

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID - TLEMCEM
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



*LABORATOIRE D'ETUDE ET PREDICTION DES MATERIAUX
UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES*

UNITE DE RECHERCHE MATERIAUX ET ENERGIES RENOUVELABLES

THESE DE DOCTORAT

EN

PHYSIQUE DE LA MATIERE CONDENSEE ET DES SEMI-CONDUCTEURS

Présentée par :

M^{lle} MEZIANE Souheyr

Thème

**Etude ab-initio des chalcogénures de métaux de transition $IVBX_2$ ou VBX_2
(X = S, Se ou Te)**

Soutenue le : 26/06 / 2014 devant la commission d'examen :

Nom et prénom	Grade	Etablissement d'appartenance
Président du jury MERAD Ghouti	Professeur	Université de Tlemcen
Directrice de thèse FARAOUN Houda-Imane	Professeur	Université de Tlemcen
Examineurs AOOURAG Hafid	Professeur	Université de Tlemcen
ESLING Claude	Professeur	Université de Metz - France
BENZAIR Abdenour	Professeur	Université de Sidi bel Abbes
LASRI Boumediène	Professeur	Université de Saida

Année universitaire 2013/2014

Remerciements

Cette thèse est l'aboutissement de quatre années de travail à la division d'Etude et Prédiction des Matériaux (DEPM) au sein de l'Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables (URMER) à l'université de Tlemcen, mais je n'aurais jamais pu arriver à ce résultat sans la collaboration des jeunes chercheurs, techniciens et personnels administratifs. Je les en remercie chaleureusement.

Je remercie aussi très chaleureusement, le professeur Houda Imane Faraoun, ma directrice de thèse, pour m'avoir proposée une telle thématique d'étude fructueuse et enrichissante, pour nos nombreuses discussions scientifiques, ou non, pour m'avoir initiée à la vie de chercheuse et enfin pour son soutien en toutes circonstances au cours de ces quatre années de préparation de thèse et durant tout mon cursus de post-graduation.

Je remercie infiniment le professeur Claude Esling, d'avoir accepté d'examiner ma thèse, pour nos discussions scientifiques, pour ces encouragements, de m'avoir reçu au laboratoire LEM3 à l'université de Metz pour effectuer mon stage, et aussi pour ces conseils avisés qui m'ont fait gagner un temps précieux.

Je tiens à remercier chaleureusement le professeur Merad Ghouti pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury, d'avoir accepté de lire et critiquer ma thèse.

Je tiens à remercier tout aussi chaleureusement le professeur Hafid Aourag pour m'avoir fait l'honneur d'être parmi les membres de jury, pour m'avoir initiée au domaine de la science des matériaux et pour m'avoir donné cet engouement pour la recherche dans cette spécialité.

Je remercie vivement le docteur Lasri Boumediène d'avoir accepté d'examiner ma thèse, pour nos discussions scientifiques et ses conseils judicieux.

J'adresse également mes remerciements au professeur Abdnour Benzair d'avoir tout aussi accepté de lire et critiquer ma thèse.

Enfin, mes plus chers remerciements sont dédiés à mes parents pour leurs encouragements, leur soutien, leurs conseils et surtout de m'avoir épaulée durant toutes ces longues années d'études.

A mes parents
A mes deux sœurs et mon frère
A tous ceux qui me sont chers

« Dans la nature, tout a toujours une raison. Si tu comprends cette raison, tu n'as plus besoin de l'expérience »

Léonard De Vinci

« On se lasse de tout excepter d'apprendre »

Virgile

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I : Les batteries au lithium	6
De l'utilisation à la compréhension des phénomènes mis en jeu	
I.1. Principe de fonctionnement.....	6
I.2. Les technologies successives des batteries au lithium.....	7
I.2. 1. Les batteries lithium – métal.....	8
I.2. 2. Les batteries lithium – ion.....	10
I.2. 3. Les batteries lithium – ion polymère.....	11
I.2. 4. Les microbatteries au lithium.....	12
I.3. Grandeurs caractéristiques d'une batterie.....	12
I.4. Le disulfure de tantale TaS ₂ et le diséléniure de tantale TaSe ₂ comme matériaux d'électrodes négatives.....	14
I.5. Domaines d'applications des batteries.....	15
I.5. 1. Electronique.....	15
I.5. 2. Véhicules propres.....	15
I.5. 3. Une alternative au lithium – ion : la pile à combustible.....	16
I.6. Les effets thermoélectriques.....	17
I.6. 1. L'effet Seebeck.....	18
I.6. 2. L'effet Peltier.....	18
I.7. Figure de mérite.....	19
I.8. Application de la thermoélectricité.....	22
I.9. Conclusion.....	23
I.10. Références.....	24
Chapitre II : Les dichalcogénures de métaux de transition	25
II.1. Présentation des dichalcogénures de métaux de transition.....	26
II.1.1. Description structurale des disulfures MS ₂ et des diséléniures MSe ₂ de métaux de transition.....	26
II.1.2. Principaux types structuraux des MX ₂ purs.....	27
II.1. 3. Synthèse des MX ₂ purs.....	28
II.1. 4. Paramètres structuraux des MX ₂ purs.....	30
II.2. 2. Les composés d'intercalation (ou d'insertion).....	30
II.2. 1. Etat de l'art et synthèse des A _x MX ₂	30
II.2. 2. Principaux types structuraux des A _x MX ₂	32
II.2. 3. Propriétés électroniques des A _x MX ₂	34
II.2. 4. Domaines d'application des A _x MX ₂	34
II.3. Propriétés de transport électronique dans les A _x MX ₂	35
II.3. 1. Notions fondamentales.....	35
II.3. 2. Dopage.....	35
II.3. 3. Les porteurs de charges.....	36
II.3. 4. Les effets de défauts sur les propriétés physiques.....	36
II.3. 5. Propriétés de transport des A _x TiX ₂ et A _x TaS ₂	37
II.3. 5. 1. Propriétés de transport dans les composés d'intercalation au lithium Li _x TiS ₂ et Li _x TaS ₂	37
II.3. 5. 2. Propriétés de transport dans les composés d'intercalation au sodium Na _x TiS ₂ et Na _x TaS ₂	38
II.4. Propriétés électroniques des dichalcogénures à basse température : CDW et supraconductivité.....	38
II.4. 1. Introduction.....	38
II.4. 2. Les ondes de densité de charge CDW.....	39

II.4. 3. Les transitions de phases à basse température.....	41
II.4. 3. 1. Interaction électron – phonon.....	41
II.4. 3. 1. 1. Instabilités de Peierls et CDW.....	41
II.4. 3. 1. 2. Mécanisme de Peierls – Fröhlich.....	41
II.4. 3. 1. 3. Distorsion de Jahn – Teller.....	43
II.4. 3. 2. Corrélations électron – électron.....	45
II.4. 3. 2. 1. La transition de Mott- Hubbard.....	45
II.4. 3. 2. 2. Le modèle d’Hubbard.....	46
II.4. 4. Supraconductivité.....	48
II.5. Conclusion.....	51
II.6. Références.....	52
Chapitre III : Méthodes de calculs ab – initio.....	56
III.1. Equation de Schrödinger des états stationnaires.....	57
III.2. Approximation de Born – Oppenheimer.....	58
III.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	59
III.3. 1. Théorème de Hohenberg et Kohn.....	59
III.3. 2. Méthode de Kohn et Sham.....	60
III.3. 3. Fonctionnelle d’échange – corrélation $V_{xc}(r)$	61
III.3. 4. Approximation de la densité locale LDA.....	62
III.3. 5. Approximation du gradient généralisé GGA.....	64
III.3. 6. Approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation de spin.....	64
III.3. 7. Approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec correction d’Hubbard (LDA+U et GGA+U).....	65
III.3. 8. Application de la DFT au cas des solides cristallins (Résolution des équations de Kohn et Sham).....	66
III.4. Choix de la méthode, de la base des fonctions d’ondes et de la forme du potentiel.....	69
III.4. 1. Caractéristiques générales de la méthode FP-LAPW.....	70
III.4. 2. Caractéristiques de pseudo-potentiels.....	72
III.4. 2. 1. Les Pseudo-Potentiels Ultra-Soft/ Ultra doux (US-PP).....	72
III.5. Modélisation des matériaux thermoélectriques.....	74
III.5. 1. Fondement de la théorie semi-classique de transport.....	74
III.5. 2. Les coefficients de transport.....	76
III.6. Conclusion.....	78
III.7. Références.....	79
Chapitre IV : Etude ab –initio des propriétés structurales et électroniques des dichalcogénures de métaux de transition MX_2 de structure CdI_2.....	81
IV.1. Propriétés structurales des dichalcogénures de type 1T-(CdI_2).....	81
IV.2. Détails de calcul.....	83
IV.3. Optimisation des propriétés structurales des 1T- MX_2	83
IV.3. 1. Propriétés structurales et électroniques des TiX_2	84
IV.3. 1. 1. Synthèse du TiS_2 massif.....	84
IV.3. 1. 2. Structure cristallographique des TiX_2	85
IV.3. 1. 3. Structures électroniques des TiX_2	87
IV.3. 2. Propriétés structurales et électroniques des ZrX_2	90
IV.3. 3. Propriétés structurales et électroniques des VX_2	95
IV.3.4. Propriétés structurales et électroniques des 1T- TaX_2	97
IV.4. Conclusion.....	101
IV.5. Références.....	102

Chapitre V : Effets du lithium et sodium sur les propriétés structurales, électroniques, topologiques et thermoélectriques des dichalcogénures de métaux de transition MX_2 (X =S, Se) par calculs <i>ab – initio</i>.....	105
V.1. Détails de calcul.....	106
V.2. Paramètres structuraux et propriétés électroniques des TaX_2 purs.....	107
V.2. 2. Instabilité structurale des TaX_2	110
V.2. 3. Propriétés électroniques.....	110
V.3. Propriétés structurales et électroniques des composés d'intercalation LiTaX_2	113
V.3. 1. Propriétés structurales.....	113
V.3. 2. Propriétés électroniques.....	114
V.4. Propriétés structurales et électroniques des composés d'intercalation NaTaX_2	116
V.4. 1. Propriétés structurales.....	116
V.4. 2. Propriété électroniques.....	118
V.5. Analyse topologique des propriétés de liaisons.....	120
V.6. Propriétés de transport thermoélectrique.....	122
V.6. 1. Coefficient de Seebeck.....	122
V.6. 2. Résistivité.....	124
V.6. 3. Conductivité électrique.....	125
V.6. 4. Conductivité thermique.....	126
V.6. 5. Figure de mérite.....	127
V. 7. Conclusion.....	129
V.8. Références.....	131
Chapitre VI : Propriétés thermoélectriques des TaX_2 (X =S, Se) purs à basse température	135
VI.1. Détails de calcul.....	136
VI.2. Résultats et interprétation.....	137
VI.2. 1. Chaleur spécifique.....	137
VI.2. 2. Coefficient de Hall.....	139
VI.2. 3. Susceptibilité magnétique de Pauli et supraconductivité.....	140
VI.2. 4. Mobilité de Hall.....	141
VI.2. 5. Concentration des porteurs de charges.....	142
VI.2. 6. Coefficient de Seebeck.....	143
VI.2. 7. Résistivité électrique.....	145
VI.2. 7. 1. Une transition onde de densité de charge du premier ordre.....	146
VI.2. 7. 2. CDW et résistivité à haute température.....	146
VI.2. 8. Conductivité électrique.....	147
VI.2. 9. Conductivité thermique.....	148
VI.2. 10. Figure de mérite.....	149
VI.3. Conclusion.....	150
VI.4. Références.....	152
Conclusion générale et perspectives.....	155
Annexe 1 : Les concepts d'analyse topologique.....	159
Annexe 2 : Guide d'utilisation du logiciel BoltzTrap.....	166

Introduction générale

A l'heure actuelle, les préoccupations environnementales ont pris une place prépondérante dans les débats politiques nationaux et internationaux. Les problèmes environnementaux provoquent, ainsi, l'inquiétude de l'opinion publique. Ils s'inscrivent désormais dans les choix politiques et économiques. Autant conscients de leur responsabilité dans les problèmes de pollution, les différents acteurs industriels et politiques tentent depuis des années de concilier production de masse et écologie. Cela dit, la prise en compte de l'environnement relève plus d'une nécessité qu'un devoir moral, car la survie de l'homme en dépend. Cette prise en compte doit s'inscrire, cependant, dans un cadre de développement durable qui satisfait des besoins présents sans craindre les générations du futur à satisfaire les leurs.

La lutte contre le changement climatique est placée au premier rang des priorités. Dans cette perspective, est confirmé l'engagement pris par plusieurs pays de limiter les émissions de gaz à effet de serre. Les mesures mondiales portent en premier lieu sur la baisse de la consommation d'énergie des bâtiments et la réduction de l'émission du CO₂ dans le secteur des transports. Ces mesures sont conçues selon une approche conjointe de protection de la qualité de l'air et d'atténuation du changement climatique. La maîtrise de la demande d'énergie constitue la solution durable au problème des coûts croissants des énergies, particulièrement les énergies fossiles.

En effet, l'émission de polluants résulte d'une multitude d'activités (industrie, transports, ...) qui modifient la composition de l'atmosphère et dégradent la qualité de l'air. Le contrôle des émissions de polluants gazeux dans l'atmosphère est devenu un enjeu majeur pour la protection de la santé des personnes et de l'environnement. Pour prévenir ces risques, les réglementations ont défini des seuils limites de rejets pour certaines substances polluantes et impose des contrôles périodiques dont les fréquences dépendent du type d'activité.

Dans le domaine des transports, l'hybridation des motorisations thermiques des véhicules offrent une solution provisoire avant l'évènement des motorisations tous électriques. L'électrification des organes de sécurité et de confort contribuent également à la réduction de la consommation de carburant et donc l'émission de CO₂.

Dans toutes ces configurations, le bon fonctionnement des systèmes est lié à la disponibilité du réseau de bord et par conséquent de la batterie. Le pack batterie des véhicules hybrides représente l'un des principaux surcoûts de leurs motorisations. Ni le constructeur, ni le consommateur, ne désirent assumer le coût financier de remplacement de ces batteries au

cours de la vie du véhicule. La batterie est donc le facteur limitant le développement de ce genre de véhicule.

