phonon interactions. The lifetimes are integrated into the Boltzmann transport equation for the phonon density, which solution allows us to compute fully ab initio the lattice thermal conductivity. The purpose of point defects is to scatter the phonons and thus reduce thermal conductivity. We developed two methods to account for the defects on thermal transport. The first one, based on a mean field approach, is suitable for the high concentration regimes. The second one in the framework of Green functions theory is used for dilute regimes. Both methods consistently show that the main reduction of thermal conductivity is already obtained within around 10 % of solute elements in NiTiSn, NiZrSn and NiHfSn.

Keywords : MODELING ; THERMAL TRANSPORT ; HALF-HEUSLER ; PHONON ; THERMAL CONDUCTIVITY ; BOLTZMANN