Le défi à relever pour tout constructeur automobile qui désire un véhicule propre, repose donc non seulement sur une optimisation de sa chaîne de motorisation, tant du point de vue du coût et de l'autonomie, mais également sur une mise en adéquation de l'accumulateur avec la durée de vie du véhicule. Par conséquent, tout changement dans ce domaine ne peut être motivé que par des gains notables de productivité ou par une nécessité de rupture technologique visant à se passer des hydrocarbures à long terme.

Plusieurs générations d'accumulateurs ont vu leur apparition depuis de nombreuses années, nous citons par exemple : les batteries acide –plomb, nickel cadmium (Ni –Cd), sulfure de sodium (NaS) et lithium –ion (Li –ion). C'est cette dernière batterie au lithium qui fait l'objet de notre étude. Nous essayerons d'optimiser ses propriétés thermoélectriques en choisissant un matériau répondant aux intérêts technologiques souhaités.

Utilisée essentiellement dans l'électronique grand public, la résolution de certains problèmes techniques de la batterie au lithium pourrait lui permettre de se généraliser non seulement dans les transports mais aussi dans différents marchés de niche : satellites, applications militaires, médecine, nanotechnologie...etc.

Objectif et orientation de l'étude :

La durée de vie des batteries est un élément essentiel pour la diffusion de composants électroniques miniaturisés et de véhicules propres avec des conditions de puissance, sécurité et coûts acceptables. Le choix de nouveaux matériaux appropriés pour la conception de ces batteries s'avère être la clé principale pour satisfaire ces technologies.

Trois principales générations d'accumulateurs se partagent actuellement le marché des batteries rechargeables. Il s'agit des technologies nickel-cadmium (NiCd), nickel-hydrure métallique (NiM-H) et lithium-ion (Li-ion). Les batteries acide/plomb, plus anciennes, font désormais figure de marché de niche pour l'automobile mais représentent moins de 2% de ventes totales en quantité.

Si les recherches engagées ces dix dernières années tendent à désigner les oxydes de métaux de transition comme les meilleurs candidats pour la conception d'électrodes positives, beaucoup d'interrogations subsistent concernant les matériaux d'électrodes

négatives. C'est le graphite qui occupe aujourd'hui la première place industrielle des électrodes négatives. En effet, ses atouts liés à ses propriétés électrochimiques et sa structure ouverte lui offrent une large gamme de dopage. Bien qu'encore inégalé par d'autres matériaux, il pose plusieurs problèmes qui nuisent à une sécurité optimum des batteries Li-ion et à leur durée de vie. Pour pallier à ces contraintes, nous allons tenter dans cette thèse de substituer le graphite par un autre type de matériaux : « les dichalcogénures de métaux de transition MX_2 (M = Métal de transition de la colonne IVB ou VB du tableau périodique de Mendeleïev, X = chalcogène : S, Se ou Te) ». Du moment de leurs structures ouvertes semblables à celle du graphite, il est possible d'y insérer un grand nombre d'espèces atomiques ou moléculaires, dans notre étude nous avons choisi d'introduire des métaux alcalins tels le lithium et le sodium entre les couches des disulfures de tantale TaS_2 et les disélénures de tantale TaSe_2 qui cristallisent dans les deux phases hexagonales 1T et 2H.

Nous allons donc tenter d'expliquer des résultats expérimentaux et fournir des données théoriques afin de comprendre les divers phénomènes mis en jeu, les interpréter et enfin prédire de nouveaux matériaux à base de chalcogénures des métaux de transition, en l'occurrence les LiTaX_2 et NaTaX_2 , possédant de larges potentiels pour des applications thermoélectriques. Dans cette étude, nous nous intéresserons tout particulièrement à l'optimisation des propriétés physiques des batteries Li-ion.

Cadre de l'étude :

La richesse des propriétés électroniques tient non seulement à la variété des structures cristallographiques mais aussi à la complexité des interactions entre électrons. L'optimisation de la géométrie des dichalcogénures de métaux de transition MX_2 purs et après intercalation par les ions de métaux alcalins Li^+ et Na^+ est une démarche inévitable pour comprendre leurs effets sur la structure électronique du matériau hôte. En effet, les matériaux d'intercalation obtenus présenteraient des déviations par rapport à l'ordre cristallin originel, qu'il s'agisse d'inhomogénéité dues aux impuretés d'atomes rajoutés en insertion, aux différences qui existent entre les chalcogènes (S et Se), ou encore de la bidimensionnalité des chalcogénures.

Toute notre étude portera sur l'optimisation des géométries des composés TaX_2 ainsi que les composés d'intercalation LiTaX_2 et NaTaX_2 (avec X = S/Se). Des traitements qualitatifs des effets de polarisation induits par les petits cations métalliques Li^+ et Na^+ sur les

structures électroniques et topologiques des matériaux hôtes seront considérés. Les coefficients de transport tels le module de Seebeck et les conductivités électrique et thermique seront aussi déterminés, en vue d'applications thermoélectriques spécifiques, notamment les batteries Li-ion et Na-ion.

Dans une seconde partie, les propriétés à basse température des TaS₂/TaSe₂ seront interprétées, particulièrement les transitions supraconductrices et les phases d'Ondes de Densité de Charge (ODC, *en anglais* : *Charge Density Waves (CDW)*). Ainsi, nous démontreront la forte anisotropie existante dans ces matériaux.

Démarche adoptée :

Même si un grand nombre de défis méthodologiques et techniques persistent, le développement de nouvelles méthodes expérimentales permettant de travailler à l'équilibre thermodynamique a récemment ouvert des perspectives plus qu'ambitieuses aux chercheurs théoriciens, en particulier pour aiguiller les expérimentateurs dans leur quête de nouveaux matériaux d'électrodes plus performants.

Au cours des cinquante dernières années, l'électrochimie, la chimie et la physique quantique ont atteint avec l'expérience, une maturité qui aujourd'hui nous donne la possibilité de les confronter. C'est précisément l'objet de cette thèse que de mettre en dialogue ces approches afin de comprendre les processus structuraux, électroniques, topologiques et de transport mis en jeu lors de l'insertion du lithium et du sodium au sein des composés d'électrodes.

Pour se faire, des méthodes de simulation assez courantes ont été mis à notre disposition : les méthodes ab-initio faisant intervenir les deux codes Wien2k et VASP pour le calcul des propriétés structurales, électroniques et topologiques; aussi la théorie semi-classique de Boltzmann moyennant le code BoltzTrap pour le calcul des propriétés de transport. La présentation de ces travaux va s'articuler autour de plusieurs chapitres.

Le premier chapitre présente quelques généralités sur les batteries et microbatteries au lithium (principe de fonctionnement, description des divers constituants...) et une définition des quantités majeures de la thermoélectricité. **Le second chapitre** présente une étude bibliographique ciblée sur les matériaux entrant dans la composition d'électrodes de la batterie : les dichalcogénures de métaux de transition MX₂. Leurs structures, celles des

phases d'intercalation A_xMX_2 ainsi que leurs comportements électrochimiques permettant de situer les données essentielles pour réaliser cette étude sont décrits. Leur synthèse, les phénomènes liés à la variation de température et son influence sur les propriétés thermoélectriques sont aussi exposés. **Dans le troisième chapitre**, nous avons décrit les méthodes ab-initio qui nous ont servis pour étudier les propriétés structurales, électroniques, topologiques et propriétés de transport thermoélectriques des dichalcogénures étudiés. **Le quatrième chapitre** expose les résultats de calculs obtenus pour les MX_2 purs ; l'origine de l'ordre structural ainsi que les propriétés électroniques y sont discutées. **Dans le cinquième chapitre** nous nous sommes intéressés à l'influence d'insertion du lithium et sodium sur les propriétés structurales, électroniques, topologiques et de transport des TaX_2 . **Le quatrième chapitre** traite des propriétés des TaX_2 à basse température ; une discussion sur les transitions de phase métal-isolant, ondes de densité de charge et supraconductivité est élaborée. **La conclusion** viendra récapituler les principaux travaux réalisés dans cette étude ; des perspectives sont de ce fait dégagées.

Chapitre I :

Les batteries au lithium : De l'utilisation à la compréhension des phénomènes mis en jeu

Sommaire

I.1. Principe de fonctionnement.....	6
I.2. Les technologies successives des batteries au lithium.....	7
I.2. 1. Les batteries lithium – métal.....	8
I.2. 2. Les batteries lithium – ion.....	10
I.2. 3. Les batteries lithium – ion polymère.....	11
I.2. 4. Les microbatteries au lithium.....	12
I.3. Grandeurs caractéristiques d'une batterie.....	12
I.4. Le disulfure de tantale TaS ₂ et le diséléniure de tantale TaSe ₂ comme matériaux d'électrodes négatives.....	14
I.5. Domaines d'applications des batteries.....	15
I.5. 1. Electronique.....	15
I.5. 2. Véhicules propres.....	15
I.5. 3. Une alternative au lithium – ion : la pile à combustible.....	16
I.6. Les effets thermoélectriques.....	17
I.6. 1. L'effet Seebeck.....	18
I.6. 2. L'effet Peltier.....	18
I.7. Figure de mérite.....	19
I.8. Application de la thermoélectricité.....	22
I.9. Conclusion.....	23
I.10. Références.....	24

Les besoins en énergie ainsi que la recherche de moyens efficaces pour son stockage sont des préoccupations d'actualité. Les batteries au lithium sont à ce propos de très bons candidats pour le stockage de l'énergie électrique. Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude de ces batteries au lithium, et tout particulièrement au matériau actif contenu dans l'électrode négative. Avant d'aborder l'étude théorique de ce matériau, il nous a semblé essentiel de définir certaines notions fondamentales d'électrochimie, de chimie d'intercalation ainsi que les aspects industriels propres à ce domaine d'activité.

I. 1. Principe de fonctionnement d'une batterie au lithium :

Le principe de fonctionnement d'un générateur électrochimique repose sur la restitution, sous forme électrique, de l'énergie stockée sous forme chimique, grâce à des réactions électrochimiques se produisant aux électrodes, avec échanges ioniques via l'électrolyte et échanges électroniques via le circuit extérieur. Si les réactions électrochimiques ne sont pas réversibles, le système ne peut être rechargé et on parlera d'une pile. Dans le cas contraire, on a un accumulateur, communément appelé batterie.

Un générateur électrochimique est constitué de deux électrodes séparées par un électrolyte qui est à la fois conducteur ionique et isolant électronique (voir figure I.1).

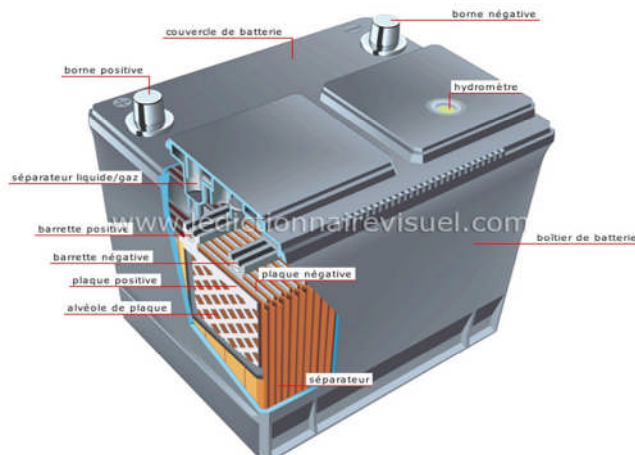
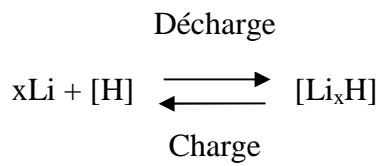


Figure I.1 : Les différents composants d'un accumulateur.

La figure I.2 représente le principe de fonctionnement d'une batterie au lithium. L'électrode négative est constituée de lithium métallique, l'électrode positive d'un matériau hôte (H) non lithié au départ et capable d'intercaler les ions de lithium, les deux électrodes sont séparées par un électrolyte liquide ou solide. Ainsi, la réaction globale s'écrit :



où [H] représente le matériau hôte.

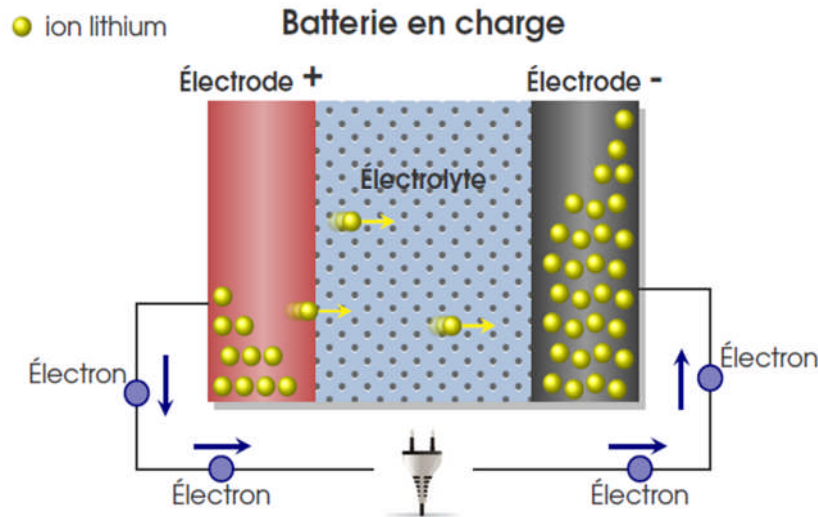


Figure I. 2 : Principe de fonctionnement d'un générateur électrochimique.

Pour que les réactions redox aient lieu, il est nécessaire d'avoir une différence de potentiel entre les deux électrodes. Par définition l'électrode positive a un potentiel supérieur à celui de l'électrode négative. Donc en mode générateur, cette différence de potentiel entraîne spontanément un déplacement d'électrons dans le circuit extérieur, de l'électrode négative vers l'électrode positive. L'équilibre de charges est alors assuré par la migration d'espèces cationiques de l'électrode négative vers l'électrode positive via l'électrolyte, et/ou d'espèces anioniques de l'électrode positive vers l'électrode négative. Deux demi-réactions d'oxydation et de réduction se manifestent au niveau des électrodes négative et positive, respectivement. Le transfert des espèces ioniques assurant la réaction chimique globale s'effectue par l'électrolyte.

I. 2. Les technologies successives des batteries au lithium :

Les premières batteries au lithium prennent leur origine dans les années 1960. L'idée d'utiliser le lithium repose essentiellement sur le fait qu'il soit le plus réducteur des métaux, ainsi il peut générer une grande quantité d'énergie ($E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = -3.04 \text{ V}$ à 25°C). Il est

très léger, avec une faible masse volumique (égale à 530 Kg/m^3) et possède une capacité massique très élevée ($Q = 3870 \text{ A.h.Kg}^{-1}$). Toutes ces propriétés remarquables réunies lui offre l'opportunité d'être un candidat de choix pour augmenter les densités massiques de stockage dans une batterie.

Mais le lithium a aussi des inconvénients majeurs pour son utilisation au niveau industriel. Il est très réactif vis-à-vis de l'air et de l'eau et conduit à la formation de dendrites avec un électrolyte liquide provoquant des courts-circuits. Ainsi, d'autres matériaux sont couramment utilisés en dépit d'une capacité moins élevée que le lithium [1] : les alliages de lithium, les composés carbonés, les oxydes mixtes de vanadium amorphe...etc.

I. 2. 1. Les batteries lithium-métal :

La première génération de batteries rechargeables au lithium utilisait une anode au lithium massif sous sa forme métallique. Cette technologie a cependant été abandonnée à cause de la difficulté de reconstituer l'anode au cours des recharges successives. Celle-ci, une fois endommagée, pouvait accidentellement atteindre son point de fusion (180°C) et entrer en contact avec la cathode, ce qui produisait une réaction violente et l'émission de gaz brûlants.

Abandonné depuis plus de dix ans, l'accumulateur lithium-métal pourrait faire un retour en force dans quelques années, si les recherches actuelles visant à trouver une solution au problème de sécurité s'avéraient couronnées de succès. Ainsi plusieurs laboratoires de recherches ont tenté de développer une couche protectrice, qui une fois déposée sur la surface de l'anode, limite la formation des dendrites de lithium [2].

En effet, ces dendrites hérissent la surface de l'électrode de lithium, et leur croissance tend à provoquer des courts circuits entre les électrodes (figure I. 3). A l'issue d'un court-circuit local provoqué par une dendrite, celle-ci fait généralement office de fusible et s'auto détruit, ce qui n'est pas de conséquence importante sur l'intégrité et les performances de la cellule. Dans des cas extrêmes, l'échauffement local dû à un court-circuit peut engendrer un emballement thermique de la cellule si des conditions défavorables sont réunies (diminution de la stabilité thermique de la cellule en raison du vieillissement, cellule portée à une température élevée liée à l'application) (figure I. 4).

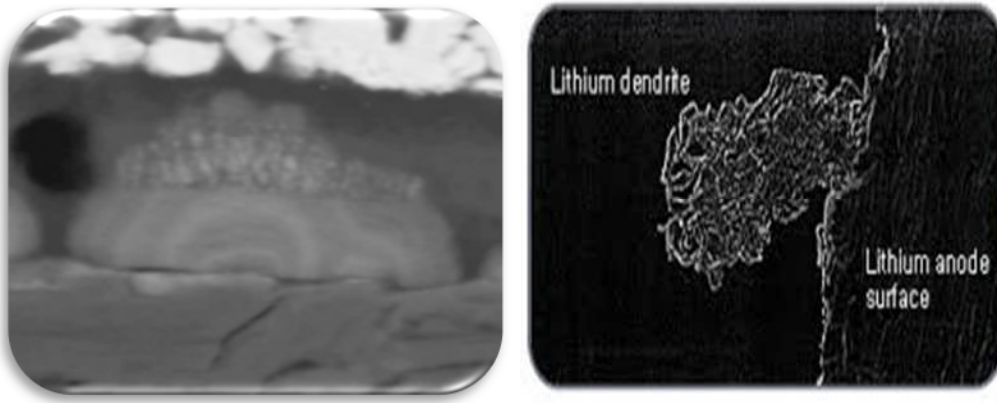


Figure I. 3 : Formation de dendrites dans les batteries Li-ion. Source : *Quinn Horn, Exponent.*

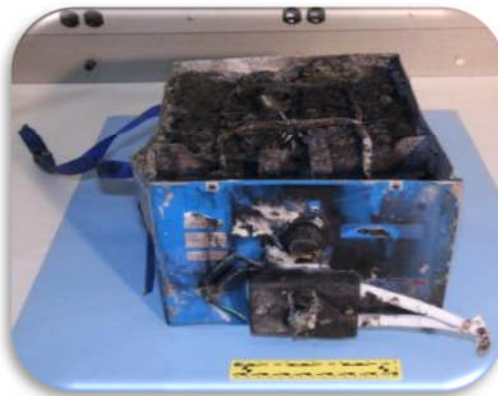


Figure I. 4 : Les investigations menées sur les batteries du Boeing 787 tentent de comprendre les raisons de la formation des dendrites. Source : *Staff Portland Business Journal*

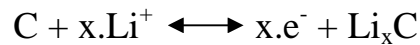
Une autre solution serait de remplacer l'électrolyte par un liquide 100% ionique. Les liquides ioniques ont une pression de vapeur quasi nulle, sont stables à haute température et ininflammables, ce qui supprimerait l'éventualité de l'émission de gaz brûlants en cas de surchauffement de l'accumulateur.

Un problème pourrait aussi surgir, celui de la formation d'une couche de passivation car le lithium peut réagir avec l'électrolyte en formant une couche de sel de lithium à la surface du métal. Cette couche isolante inhibe les possibilités d'échanges ultérieurs de charges. Une des solutions envisagées est l'utilisation d'un électrolyte moins réactif avec le lithium, en l'occurrence un électrolyte polymère solide.

Enfin, des recherches visent à mettre au point un séparateur dont les pores se fermentaient en cas de surchauffe, empêchant ainsi la réaction chimique de se réaliser.

I. 2.2. Les batteries lithium-ion :

L'accumulateur lithium-métal étant potentiellement dangereux, les constructeurs ont décidé d'utiliser le lithium sous sa forme ionique. Ainsi, la solution radicale d'abandonner le lithium sous forme métallique au niveau de l'anode a été adoptée au profit d'un composé d'insertion. La technologie actuelle utilise une anode en carbone dans laquelle sont insérés des ions de lithium Li^+ par des réactions électrochimiques [3]. Pendant la décharge, ces ions migrent à travers l'électrolyte, pour aller s'intercaler dans la structure cristalline de la cathode, selon la réaction d'oxydoréduction suivante :



Insertion et désinsertion d'ions Li^+ dans le carbone.

De ce fait, on peut déduire que la microstructure du carbone de l'anode joue un rôle majeur. Elle doit être capable de contenir le plus d'ions Li^+ possible. Les premiers essais n'ont cependant pas été convaincants en raison d'une réversibilité médiocre et d'une durée de vie très courte dues à l'exfoliation des plans de carbone par les solvants utilisés dans l'électrolyte. Raison pour laquelle la graphite, capable d'absorber un ion de lithium pour six atomes de carbone (LiC_6), a été remplacé par du « *disordered carbon* », un graphite polycristallin partiellement amorphe capable de contenir jusqu'à un ion de lithium pour quatre atomes de carbone, et dont l'absence de plans empêche toute intrusion des solvants responsables de la dégradation du graphite. Il est également apparu que la durée de vie a été améliorée par la formation lors du tout premier cycle, d'une couche de passivation à la surface du carbone lithié. Cette couche de passivation empêche la dégradation ultérieure de l'électrolyte et permet au matériau d'intercalation de rester un bon conducteur ionique. C'est cette couche qui assure la viabilité de la technologie lithium-ion.

Les cathodes des batteries Li-ion sont quant à elles en oxyde de cobalt (CoO_2) ou de manganèse (MnO_2 ou MnO_4). Lors d'une surcharge, l'électrode de cobalt fournit un surplus d'ions de lithium qui peut alors se transformer en lithium métallique. Un coûteux circuit de protection doit être mis en place afin d'éviter les éventuelles surchauffes. Les électrodes de manganèse sont moins chères et ne nécessitent qu'un circuit de protection simplifié. Par contre, celles-ci supportent des températures moins élevées et possèdent une durée de vie légèrement plus faible que leur équivalent en cobalt. De nouvelles possibilités sont constamment étudiées par de grands industriels et les laboratoires de recherche : oxyde

de vanadium ou de titane, phosphate de fer, alliages oxydes métalliques, ...etc. Les recherches universitaires japonaises se tournent actuellement vers l'étain. En théorie, il serait encore possible de multiplier par un facteur de 10 la quantité d'ions lithium absorbée par la cathode.

Depuis le lancement des premières batteries lithium-ion rechargeables par Sony en 1991, une trentaine de couples d'électrodes faisant intervenir du lithium-ion a été commercialisée, soit en moyenne une nouvelle combinaison tous les six mois. Les matériaux utilisés sont de plus en plus complexes et les innovations sont nombreuses. Ainsi Sony a annoncé en février 2005 que ses caméscopes seraient désormais vendus avec le nouvel accumulateur lithium-ion « *Nexelion* », dont l'anode est à base d'étain, de cobalt et de carbone [4] (pour stabiliser la poudre d'étain), et la cathode à base de cobalt, nickel et manganèse. Celui-ci aurait une capacité supérieure de 30% à celle des batteries Li-ion traditionnelles.

De son côté, Toshiba a mis au point la « *Super Charge Battery* », un accumulateur Li-ion qui se recharge à 80% de sa capacité maximale en moins d'une minute et ne perd que 1% de sa capacité après 1000 cycles de décharges-recharges successifs à 25°C. Ce résultat a été obtenu en recouvrant une anode à base de cobalt de nano-particules ayant la propriété de capter et d'emmagasiner de grandes quantités d'ions Li^+ . Cette batterie fonctionne à 80% de ses capacités à -40°C, ce qui lui permet d'être employée dans des objets aussi divers que les voitures ou les téléphones portables. De 1992 à 2004, les améliorations successives ont permis de doubler la densité d'énergie massique des batteries Li-ion, qui est ainsi passée de 90 à 180Wh/kg [5].

I. 2. 3. Les batteries lithium-ion polymère :

Les batteries lithium-ion polymère fonctionnent selon le même principe des batteries lithium-ion traditionnelles. Seul l'électrolyte, dans lequel migrent les ions lithium d'une électrode à l'autre, est différent. Il est en effet remplacé par une matrice polymère solide dans laquelle est emprisonné le liquide conducteur (50 à 75% en masse). L'accumulateur consistant désormais en une superposition de trois couches minces (une pour chaque électrode et une pour l'électrolyte), il est possible de fabriquer des batteries de toutes formes géométriques, certaines étant suffisamment plates pour se loger dans une carte de paiement.

Ce système possède toutefois un inconvénient : à température égale, la conductivité de l'électrolyte polymère est inférieure à celle d'un électrolyte liquide. La température minimale de fonctionnement d'une batterie lithium-ion polymère est par conséquent supérieure à celle d'une batterie lithium-ion.

I. 2. 4. Les microbatteries au lithium :

Une microbatterie est une source d'énergie miniaturisée. Elle peut être définie comme un assemblage d'électrodes et d'un électrolyte solide, déposé en couches minces de l'ordre du micromètre d'épaisseur. L'épaisseur totale du système est de 5 à 20 μm , sans l'encapsulation finale.

Les microbatteries au lithium sont préparées par dépôts successifs d'un collecteur de courant (acier inoxydable par exemple), d'une électrode positive, d'un électrolyte solide (verre conducteur ionique) et d'une électrode négative [6] dans sur un substrat rigide ou souple. Elles sont ensuite encapsulées (film polymère ou autre) afin de les protéger de l'humidité. Leur principe de fonctionnement est identique à celui d'une batterie au lithium.

Les matériaux utilisés dans les microgénérateurs sont généralement les mêmes que ceux des batteries au lithium. Toutefois, l'élaboration sous forme de couches minces leur confère certaines spécificités : leur composition peut s'écarter de celles de leurs homologues massifs et leur structure est souvent moins ordonnée. Leurs propriétés électrochimiques peuvent donc être sensiblement différentes de celles des matériaux massifs.

Le choix des matériaux pour une utilisation dans une microbatterie au lithium se fait en fonction de leur capacité à se déposer facilement en couches minces et de leurs propriétés mécaniques sous cette forme. De plus, pour les électrodes, les valeurs de capacités surfacique et volumique sont les critères de choix. En effet, la masse des couches étant faible, la capacité massique ne représente pas un paramètre adapté pour caractériser une microbatterie. Par ailleurs, le coût du matériau est moins important que pour les batteries massives car il est présent en plus faible quantité. Enfin, la différence de potentiel recherchée entre les deux matériaux d'électrodes dépend des applications envisagées.

I. 3. Grandeurs caractéristiques d'une batterie :

D'une manière générale, une batterie doit satisfaire aux exigences imposées par le consommateur. Elle doit être caractérisée par une haute densité d'énergie, assurant une bonne

autonomie pour un poids et un encombrement réduits, un rapport qualité/prix convenable ; elle doit également répondre aux normes de sécurité. Au niveau des performances, la batterie doit fournir une énergie massique et volumique importante, une puissance disponible convenable et avoir une longue durée de vie au cours des cycles de charges et décharge. Rappelons brièvement les grandeurs caractéristiques d'une batterie :

L'énergie de la batterie (E) dépend de la capacité (Q) et du potentiel moyen (V) de chaque matériau d'électrode (positive et négative) par la relation :

$$E = \left(\frac{1}{Q^+} + \frac{1}{Q^-} \right)^{-1} \times (V^+ - V^-) \quad (\text{I. 1})$$

Le potentiel moyen, lié au potentiel chimique du lithium dans la structure, contient une contribution ionique, liée à l'énergie du site de l'ion Li^+ et une contribution électronique, liée au niveau de Fermi. L'unité d'énergie massique est Wh.Kg^{-1} et celle de l'énergie volumique est Wh.dm^{-3} .

La capacité des matériaux (Q) dépend de la quantité d'électricité fournie pendant une durée de temps (t) ; elle est exprimée en ampères-heures (Ah) :

$$Q = \int_0^t I \cdot dt \quad (\text{I. 2})$$

avec I (en A) est le courant traversant le générateur, t (en h) est la durée de passage du courant.

La loi de Faraday permet d'exprimer la capacité en fonction de la quantité d'électricité Δx stockée par groupement formulaire, de la masse du matériau actif (m) et de sa masse molaire (M) :

$$Q = \frac{\Delta x \cdot F \cdot m}{3600 \cdot M} \quad (\text{I. 3})$$

avec F est la constante de Faraday (96484,5 Coulombs).

La puissance (en Watt) représente l'aptitude du générateur à fournir rapidement de l'énergie. Elle dépend de la cinétique de la réaction, donc de la conductivité électronique et de la mobilité des ions lithium dans la structure. Elle est définie comme étant l'énergie fournie par unité de temps :

$$P = \int_0^t \frac{V \cdot I}{t} \cdot dt \quad (\text{I. 4})$$

avec : V (en V) est la tension du générateur par rapport au potentiel du couple Li/Li^+ , I (en A) est le courant traversant le générateur, t (en h) est la durée du passage du courant.

Les cycles de charges et décharges des batteries sont liés au degré de réversibilité de la réaction d'intercalation et de désintercalation du lithium dans le matériau hôte.

Dans le cas des microbatteries au lithium, ces grandeurs sont rapportées à la surface du matériau actif pour évaluer les performances de l'ensemble du système électrochimique.

I. 4. Le disulfure de tantale TaS_2 et le diséléniure de tantale $TaSe_2$ comme matériaux d'électrodes négatives :

Du point de vue de la recherche fondamentale, de nombreux travaux sont menés afin de découvrir de nouveaux matériaux susceptibles de pouvoir concurrencer le graphite. L'objectif est d'avoir un potentiel proche de celui du Li métallique et surtout la réversibilité totale de la réaction d'insertion, et l'absence de pertes irréversibles lors de la première charge (formation d'une couche de passivation).

Ainsi, d'autres matériaux sont couramment utilisés comme électrodes négatives dans les batteries massives en dépit d'une capacité moins élevée que le lithium [1]: les alliages de lithium (300 à 2000 $Ahkg^{-1}$ pour des potentiels de fonctionnement d'environ 0.15 à 0.9 V), les composés carbonés (200 à 900 $Ahkg^{-1}$ avec des potentiels allant de 0 à 1 V), les oxydes mixtes de vanadium amorphes (400 à 800 $Ahkg^{-1}$ pour des potentiels moyens de l'ordre de 1 V), les oxydes mixtes à base d'étain (500 à 600 $Ahkg^{-1}$ à un potentiel moyen de l'ordre de 0.5 V) ou à base de titane avec un potentiel de 1.5 V très élevé pour une électrode négative.

Dans ce manuscrit, les composés de dichalcogénures de métaux de transition MX_2 avec ($M = Ti, Zr, Hf, V, Nb$ ou Ta et $X = S, Se$ ou Te) sont choisis pour constituer l'anode d'une batterie Li-ion/Na-ion. Un intérêt particulier est porté sur les $TaS_2/TaSe_2$ dans lesquels nous avons insérés des ions alcalins A^+ de lithium et de sodium en intercalation à cause de leurs mobilités élevées.

Le manque de compréhension théorique des mécanismes mis en jeu mais aussi les applications pratiques naissantes de ces matériaux pourraient avoir un énorme impact sur notre quotidien. Les MX_2 offrent donc une opportunité intéressante pour effectuer des recherches complémentaires ou alternatives à celles sur les matériaux déjà utilisés pour la fabrication d'électrodes des batteries. Le chapitre suivant sera consacré aux détails sur ces matériaux.

I. 5. Domaines d'applications des batteries:

I. 5.1. Electronique

Les batteries lithium-ion sont déjà très largement utilisées dans tous les appareils électroniques grand public, comme les ordinateurs, les téléphones portables ou les lecteurs musicaux. Le leader japonais et mondial dans ce domaine est Sanyo, qui fabrique 90% d'accumulateurs Li-ion des téléphones portables au Japon. Il existe potentiellement autant d'applications pour le Li-ion que d'appareils dans une version portable qui présenterait un avantage par rapport à une version classique.

Les applications envisagées concernent notamment les domaines de la sécurité (systèmes de détection, de reconnaissance et de surveillance), militaire (moyens de communication, imagerie thermique et vision de nuit, systèmes de visée), l'aérospatial (batteries de satellites, robots et sondes spatiales – les électrodes sont dans ce cas faites de matériaux nobles, ce qui permet à la batterie de fonctionner à très basse température) ou encore en médecine (défibrillateurs et moniteurs portables).

I. 5.2. Véhicules propres

Le plus grand potentiel de croissance de la batterie Li-ion réside dans les moyens de transport, les bicyclettes à assistance électrique se répandent déjà, notamment en Chine, mais ce n'est pas encore le cas des voitures.

Si la capacité des batteries est actuellement insuffisante pour alimenter une voiture entièrement électrique sur de longues distances, elle est parfaitement adaptée à des véhicules hybrides qui la mettent à contribution sur les courtes accélérations et la recharge lors du freinage. Ce système permet de réduire la consommation de carburant d'environ 20%. Les normes toujours plus exigeantes en matière de rejet de CO₂ ainsi que l'envolée récente des cours de pétrole sont propices à la commercialisation de tels véhicules.

Les constructeurs japonais sont les plus avancés dans le domaine des véhicules hybrides essence /électricité :

- Véritable pionnier de la voiture hybride, Toyota commercialise la Prius depuis 1997. Environ 300000 véhicules hybrides Prius (moteur thermique / batterie NiM-H) ont été vendues, dont la moitié au Japon.

- Honda a atteint en avril 2005 le cap des 100000 véhicules hybrides vendus (Civic et Accord, tous deux hybrides essence / batterie NiM-H).
- Daihatsu et Nissan ont acheté à Toyota sa technologie hybride pour développer leurs propres modèles, qui ont été commercialisés en 2006.

Les modèles équipés de batteries lithium-ion se font pour l'instant relativement discrets. Même si en théorie il n'existe pas d'accumulateur plus performant que le NiM-H, l'utilisation du Li-ion dans l'automobile n'est pas encore pleinement justifiée. En effet, le lithium étant un élément hautement réactif, les constructeurs hésitent à introduire dans leurs véhicules des batteries qui en contiennent en grande quantité. Les batteries automobiles ayant un volume bien plus important que celles destinées aux appareils électroniques, une surchauffe pourrait avoir des conséquences graves. Toutefois, l'amélioration progressive de la sécurité et de la densité énergétique des batteries Li-ion pourrait permettre d'envisager leur utilisation dans un futur proche.

- Nissan commercialise au Japon uniquement et depuis l'an 2000 « l'Hypermini ». Cette petite citadine équipée de batteries Li-ion possède une autonomie de 115 km en milieu urbain – à comparer avec 80 km d'une « Saxo » tout électrique.
- Fuji-Heavy et Mitsubishi développent des voitures entièrement électriques en Li-ion qui en été commercialisées en 2010. Différents problèmes techniques subsistent, le temps de charge des prototypes actuels est long : près d'une demi-journée avec une prise domestique. De plus, leur autonomie est limitée à 150 km par charge, ce qui oblige les constructeurs à concevoir des véhicules petits et légers. En ce qui concerne le prix de vente, Fuji-Heavy souhaite le plafonner à 1.5 millions de yens (11 000 euros).

L'émergence de véhicules tout-électriques implique également de construire des stations de charge. Le parc japonais de voitures électriques est aujourd'hui de l'ordre de 8000 unités.

I. 5.3. Une alternative au lithium-ion : la pile à combustible

Les DMFC (*Direct Methanol fuel Cell*) sont désormais au point d'être les premiers modèles destinés aux ordinateurs et aux téléphones portables sont déjà mis en vente au Japon depuis 2007. Ces piles qui tirent leur énergie de la combustion d'un consommable (une cartouche de méthanol), possède une densité d'énergie plus élevée que les accumulateurs

lithium-ion. Par contre, alors qu'un accumulateur Li-ion supporte bien les brusques variations de puissance à fournir, par exemple lors du passage entre les modes de veille et de fonctionnement d'un ordinateur portable, ce n'est pas le cas des DMCF, dont la combustion doit être de préférence sans variation de flux.

Dans le domaine de l'automobile, la pile à combustible à hydrogène est encore confrontée à de nombreux obstacles techniques et économiques. Il est couramment admis que sa commercialisation n'aura pas lieu avant 2030.

I. 6. Les effets thermoélectriques :

Avant de définir les effets thermoélectriques, il est judicieux de définir d'abord ce qu'est la thermoélectricité.

Découvert puis compris au cours du XIX^e siècle grâce aux travaux de Seebeck, Peltier ou encore Lord Kelvin, *l'effet thermoélectrique* est un phénomène physique présent dans certains matériaux : il y lie le flux de chaleur qui les traverse au courant électrique qui les parcourt. Cet effet est à la base d'applications, dont très majoritairement la thermométrie, puis la réfrigération (par exemple module Peltier) et enfin, très marginalement, la génération d'électricité (aussi appelée « *thermopile* »).

Un matériau thermoélectrique transforme directement la chaleur en électricité, ou déplace des calories par l'application d'un courant électrique. Un grand nombre de matériaux possédant des propriétés thermoélectriques intéressantes ont été découverts au cours des décennies 1950 et 1960. C'est notamment le cas du tellure de bismuth (Bi_2Te_3) utilisé dans les modules Peltier commerciaux, ou des alliages silicium-germanium (SiGe) utilisés pour l'alimentation des sondes spatiales dans des générateurs thermoélectriques à radio-isotope.

L'utilisation de la thermoélectricité en thermométrie connaît un grand succès depuis le début du XX^e siècle et en réfrigération portable depuis les années 2000. Par contre, la thermopile a du mal à émerger car son rendement est peu élevé et les coûts sont importants, cela les limite à des utilisations très ciblées. Cependant des progrès récents, ainsi qu'un nouvel intérêt pour la thermoélectricité dû à la fois à la hausse des coûts de l'énergie et aux exigences

environnementales, ont conduit à un renouveau important des recherches scientifiques dans cette discipline.

En 2003 le thermodynamicien français « Hubert Juillet » invente le "chapelet conducteur d'électricité" (*en anglais : electrically conductive string*) et il l'applique notamment à la thermoélectricité. Le courant électrique ne circule plus dans les branches des thermocouples, mais il flotte sur leurs surfaces extérieures par effet quantique. Cette invention fut le départ de la ruée vers les nanofils quantiques.

I. 6. 1. L'effet Seebeck :

Les dispositifs thermoélectriques sont basés sur deux effets fondamentaux, notamment l'effet Seebeck et l'effet Peltier. L'effet Seebeck a été observé par le physicien allemand Thomas Johann Seebeck en 1821. Il consiste en l'apparition d'un courant électrique lorsqu'un transfère de chaleur se produit à la jonction entre deux conducteurs ou semi-conducteurs distincts. Une différence de potentiel apparaît à la jonction des deux matériaux soumis au gradient de température.

Comme il a été montré dans la figure I. 2, si deux conducteurs différents, par exemple des semi-conducteurs de type n et de type p sont reliés entre eux et une différence de potentiel ΔV est appliquée entre A et B proportionnelle à la différence de température ΔT , cet effet est construit. Le rapport de la tension par rapport à la différence de température ($\Delta V / \Delta T$) est lié à une propriété intrinsèque des matériaux, historiquement appelé le pouvoir thermoélectrique et maintenant le coefficient de Seebeck (S). En circuit ouvert, le coefficient de Seebeck S_{ab} du couple de matériaux, est défini par :

$$S_{ab} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (\text{I. 5})$$

où S_{ab} est la différence des coefficients de Seebeck des deux matériaux.

I. 6. 2. L'effet Peltier :

L'effet Peltier est l'inverse de l'effet Seebeck, découvert en 1834 par le physicien Jean-Charles Peltier. Il décrit le phénomène de déplacement de chaleur en présence d'un courant électrique à la jonction de deux matériaux différents. Quand un courant I passe à travers un thermocouple entre deux conducteurs différents, une quantité de chaleur Q est absorbée ou dégagée entre les deux jonctions.

Le coefficient de Peltier est défini par :

$$\pi_{ab} = \frac{Q}{I} \quad (\text{I. 6})$$

Les coefficients de Seebeck et Peltier sont ainsi reliés par la relation de Kelvin :

$$S_{ab} = \frac{\pi_{ab}}{T} \quad (\text{I. 7})$$

Qui peut être obtenue en appliquant les processus thermodynamiques irréversibles. Sa validité a été démontrée pour de nombreux matériaux thermoélectriques, leur permettant de se généraliser pour tous les matériaux destinés à des applications thermoélectriques.

I. 7. Figure de mérite :

Pour toute application technologique, l'efficacité est toujours la question la plus préoccupante. Il convient de noter que les données de base derrière les phénomènes thermoélectriques sont la diffusion de l'énergie et les charges transportées par des électrons ou des trous sous un gradient de température et/ou un champ électrique. A ce stade certaines hypothèses sont considérées ; premièrement, les conductivités électriques et thermiques ainsi que les coefficients de Seebeck des deux conducteurs sont constants dans toutes les parties du matériau. Deuxièmement, des résistances négligeables sont établies au niveau des jonctions chaude et froide. La puissance électrique P délivrée par la charge est donnée par :

$$P = I^2 R_0 \quad (\text{I. 8})$$

Avec I est le courant électrique et R_0 est la résistivité. Le courant I étant induit par effet Seebeck :

$$I = \frac{(S_p - S_n)(T_h - T_c)}{R_0 + R_p + R_n} \quad (\text{I. 9})$$

Avec S_i et R_0 représentent les coefficients de Seebeck et la résistivité des deux jonctions du module thermoélectrique, respectivement ; i représente les conductions de type n ou p . Les températures T_h et T_c sont les températures des sites hauts et bas. P est une fonction du rapport de la résistivité électronique à la somme des deux résistivités du thermocouple. Pour maximiser la valeur de la puissance, il est nécessaire d'avoir : $R_0 = R_p + R_n$.

Le flux de chaleur dans le côté chaud est constitué de trois composants. Tout d'abord, le flux thermique traverse le matériau thermoélectrique par effet de conductance thermique du matériau :

$$Q_t = \kappa(T_h - T_c) \quad (\text{I. 10})$$

où κ est la conductivité thermique parallèle des deux conducteurs,

$$\kappa = \frac{K_p K_n}{K_p + K_n} \quad (\text{I. 11})$$

La chaleur absorbée à la jonction chaude due à l'effet Peltier, est :

$$Q_p = (S_p - S_n)IT_h \quad (\text{I. 12})$$

où la relation de Kelvin citée au-dessus a été utilisée. La chaleur arrivant du côté chaud par effet Joule due à l'échauffement des matériaux thermoélectriques, sous l'hypothèse que la moitié de cette chaleur va au côté chaud et l'autre moitié au côté froid du module, est maintenant :

$$Q_j = \frac{1}{2}I^2(R_p + R_n) \quad (\text{I. 13})$$

Le rendement η d'un dispositif de génération thermoélectrique est considéré comme étant le rapport de la puissance électrique délivrée par le flux de chaleur du côté chaud du module :

$$\eta = \frac{P}{Q_t + Q_p + Q_j} \quad (\text{I. 14})$$

Dans le cas d'une puissance maximum, et en remplaçant l'équation (I. 10) dans l'équation (I. 13), η peut être exprimée par :

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{\frac{3T_h + T_c}{2} + \frac{4}{Z}} \quad (\text{I. 15})$$

où Z est donné par :

$$Z = \frac{(S_p - S_n)^2}{(R_p + R_n)\kappa} \quad (\text{I. 16})$$

La quantité Z est intrinsèquement déterminée par les propriétés physiques des matériaux.

Cependant, $R_L = R_p + R_n$ n'est pas une condition pour maximiser le coefficient Z . Si on désigne par $m = \frac{R_L}{R_p + R_n}$, l'expression de η devient :

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{\frac{m}{1+m}}{1 + \frac{K(R_h + R_n)}{(S_p - S_n)^2} \frac{1+m}{T_h} \frac{1}{2} \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{1}{1+m}} \quad (\text{I. 17})$$

Maintenant, η est donnée en fonction des hautes et basses températures aux niveaux des jonctions, pour Z ainsi que pour m .

Maximiser η par rapport à m , revient à :

$$\frac{\delta \eta}{\delta m} = 0 \quad (\text{I. 18})$$

Ce qui conduit à :

$$m_0 = (1 + ZT_M)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I. 19})$$

où T_M est la température moyenne des deux côtés chaud et froid :

$$T_M = \frac{T_h + T_c}{2} \quad (\text{I. 20})$$

L'unité de Z est [1/K], la quantité couramment utilisée est ZT qui est sans unité. Elle est nommée figure de mérite, et peut être réécrite comme suit:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} \quad (\text{I. 21})$$

où σ est la conductivité électrique du matériau thermoélectrique.

En remplaçant m_0 dans l'équation, l'expression de l'efficacité maximum devient :

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{m_0 - 1}{m_0 + \frac{T_c}{T_h}} \quad (\text{I. 22})$$

On remarque bien que la valeur optimale de m_0 correspond à la valeur la plus élevée de l'efficacité.

En considérant maintenant les deux cas limites de $ZT_M \ll 1$ et $ZT_M \gg 1$. Quand $ZT_M \ll 1$, on a :

$$\lim_{ZT \ll 1} \eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{ZT_M}{2 \left(1 + \frac{ZT_M}{2} + \frac{T_h}{T_c} \right)} \quad (\text{I. 23})$$

Par conséquent, un rendement très inférieur à l'unité est obtenu même lorsque les températures correspondent à la condition $(T_h - T_c)/T_h \rightarrow 1$, ce qui n'est pas intéressant pour les applications thermoélectriques. D'un autre côté, si $ZT_M \gg 1$, $\eta \rightarrow (T_h - T_c)/T_h$ devient le coefficient thermodynamique idéal. En général, ZT_M est de l'ordre de l'unité dans la plus part des gammes de températures qui nous intéressent. Si ZT_M est égale à 1, η ne pourrait jamais dépasser la limite de $\frac{m-1}{m} \approx 0,29$. $\eta = 0,5$ est la valeur limite la plus élevée quand $ZT_M = 3$.

I. 8. Applications de la thermoélectricité :

Le potentiel de la thermoélectricité est énorme. Il permet de créer du froid, du chaud, ou de l'électricité. Dans ce contexte, des exemples concrets d'applications de la thermoélectricité sont cités :

- Elle est déjà utilisée dans les réfrigérateurs portables de 12 V qui peuvent être branchés dans des automobiles, à cet effet le système thermoélectrique pourra peut-être devenir un jour une solution alternative à la réfrigération classique qui utilise des cycles de compression détente avec des gaz de type fréon dégradant la couche d'ozone par effet de serre. La réfrigération thermoélectrique a aussi comme atout son silence et sa stabilité, car l'effet Peltier ne requiert aucune pièce mobile.
- De la même manière, on a aussi utilisé son côté froid pour assécher l'air ambiant ou refroidir les composants électroniques d'un ordinateur qui risquent de surchauffer.
- Récemment a été inventée une fontaine réfrigérée et chauffée, par application de l'effet Peltier où les deux côtés sont utilisés. De plus, cette machine ne requiert pas un grand rendement.
- Une entreprise japonaise travaille sur la fabrication d'une montre thermoélectrique fonctionnant à l'aide de la température ambiante et celle du corps.
- Dans l'exploration spatiale, les sondes Voyager 1 et 2 ont été équipées d'un générateur thermoélectrique à radio-isotope à la place des cellules photovoltaïques, leur permettant ainsi de fonctionner encore plusieurs années après avoir quitté le système solaire. La chaleur provenait de la désintégration du PuO_2 radioactif.

Le mieux serait de pouvoir utiliser le réchauffement de la planète comme source d'énergie. Les pots d'échappement d'automobiles, les incinérateurs, les cheminées ...etc. ; tous ces rejets de chaleur se perdent directement dans l'atmosphère. Les utiliser comme

source d'énergie électrique, si petite soit elle, les rendraient beaucoup plus utiles. Dans l'optique d'une maison hybride, il serait pratique de pouvoir utiliser la chaleur d'une cheminée comme source d'énergie électrique.

Le problème majeur de la thermoélectricité est son rendement. Le tellure de bismuths, par exemple a une $ZT \approx 1$, alors que les applications à grandes échelles demandent une ZT supérieure à 2.

I. 9. Conclusion :

La batterie produit de l'électricité par effet thermoélectrique. Même le meilleur matériau thermoélectrique actuel, le tellure de bismuths, a un rendement trop faible pour concurrencer les autres sources d'énergie. Cependant, les atouts de la thermoélectricité se trouvent dans le fait qu'elle est irremplaçable dans certaines applications par les autres types d'énergies électriques comme l'exploration spatiale ainsi que dans sa simplicité et sa fiabilité, aussi bien à long qu'à court terme. Par conséquent, la thermoélectricité peut être rentable même à faible rendement car elle valorise les énormes quantités d'énergies perdues et participe au développement durable.

I. 10. Références :

- [1] D. Guyomard, l'actualité chimique, 10 (1999).
- [2] P. Skarvelis, A. Rokanopoulou, G.D. Papadimitriou, Tribology International 66 (2013) 44 – 48.
- [3] Wakihara M. '*Recent developments in lithium ion batteries*' ; Materials Science and Engineering 33 (2001) 109–34.
- [4] J. P. Terrat, M. Martin, A. Levasseur, G. Meunier and P. Vinatier, Techniques de l'ingénieur, D3 (342), 1 (1998).
- [5] Adachi K, Tajima H, Hashimoto T. '*Development of 16 kW h power storage system applying Li-ion batteries*' ; Journal of Power Sources 11(119–21) (2003) 897–901.
- [6] H. Inoue, *International meeting of lithium batteries*, Biarritz, 228 (2006).

Chapitre II :

Les dichalcogénures de métaux de transition

Sommaire

II.1. Présentation des dichalcogénures de métaux de transition.....	26
II.1.1. Description structurale des disulfures MS_2 et des diséléniures MSe_2 de métaux de transition.....	26
II.1.2. Principaux types structuraux des MX_2 purs.....	27
II.1. 3. Synthèse des MX_2 purs.....	28
II.1. 4. Paramètres structuraux des MX_2 purs.....	30
II.2. 2. Les composés d'intercalation (ou d'insertion).....	30
II.2. 1. Etat de l'art et synthèse des A_xMX_2	30
II.2. 2. Principaux types structuraux des A_xMX_2	32
II.2. 3. Propriétés électroniques des A_xMX_2	34
II.2. 4. Domaines d'application des A_xMX_2	34
II.3. Propriétés de transport électronique dans les A_xMX_2	35
II.3. 1. Notions fondamentales.....	35
II.3. 2. Dopage.....	35
II.3. 3. Les porteurs de charges.....	36
II.3. 4. Les effets de défauts sur les propriétés physiques.....	36
II.3. 5. Propriétés de transport des A_xTiX_2 et A_xTaS_2	37
II.3. 5. 1. Propriétés de transport dans les composés d'intercalation au lithium Li_xTiS_2 et Li_xTaS_2	37
II.3. 5. 2. Propriétés de transport dans les composés d'intercalation au sodium Na_xTiS_2 et Na_xTaS_2	38
II.4. Propriétés électroniques des dichalcogénures à basse température : CDW et supraconductivité.....	38
II.4. 1. Introduction.....	38
II.4. 2. Les ondes de densité de charge CDW.....	39
II.4. 3. Les transitions de phases à basse température.....	41
II.4. 3. 1. Interaction électron – phonon.....	41
II.4. 3. 1. 1. Instabilités de Peierls et CDW.....	41
II.4. 3. 1. 2. Mécanisme de Peierls – Fröhlich.....	41
II.4. 3. 1. 3. Distorsion de Jahn – Teller.....	43
II.4. 3. 2. Corrélations électron – électron.....	45
II.4. 3. 2. 1. La transition de Mott- Hubbard.....	45
II.4. 3. 2. 2. Le modèle d'Hubbard.....	46
II.4. 4. Supraconductivité.....	48
II.5. Conclusion.....	51
II.6. Références.....	52

Les dichalcogénures lamellaires constituent environ deux tiers des dichalcogénures de métaux de transition MX_2 répertoriés dans la littérature. Ils ont été intensivement étudiés par Wilson et Yoffe à la fin des années 1960 [1, 2] et par Jean Rouxel durant les années 1970-1980 [3]. Les MX_2 ont d'abord été étudiés pour leur caractère anisotrope lié à leur structure bidimensionnelle présentant des liaisons covalentes fortes entre les couches X-M et des liaisons faibles de type Van Der Waals entre leurs feuillets [X-M-X] [4]. L'une des conséquences directes d'une telle organisation structurale est la possibilité de réaliser des clivages, d'obtenir des propriétés de lubrification [5] ou la possibilité d'intercaler entre les couches divers types d'ions, voire des molécules plus ou moins complexes [6]. Leurs propriétés électroniques varient d'un composé à un autre, seuls les métaux de transition du groupe VB (vanadium, niobium, tantale) donnent naissance à des composés métalliques, les métaux du groupe IVB (Ti, Zr, Hf) et VIB (Mo) sont des semi-conducteurs.

Plus récemment, il a été découvert que presque tous les composés métalliques subissent des transitions de phases caractérisées par l'apparition d'une distorsion périodique du réseau accompagnée d'ondes de densité de charge. Une compétition entre supraconductivité et ondes de densité de charge a également été évoquée. Parmi les propriétés intéressantes de ces composés lamellaires, il faut noter la possibilité d'intercaler entre les feuillets de grosses molécules organiques (comme par exemple la pyridine) permettant dans certains cas, de porter la distance entre feuillets jusqu'à 40\AA sans supprimer l'existence d'un état supraconducteur.

On peut également intercaler des ions alcalins qui sont très mobiles entre les feuillets. De cette dernière propriété est dégagée l'utilisation de certains de ces matériaux dans la conception de batteries à haute densité d'énergie à échelle industrielle. Les interactions entre ces différentes propriétés est le sujet d'intenses activités théoriques puisqu'elles pourraient avoir un rôle sur l'apparition de propriétés physiques inhabituelles ou nouvelles, telle la supraconductivité non conventionnelle pouvant être observée par des diagrammes de phases complexes. Ces matériaux offrent donc une opportunité intéressante pour effectuer des recherches complémentaires ou alternatives à celles sur le graphite, les oxydes de métaux de transition, les cuprates...etc. Dans ce chapitre, nous étalerons en détail ces différentes notions.

II. 1. Présentation des dichalcogénures de métaux de transition :

II. 1.1. Description structurale des disulfures MS_2 et des diséléniures MSe_2 de métaux de transition :

Les dichalcogénures de métaux de transition [7] (*en anglais : layered transition metal dichalcogenides, TMD*) qui ont pour formule générale MX_2 sont des composés lamellaires dont la structure rappelle celle du graphite. Ils contiennent un élément de transition métallique M du groupe IVB, VB ou VIB ($M = Ti, Nb, Ta, Mo \dots$) et deux éléments de la colonne des chalcogènes (O, S, Se, Te, Po) que l'on restreint à $X = S, Se, Te$ (figure II. 1). Leur structure lamellaire résulte d'un empilement de feuillets bidimensionnels infinis selon l'axe \vec{c} , comportant trois couches atomiques. L'axe \vec{c} est perpendiculaire au plan formé par les deux axes a et b. Les deux couches externes de chaque feuillet sont constituées d'atomes de chalcogène en arrangement hexagonal compact, tandis que la couche centrale est composée d'atomes métalliques.

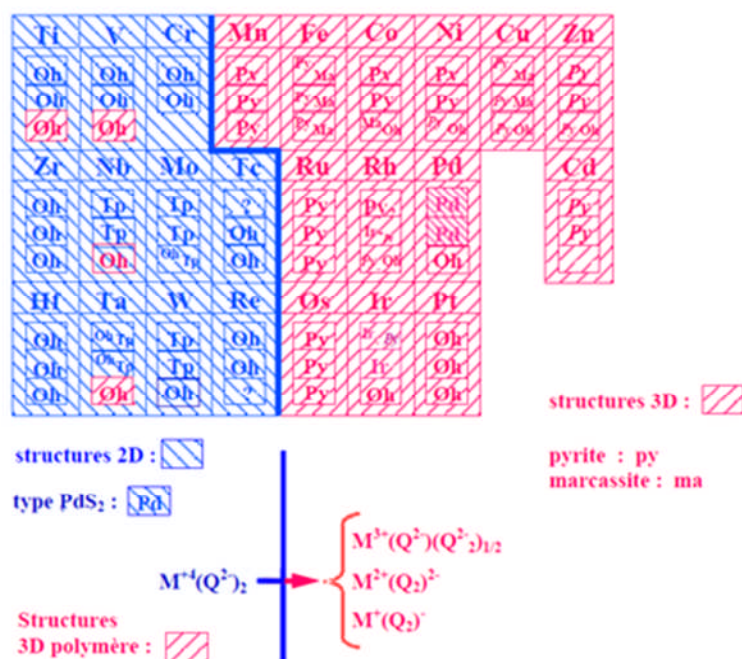


Figure II. 1 : Structures des dichalcogénures de métaux de transition en fonction de la position du métal dans le tableau périodique. Pour un élément de transition donné, nous reportons de haut en bas la variété structurale du disulfure, du diséléniure et du ditellure. La frontière entre structures bidimensionnelles (en bleu) et tridimensionnelles (en rose) est symbolisée par un trait épais. Les sigles Oh et Tp se réfèrent à un environnement octaédrique ou trigonal prismatique de l'élément de transition dans des structures à empilement compact de chalcogènes, tandis que les structures pyrite et marcassite se symbolisent, respectivement par Py et Ma. Les symboles en italiques indiquent la nécessité d'utiliser la haute pression pour la synthèse du matériau.

Selon la position relative des deux couches anioniques X d'un feuillet [X-M-X], le métal M (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) est entouré de six voisins de soufre/sélénium/tellure, soit en coordinence octaédrique (structure 1T-CdI₂) décrite par la séquence infinie [AbC][AbC] d'empilement hexagonal compact [8], ou en coordinence trigonale prismatique (structure 2H-NbS₂) décrite par une séquence [AbA][CbC], les séquences d'empilement [AA] et [CC] définissant alors des sites trigonaux prismatiques occupés par le métal [9] (figure II. 2). Dans les feuillets, les forces de liaison sont iono-covalentes, tandis qu'entre eux, existe une interaction faible du type Van der Waals. Ces forces sont assez faibles pour permettre aux couches voisines de glisser les une par rapport aux autres : il apparaît ainsi des structures polytypiques qui peuvent être classifiées d'une part par le voisinage anionique de l'élément de transition, d'autre part par le mode d'empilement des feuillets. Par conséquent, la nature et la portée des interactions entre les feuillets est encore sujette à discussion.

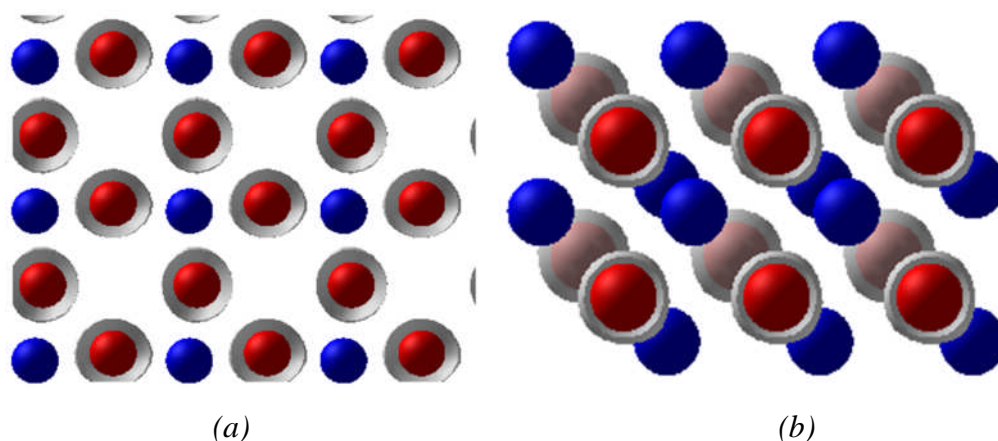


Figure II. 2 : Arrangement atomiques des structures lamellaires, (a) la phase octaédrique (1T) et (b) la phase trigonale prismatique (2H).

II. 1. 2. Principaux types structuraux des MX₂ purs:

L'empilement des feuillets [X-M-X] selon l'axe \vec{c} donne naissance à de nombreux polytypes qu'il est pratique alors de classer en se donnant deux repères :

- d'une part, la coordinence exercée par l'élément de transition au sein des feuillets,
- d'autre part, l'ordre de succession des feuillets les uns par rapport aux autres.

Toutes les formes des polytypes possibles (notées selon la systématique de Ramsdell) résultent des glissements latéraux des feuillets, voire d'une alternance de feuillets octaédriques ou trigonaux prismatiques [10]. Ils sont répertoriés selon l'appellation 1T, 2H, 3R, 4H et 6R illustrés dans la figure II. 3. Dans cette notation, le chiffre indique le nombre de feuillets [X-M-X] par cellule élémentaire le long de l'axe \vec{c} ; et T, H, R indiquent respectivement les symétries trigonale, hexagonale et rhomboédrique des mailles élémentaires. Le métal est en site octaédrique dans la phase 1T, alors qu'il est respectivement en site trigonal prismatique ou en coordinence mixte (octaédrique et trigonale prismatique) dans les polytypes 2Ha ou 2Hb, 3R, 4Ha ou 4Hb, 6R. Le cas du TaSe₂ est à cet égard le plus significatif avec des formes allant de 1T (type CdI₂) à 6R (mixte) en passant par 2H, 3R et 4H.

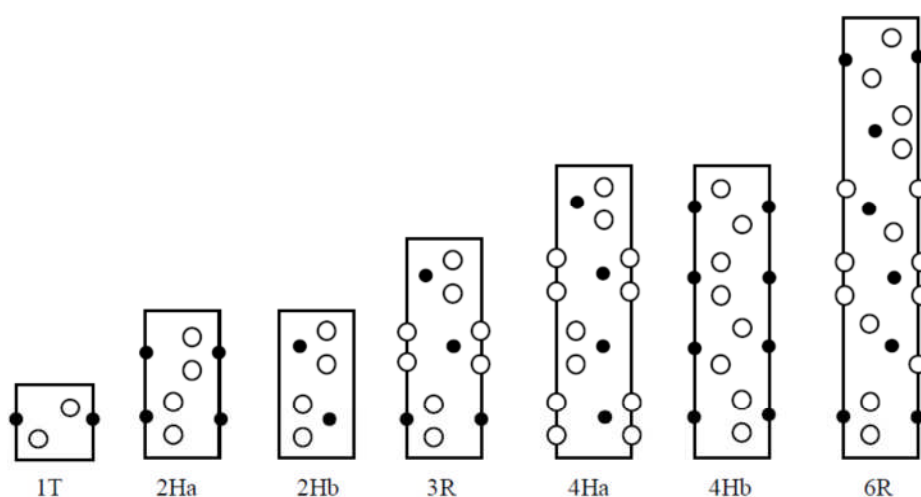
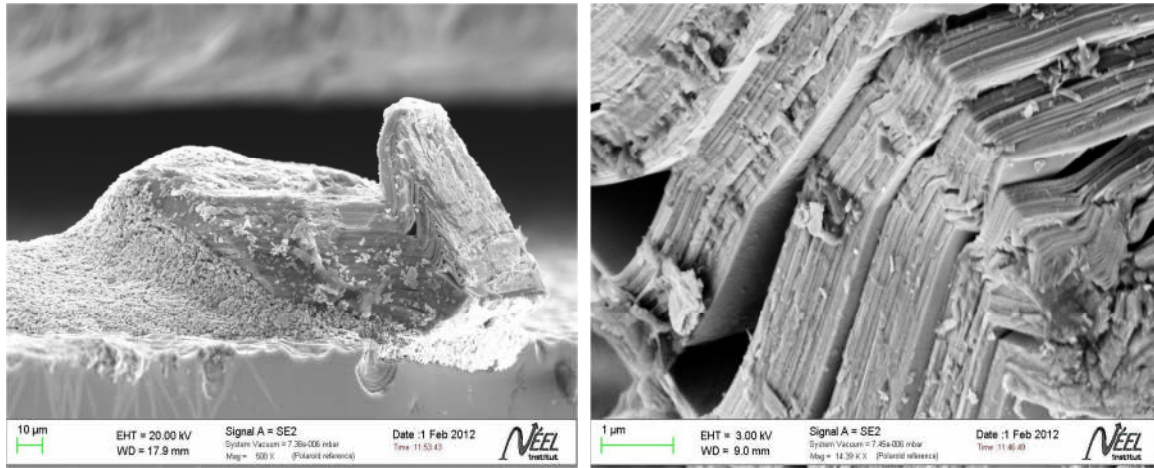


Figure II. 3 : Principaux types structuraux des chalcogénures lamellaires MX₂.

II. 1. 3. Synthèse des MX₂ purs :

La préparation des dichalcogénures lamellaires MX₂ est réalisée le plus souvent par action directe des éléments en tube de silice scellé sous vide primaire ou secondaire. Les éléments utilisés pour la synthèse sont des poudres de grande pureté. Le cycle de chauffage doit être bien précis pour les mélanges stœchiométriques, ou présentant un léger excès de quelques pour milles en chalcogène. Celui-ci, apparemment arbitraire, est en fait très logique: les étapes à basse température (700-800 K) sont destinées à consommer le maximum de chalcogène; le chauffage à haute température (1023-1173 K) favorise, quant à lui, une bonne cristallisation. Par ailleurs, il provoque la décomposition des trichalcogénures formés en très faibles quantités au cours de la montée en température. Plusieurs polytypes peuvent être

obtenus suivant la composition et le mode opératoire. Les échantillons de $2H-NbSe_2$ représentés dans la figure II. 4 ont été synthétisés par la technique de croissance en phase vapeur dans des tubes scellés, en quartz, avec de l'iode comme agent de transport [12].



(a)

(b)

Figure II. 4 : (a) 2chantillons 13-C5 de $2H-NbSe_2$ collés à la laque argent sur un wafer de silicium. L'axe \vec{c} est vertical dans le plan de la photographie. Les lamelles des plans $(\vec{a}\vec{b})$ sont clairement visibles. Un coin a été plissé suite à une chute de l'échantillon (postérieures aux mesures). (b) La structure lamellaire apparaît encore plus clairement dans le coin replié.

Pour l'étude des propriétés physiques, la préparation de monocristaux de bonne qualité s'avère nécessaire. A partir des échantillons pulvérulents, il est possible par transport en phase gazeuse, d'obtenir des monocristaux [11]. Dans cette méthode de croissance cristalline, on réalise dans un four horizontal un gradient de température dans la direction longitudinale du tube. Cependant, un transport de la base vers la partie supérieure du tube doit aussi être envisagé. Un cristal sera de meilleure qualité s'il aurait poussé dans un gradient thermique faible. En contre partie, un tel transport dans des conditions plus proches de l'équilibre thermodynamique que celles habituellement réalisées, nécessitera des temps de réaction plus longs. Il faudrait prendre la précaution de répartir la poudre sur toute la longueur du tube. Un autre paramètre à ne pas négliger, est la qualité du vide réalisé lors du scellement de l'ampoule. Un vide poussé favorise le transport, la vaporisation et la convection de l'agent de transport étant optimale, l'inhibition de la nucléation par les impuretés gazeuses est évitée.

II. 1. 4. Paramètres structuraux des MX_2 purs :

La maille élémentaire comprend deux côtés a et b égaux séparés par un angle de 120° (figure II. 5). L'axe \vec{c} est perpendiculaire au plan formé par les axes a et b . Les coordonnées du métal de transition et des chalcogènes sont : M (0 0 0) ; X ($1/3$ $2/3$ z), X ($2/3$ $1/3$ z) pour la phase octaédrique 1T. Les coordonnées des MX_2 qui cristallisent dans la phase 2H, sont les suivantes : M (0 0 $1/4$), M (0 0 $3/4$) ; X ($1/3$ $2/3$ z), X ($2/3$ $1/3$ z), X ($1/3$ $2/3$ $1/2-z$), X ($2/3$ $1/3$ $1/2-z$), avec z est le paramètre interne. Les valeurs des paramètres de maille des 1T-TaS₂ et 2H-NbSe₂ à 300 K, leurs groupes d'espace et leurs positions atomiques sont pris comme exemples et sont montrés dans figure II. 5.

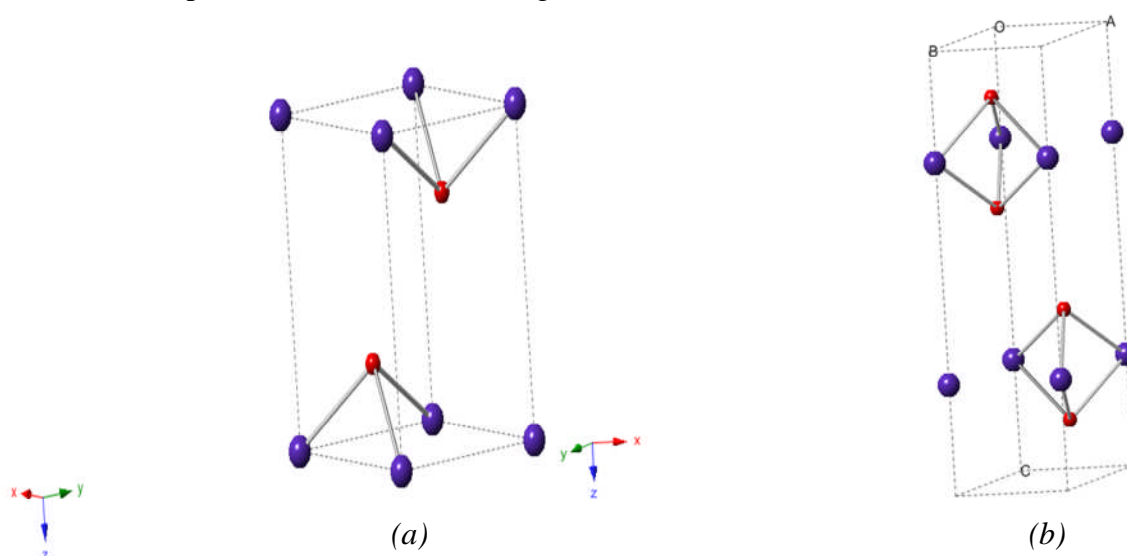


Figure II. 5: Mailles primitives des dichalcogénures de métaux de transition MX_2 , (a) phase octaédrique des “1T- MX_2 ” de groupe d’espace $P\bar{3}m1$ (n° 164) et (b) phase trigonale prismatique des “2H- MX_2 ” de groupe d’espace $P63/mmc$ (n° 194). Avec M (en bleu), X (en rouge).

II. 2. Les composés d’intercalation (ou d’insertion):

II. 2. 1. Etat de l’art et Synthèse des A_xMX_2 :

Les composés d’intercalation par lithium dans les dichalcogénures de structure bidimensionnelle ont été rapportés pour la première fois par Rüdorff en 1965[13]. Ce champ de recherche s’est avéré fructueux rapidement. Une première étude approfondie sur les chalcogénures ternaires avec les métaux alcalins et les métaux de transition a été établie par W. Bronger [13]. En outre, la synthèse des chalcogénures quasi-unidimensionnels mène à de

nouvelles perspectives, étant donné leur capacité d'insertion. La réaction d'intercalation par des molécules ou des ions dans la structure hôte doit se réaliser de façon à permettre un retour réversible à l'état initial, par réaction thermique ou chimique appropriée. Cette définition de réversibilité différencie alors les chalcogénures ternaires des composés d'intercalation. Elle implique également des caractéristiques géométriques spécifiques du réseau hôte, en raison de la grande anisotropie de ses liaisons chimiques.

Au début des années 70, stimulés par le travail sur les propriétés supraconductrices des chalcogénures lamellaires MX_2 , Broadhead et Butherus [14 - 16] ont démontré la faisabilité d'utiliser des matériaux stratifiés tels que le NbSe_2 , TaS_2 , TiS_2 , etc. comme cathodes réversibles dans des batteries non aqueuses. En ce moment, on a pensé que la structure MX_2 a servi comme matériau hôte inerte pour activer l'intercalation électrochimique des espèces telle que l'iode $\text{Li/LiI} : \text{carbonate de propylène} / \text{I}_2 - \text{MX}_2$. Pour le composé $\text{Li/I}_2 - \text{MX}_2$, la réaction a été postulée comme suit :



Plus tard, Trumbore, Broadhead and Putvinski [17 - 19] ont prouvé que certains trichalcogénures MX_3 tels que NbSe_3 , NbS_3 , etc. avaient un comportement réversible, se qui leur confère la possibilité d'être utilisés comme cathodes pour la conception de batteries au lithium sans présence d'iode I_2 . Au début des années 80, le composé $\text{MX}_{4.5}$ a été synthétisé, il a été montré par Murphy, Trumbore et Carides [20] qu'il se comportait également réversiblement. Avec la prolifération de nouveaux matériaux de cathodes et l'intérêt de leur extension par plusieurs organismes qui s'intéressent aux systèmes réversibles de la cathode, une meilleure compréhension de ce mécanisme a été développée. On a démontré que la relation redox principale pour des cathodes fabriquées à partir de composés MX_y est du type [21– 23] :



Un exemple type de cette réaction électrochimique est l'intercalation topotactique des ions Li^+ dans la structure lamellaire MX_y accompagnée d'une réduction de M^{4+} à M^{3+} ; et pour des chalcogénures plus complexes, un cleavage des liaisons $\text{X} - \text{X}$ a été possible.

La clé d'utilisation des composés MX_y comme cathode pour batteries rechargeables pratiques est liée au degré de topotacticité de la réaction (2). L'intégrité structurale des MX_y doit impérativement être maintenue au cours des cycles de charges et décharges des ions de

lithium. Une autre mesure utile à prendre en considération pour calibrer le matériau de cathode, est que le couple Li/MX_y fournit une haute tension suffisante pour activer les réactions redox.

Le processus d'intercalation a pour conséquence d'écarter les couches des dichalcogénures. L'élément inséré sera très électropositif (le métal alcalin par exemple) qui déterminera une ionisation A^+ , $[\text{MX}_n]^-$ montrera une mobilité élevée des molécules organiques ou inorganiques capables de se déplacer entre les couches $[\text{MX}_n]$.

II. 2.2. Principaux types structuraux des A_xMX_2 :

Les composés d'insertion peuvent être obtenus avec des molécules bases de Lewis et divers ions métalliques, en particulier avec A^+ , ions de métaux alcalins. Les A_xMX_2 peuvent appartenir au stade I, II, ... Dans les composés de stade I, tous les espaces interfeuilletés sont occupés, dans les composés de stade II, un espace sur deux. La coordinence du métal alcalin peut être octaédrique ou trigonale prismatique. Cela dépend de trois facteurs : la taille, le taux d'atomes insérés et la nature de la liaison $\text{M}-\text{X}$ dans les feuilletés de la structure hôte. Les modèles structuraux, et pour une large part les phases limites, peuvent être prévues en accord avec un diagramme d'ionocité.

Le grand nombre d'espèces d'intercalation possibles peut être répertorié de façon pratique en se donnant deux repères :

- D'une part, la coordinence exercée par l'élément de transition M au sein des feuilletés $[\text{X}-\text{M}-\text{X}]$: elle peut être octaédrique entre deux couches anioniques se succédant selon une séquence $\text{ABABAB}\dots$ de type hexagonal compact, ou bien trigonal prismatique entre couches anioniques superposées AA BB AA BB , etc.
- D'autre part, l'ordre de succession des feuilletés les uns par rapport aux autres : l'empilement mène dans ses modes les plus simples, soit à l'édifice CdI_2 (cas de TiS_2) à partir d'un feuillet $[\text{X}-\text{M}-\text{X}]$ octaédrique, soit à l'édifice NbS_2 2H de type 2H à partir d'un feuillet $[\text{X}-\text{M}-\text{X}]$ trigonal prismatique MoS_2 , comparé sur la figure II. 3 à TiS_2 et NbS_2 , apporte une première complication : deux feuilletés ont glissé l'un par rapport à l'autre, de telle sorte que les atomes de soufre du deuxième feuillet se trouvent à la verticale des atomes de molybdène du premier. Il s'agit là cependant d'une complication mineure affectant des

édifices de type 2s (deux feuillets selon l'axe \vec{c}), mais on imagine aisément la multitude des structures possibles en faisant intervenir des feuillets différents et en multipliant les types de glissements : la figure II. 3 illustre des modèles 2Ha, 3R, 4Ha à feuillets prismatiques aux côtés d'un édifice 6R avec alternance de feuillets octaédriques et prismatiques (TaSe₂, 6R). Un dernier type de complication peut enfin intervenir par plissement des feuillets. C'est le cas notamment des formes hautes température de MoTe₂ et WTe₂ et des dérivés du technétium et du rhénium. Ce type de déformation répond à la formation de liaisons métal-métal dans des directions particulières. MoTe₂ et WTe₂ présentent ainsi des triples chaînes métal-métal dans les feuillets avec apparition d'un état métallique.

Mis en présence d'une solution d'un métal alcalin A dans l'ammoniac liquide [24– 26], un chalcogénure MX₂ peut engendrer une série de phases non stœchiométriques A_xMX₂ (0 < x ≤ 1). Les préparations peuvent se faire également par voie sèche [27, 28] par mise en œuvre du butyllithium [29] ou selon des processus électrochimiques [30– 32].

Certaines de ces phases sont de stade I, d'autres de stades II et IV : cela veut dire que l'alcalin occupe tous les espaces interfeuillets ou seulement un sur deux, voire un sur quatre. La coordinence prise par l'alcalin entre feuillets successifs [X-M-X] apporte une seconde distinction et une explication du grand nombre de phases [33, 34]. On distinguera ainsi entre deux phases Ia par exemple à coordinence octaédrique et phases Ib à coordinence prismatique pour l'alcalin.

Trois facteurs interviennent pour fixer la coordinence adoptée par l'alcalin et par suite le type structural [33]: la taille de l'alcalin, la teneur x, et la nature des liaisons M – X au sein des feuillets du réseau d'accueil. Un octaèdre s'accommode mieux qu'un prisme triangulaire de charges élevées sur les anions. Il est dès lors normal que pour un alcalin donné on trouve la forme Ia lorsque x est grand, ceci en accord avec le schéma général d'ionisation $x\text{A}^+[\text{MX}_2]^{x-}$. Le facteur taille joue dans le même sens en écartant plus au moins les feuillets : avec un alcalin plus petit les couches sulfurées sont plus proches et l'état prismatique ne saurait être stable. Au contraire, les alcalins les plus gros ne présentent que le type prismatique. Une liaison M – X plus ionique favorise le mode octaédrique en plaçant que l'anion une charge négative formelle plus importante. Tous ces facteurs ont été utilisés dans la

construction d'un diagramme général ionicité-structure susceptible d'être utilisé à la prévision des types structuraux et à la détermination de certaines limites de phases [35].

II. 2.3. Propriétés électroniques des A_xMX_2 :

Un feuillet [X-M-X] joue un rôle d'écran entre couches A^+ intercalées. Des systèmes d'intercalaires obtenus avec des structures d'accueil à feuillets plus épais (cas de Ta_2S_2C) mettent bien en évidence cet effet d'écran [36].

La structure de bande du réseau d'accueil intervient dans la plus ou moins grande facilité d'insertion. Un chalcogénure tel que ZrS_2 ou TiS_2 , à large bande t_{2g} vide, se prête plus facilement à l'insertion que NbS_2 où l'électron cédé par l'alcalin doit être accueilli dans la bande étroite d_{z^2} à demi pleine. Dans ce dernier cas, la saturation « géométrique » correspondant à $x = 1$ n'est pas atteinte. MoS_2 qui accueille l'électron sur une bande plus haute mène aux intercalaires les plus stables.

La chimie des intercalaires se résume en deux sortes de réactions : réactions de destruction avec régénération du réseau d'accueil, et réaction d'addition avec fixation du réactif (eau, ammoniac).

En fonction de l'insertion, d'importants changements dans les propriétés physiques sont observés. Un comportement métallique et une supraconductivité sont ainsi induits dans les chalcogénures semi-conducteurs MoS_2 et WS_2 . L'insertion offre en premier lieu un moyen pour arriver à une haute densité d'états. Elle transforme aussi une structure bidimensionnelle en un modèle tridimensionnel et par suite contribue à la suppression des instabilités structurales liées aux ondes de densité de charge.

II. 2.4. Domaines d'applications des A_xMX_2 :

D'un point de vue pratique, les composés intercalaires ont suscité de l'intérêt dans divers domaines, cependant c'est leur utilisation dans les systèmes électrochimiques (piles thermique ou batteries) qui a mené au plus grand nombre de réalisations concrètes. Une batterie TiS_2 -lithium où l'électrolyte est une solution de perchlorate de lithium dans le carbonate de propylène a donné de bons résultats [37].

En conclusion, il faudrait signaler l'intérêt récemment suscité par les chalcogénures unidimensionnels ou pseudo unidimensionnels tels que NbSe₃ [38] ou I_{0,33}NbSe₄ [39]. Le NbSe₃ en particulier présente deux ondes de densité de charge pouvant être attribuées, l'une à la structure bidimensionnelle, l'autre à la forte anisotropie unidimensionnelle au sein des feuillets [40].

II. 3. Propriétés de transport électronique dans les A_xMX₂ :

II. 3.1. Notions fondamentales :

L'alcalin a une bonne mobilité entre les feuillets MX₂ du réseau d'accueil ainsi que l'ont montré les études RMN [41-43]. Cependant, leur faible conductivité électronique limite leur emploi comme conducteurs ioniques dans des piles ou batteries. Il a été possible d'augmenter la conductivité électronique induite par insertion en substituant l'élément M au sein du feuillet [X-M-X] en même temps que l'ont intercale entre feuillets [44, 45]. Les phases A_xM^{III}_x-Zr_{1-x}-XS₂, par exemple, répondent à cette proposition (M = In, Y, Ga, Sc).

II. 3.2. Dopage :

Le dopage dans les dichalcogénures de métaux de transition est en général une réaction d'oxydoréduction qui consiste à introduire, par voie électrochimique ou chimique, des espèces accepteuses (dopage de type p réalisé par des oxydants) ou donneuses d'électrons (dopage de type n réalisé par des réducteurs) entre les couches des MX₂ de nature semi-conductrice. On fait ainsi apparaître des charges électriques, par conséquent la conductivité augmente fortement pour atteindre des valeurs proches de celles des métaux. L'augmentation du taux de dopage aboutit à une transition métal – isolant.

Les espèces introduites lors du dopage, souvent appelées « dopant ou contre ions », demeurent dans le matériau dans des sites bien déterminés et assurent l'électroneutralité de l'ensemble. Leur présence à proximité du métal de transition n'est pas sans conséquence sur les propriétés de transport électrique du matériau : il a été montré que leur rôle pouvait être déterminant dans la mise en solution [46], dans l'organisation structurale [47] et dans la stabilisation d'un état de type métallique [48].

II. 3. 3. Les porteurs de charges :

La structure friable de ces matériaux due à la nature des liaisons chimiques entre les feuillets [X-M-X] induit un fort couplage électron – phonon. Une charge introduite lors du dopage provoque une déformation locale de la chaîne et crée un état localisé dans la bande interdite; on parle alors de défauts chargés localisés. En effet, ces quasiparticules (défauts + charge) provoquent un désordre dans le cristal. Ce désordre a pour effet la localisation des états électroniques particulièrement drastique à basse dimension.

Les causes du désordre sont multiples et se manifestent à différentes échelles. On parlera de défauts homogènes lorsqu'on se place à l'échelle moléculaire et de désordre hétérogène pour les échelles mésoscopiques et macroscopiques. L'organisation du matériau, donc la quantité et le type de défauts rencontrés, est déterminante quant aux propriétés de la conduction. Le mode de synthèse chimique et la mise en forme interviennent de façon critique dans l'existence de l'ordre au sein des MX_2 . Dans un dichalcogénure de métal de transition métallique (TaX_2/NbX_2), le nombre de porteurs de charges reste constant et sa conductivité croît lorsque la température diminue parce que la mobilité augmente. A l'inverse, dans les semi-conducteurs la conductivité décroît de manière exponentielle quand la température diminue car les porteurs de charges doivent être excités thermiquement pour "sauter" le gap et entrer dans la bande de conduction.

La structure cristalline anisotrope des composés lamellaires entraîne une anisotropie de la conductivité et de la mobilité. Les rapports mesurés d'anisotropie parfois très élevés sont à mettre sur le compte de défauts d'empilement et sur leur pouvoir de diffusion des porteurs. Les anisotropies élevées mesurées sur certains monocristaux sont par conséquent de nature extrinsèque. Par exemple, à la création de défauts lors de la manipulation des échantillons.

II. 3. 4. Les effets de défauts sur les propriétés physiques :

Dans les matériaux réels qu'on étudie existent inévitablement des défauts dont l'origine est assez variée. Les irradiations provoquent de nombreux déplacements d'atomes dans le cristal. A chaque site vacant correspond un atome interstitiel logé dans une lacune de Van der Waals : ce sont des défauts de Frenkel. Le désordre ainsi introduit, provoque une modification importante des propriétés physiques de ces matériaux [49, 50]. Les conditions locales d'écrantage autour d'un défaut modifient la répartition électronique et affectent l'onde de densité de charge. Au-delà d'une densité critique de défauts, les transitions de phase

disparaissent et il ne subsiste plus qu'une phase incommensurable, correspondant à une structure désordonnée.

Un autre type de défauts est obtenu par dopage ou substitution. Nous rappelons les principaux résultats :

- a- La création de défauts dans les sous-réseaux des anions, par exemple en remplaçant une partie des atomes du sélénium par des atomes de soufre. Ceci ne supprime pas ces transitions de phase.
- b- Hormis les défauts obtenus par substitution, les techniques utilisées pour la création de défauts comme l'irradiation par les neutrons [51] et l'irradiation par les électrons de très haute énergie. Ces irradiations présentent des avantages intéressants : homogénéités des défauts créés, et des concentrations en défauts contrôlés, mais lorsqu'elles sont très faibles.

Par irradiation avec des particules de haute énergie, des lacunes se créent dans les plans d'atomes du métal de transition et se logent dans les lacunes de Van der Waals entre les feuillets. Dans ce cas 1% d'atomes déplacés suffisent pour détruire les transitions de phase. Ceci montre l'importance de la nature des défauts créés. L'onde de densité de charge est beaucoup plus affectée, en raison de la grande influence du défaut sur le système électronique.

II. 3. 5. Propriétés de transport des A_xTiS_2 et A_xTaS_2 :

II. 3. 5. 1. Propriétés de transport dans les composés d'intercalation au lithium Li_xTiS_2 et Li_xTaS_2 :

Une des caractéristiques les plus intéressantes des dichalcogénures intercalées par lithium /sodium est la mobilité rapide (ou diffusivité chimique élevée) du métal alcalin. Les déterminations expérimentales des diffusivités chimiques ont été rapportées pour les Li_xTiS_2 , Li_xTaS_2 , Na_xTiS_2 et Na_xTaS_2 [52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59]. Plusieurs techniques d'accumulateurs électrochimiques ont été utilisées pour déterminer le coefficient de diffusion chimique du lithium inséré dans TiS_2/TaS_2 polycristallin à température ambiante [56, 58, 59]. Ainsi, il a été montré que le coefficient de diffusion du lithium dans le Li_xTaS_2 varie avec la composition x , et décroît lorsque x est inférieur à 0,2 ou supérieur à 0,8. La diffusivité du lithium atteint une valeur maximale d'environ 3×10^{-8} et 10^{-7} cm^2/s à 30 et 70 ° C, respectivement [56]. Une pénétration de l'électrolyte pourrait influencer les valeurs de

diffusivité calculées, soit en changeant l'aire interfaciale d'électrode- électrolyte ou par modification de la variation temporelle de la tension de la cellule.

II. 3. 5. 2. Propriétés de transport dans les composés d'intercalation au sodium Na_xTiS_2 et Na_xTaS_2 :

La diffusivité chimique du sodium dans les Na_xTiS_2 et Na_xTaS_2 à 25°C a également été déterminée en utilisant la technique d'impulsion du courant [55, 59]. De la grande incertitude expérimentale, il a été montré que la diffusivité du sodium dans le Na_xTiS_2 varie avec la composition x , en contraste avec le comportement observé constant pour la diffusivité du lithium dans le Li_xTiS_2 . Les grandes incertitudes expérimentales sont considérées en raison de la pénétration de l'électrolyte liquide dans les pastilles d'électrodes du TiS_2 . Rajouter à cela, un autre facteur de complication dans le système Na_xTiS_2 est la présence de trois phases distinctes dans la gamme de composition entre $x = 0$ et 1.0. Toutefois, il a été noté que la diffusivité chimique du sodium dans le Na_xTaS_2 , qui varie de façon significative avec la composition du sodium, atteint une valeur maximale de $3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ à $x \sim 0,33$, presque similaire à celle du Li_xTaS_2 .

II. 4. Propriétés électroniques des dichalcogénures à basse température : CDW et supraconductivité

II. 4. 1. Introduction :

L'intérêt que les physiciens portent depuis de nombreuses années aux composés lamellaires a été ravivé récemment par la découverte dans un certain nombre de matériaux, les dichalcogénures de métaux de transition MX_2 , des instabilités structurales d'un type particulier : distorsions périodiques du réseau incommensurable avec la période du réseau primitif, accompagnée d'ondes de densités de charge électronique. Ces transitions de phases trouvent leur origine dans le caractère bidimensionnel de la surface de Fermi qui reflète la structure des composés métalliques, particulièrement les NbX_2 et TaX_2 . L'apparition d'une onde de densité de charge s'accompagne de nombreuses anomalies dans les propriétés électriques et magnétiques. Ce phénomène a été étudié expérimentalement par diffraction d'électrons [60, 61], diffraction de neutrons et techniques optiques [62, 63], Mossbauer [64], ESCA [65], et à une échelle plus microscopique par résonance magnétique nucléaire (RMN) [66– 68]. Ainsi, des transitions métal- isolant ou métal- métal peuvent apparaître dans les différents polytypes de ces composés. Certains d'entre eux deviennent supraconducteurs à basse température, et l'étude de la relation entre instabilité structurale et supraconductivité a

pu y être particulièrement développée grâce à l'effet de température. Dans cette partie, nous développerons ces différentes notions qui vont nous permettre d'éclaircir quelques ambiguïtés liées à l'anisotropie des structures cristallines des MX_2 à basses températures.

II. 4.2. Les ondes de densité de charge CDW :

Les MX_2 présentent un fort couplage électron-électron ainsi qu'un fort couplage électron-phonon. Cela produit une grande variété d'instabilités électroniques, qui suscite un intérêt continu depuis une quarantaine d'années. En particulier en début des années 70, ils furent les premiers matériaux non unidimensionnels dans lesquels ont observé une onde de densité de charge. De plus, la famille des polytypes 2H présente la coexistence d'une phase supraconductrice avec des ondes de densité de charge (*en anglais : Charge Density Waves CDW*), comme dans 2H-TaS₂, 2H-TaSe₂ et 2H-NbSe₂.

Dans un solide cristallin les noyaux des atomes sont disposés selon une structure périodique, et les électrons se répartissent entre tous ces noyaux avec une certaine densité spatiale $\rho_0(\vec{r})$. En première approximation, il existe deux types d'électrons dans le cristal :

- Les électrons de cœur sont chacun localisés autour d'un noyau spécifique. La répartition de leur densité reflète la structure périodique du cristal.
- Les électrons de valence sont délocalisés sur l'ensemble du cristal, ils n'appartiennent à aucun atome en propre. Leur densité est donc répartie de façon plus uniforme dans le cristal, mais elle conserve tout de même la périodicité de la structure cristalline sous-jacente : c'est un état de Bloch.

Dans les deux cas, la densité électronique $\rho_0(\vec{r})$ présente donc la même symétrie que la structure cristalline initiale.

Dans ce contexte, une onde de densité de charge correspond à une modulation supplémentaire de la densité électronique, avec une périodicité plus grande que celle du réseau initial (figure II. 7).

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})(1 + \alpha(\vec{r})) \quad (\text{II. 1})$$

où $\alpha(\vec{r})$ est une fonction périodique. Par exemple pour une fonction sinusoïdale de vecteur d'onde \vec{q} , de période spatiale $\lambda = 2\pi/|\vec{q}|$, et de déphasage ϕ :

$$\alpha(\vec{r}) = \rho_1 \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} + \phi) \quad (\text{II. 2})$$

Sous l'effet du potentiel statique créé par cette modulation, les noyaux vont se déplacer légèrement et induire une distorsion périodique du réseau PLD (*en anglais : periodic lattice distortion*) de même période spatiale λ . Inversement, si le réseau de noyau était distordu périodiquement, la densité électronique s'adapterait à ce nouveau potentiel en formant une CDW.

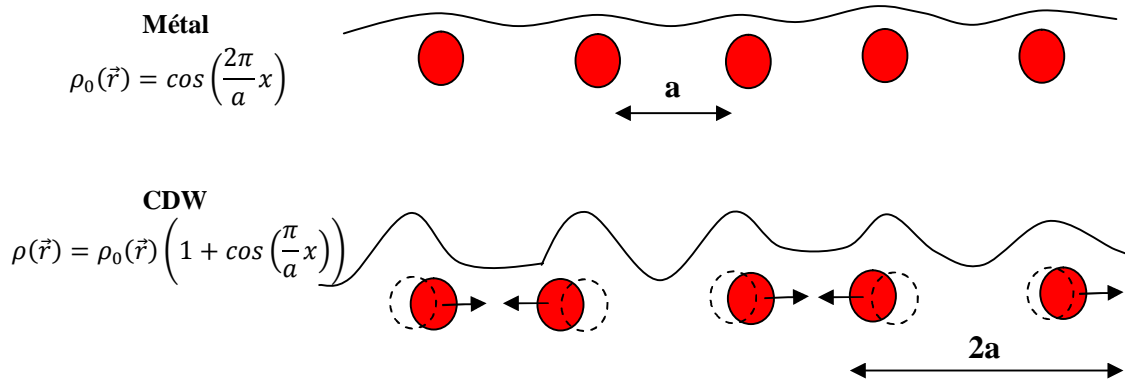


Figure II. 6 : Représentation schématique d'une chaîne d'atomes (disques rouges). (En haut) État de Bloch, phase métallique : la densité électronique (ligne noire) conserve une légère trace de la périodicité sous-jacente du cristal. (En bas) Phase onde de densité de charge (CDW) : la densité électronique est modulée avec une période plus grande que celle du cristal initial (cercles en pointillés), et la chaîne d'atomes est distordue périodiquement (PLD).

Certains auteurs définissent la CDW à partir de la modulation de la densité électronique seulement. La modulation des électrons de valence peut être détectée par microscopie tunnel à balayage (STM). Mais expérimentalement, une CDW est toujours accompagnée d'une PLD. Il est ainsi possible soit de mesurer le déplacement des noyaux, par diffraction élastique des neutrons, soit de mesurer le déplacement des électrons de cœur qui suivent le mouvement des noyaux, par diffraction élastique des rayons X.

Les systèmes à onde de densité de charge ont pour leur part été l'objet d'études intensives essentiellement dans les années 80, puis ont connu un renouveau relativement récent suite aux problématiques de type *liquide de Luttinger* dans ces systèmes. Ces derniers se sont révélés importants d'un point de vue fondamental dans la compréhension de la physique des électrons à une dimension supérieure à 1 et inférieure à 3.

II. 4. 3. Les transitions de phases à basse température :

II. 4. 3. 1. Interaction électron-phonon :

II. 4. 3. 1. 1. Instabilité de Peierls et CDW :

Une interprétation des résultats expérimentaux en termes de couplage électron-phonon fort fut proposée par MacMillan, et poursuivie par d'autres auteurs. Des interprétations théoriques d'interaction électron-phonon et de corrélation électron-électron sont développées dans cette section.

La signature des matériaux corrélés est divulguée par l'existence de phases métallique et isolante, ainsi que les transitions entre elles. Ces transitions métal-isolant (*en anglais : Metal Insulating Transition MIT*), peuvent être provoquées par la température, la pression, le dopage, ou par d'autres influences externes. Deux mécanismes sont possibles pour de telles transitions MIT : a) l'instabilité de Peierls, causée par interaction entre électrons et phonons ; b) la transition de Mott-Hubbard, causée par les corrélations électron-électron [69].

II. 4. 3. 1. 2. Mécanisme de Peierls- Fröhlich :

C'est en 1955 que Peierls prédit un phénomène à l'origine de ce qu'on appelle les ondes de densité de charge. Initialement, il s'agissait de décrire les propriétés d'un métal supposé quasi-1D, le Bismuth. Il partit du cas simple suivant : dans certains solides conducteurs, les électrons interagissent peu entre eux ou avec le réseau et peuvent être décrits par le modèle des électrons libres.

Dans le TaS₂, l'instabilité de Peierls provoque un changement de la nature électronique du matériau, ainsi le TaS₂ métallique devient isolant [70]. Dans des circonstances spécifiques, l'instabilité de Peierls peut devenir énergétiquement favorable pour qu'un cristal métallique subisse une distorsion spontanée du réseau. Cela, conduit à la formation de dimères atomiques et par conséquent son paramètre de maille sera doublé. Le coût en énergie encouru par cette déformation élastique est compensé par un abaissement de l'énergie électronique, dû à l'ouverture d'un gap de Peierls au niveau de Fermi. La présence de ce gap engendre une transformation métal – isolant dans le matériau. Ceci s'explique par le fait que dans l'espace réciproque, la zone de Brillouin est divisée en deux et un espace s'ouvre au niveau de Fermi, causant un abaissement de l'énergie électronique afin de compenser le coût

en énergie élastique [69]. La compréhension de cet état isolant est fondamentale puisqu'il entre en compétition avec la possibilité d'un ordre supraconducteur.

La modélisation complète d'un tel cristal composé d'un très grand nombre d'atomes et d'électrons est impossible. Une pareille situation, appelée système à N corps est insoluble formellement, et doit être résolue dans le cadre d'un formalisme statistique. Au lieu d'étudier le comportement de tous les atomes et électrons rentrant en jeu dans le cristal, nous serons amenés à faire intervenir l'approximation du champ moyen décrivant un électron plongé dans un potentiel moyen créé par les autres électrons et le réseau l'environnant. Il faut savoir que les propriétés électroniques des CDW, telle que la conduction, se développent dans une direction privilégiée du cristal, avec peu d'interactions dans les autres directions. Ainsi, le formalisme présenté dans cette étude se limitera à une seule dimension la plupart du temps.

Considérons maintenant une chaîne unidimensionnelle d'atomes régulièrement espacés d'une distance a , avec un électron par atome. La dispersion des états électroniques contient une bande électronique demi-remplie avec un gap en $\frac{\pi}{a}$ et un comportement métallique.

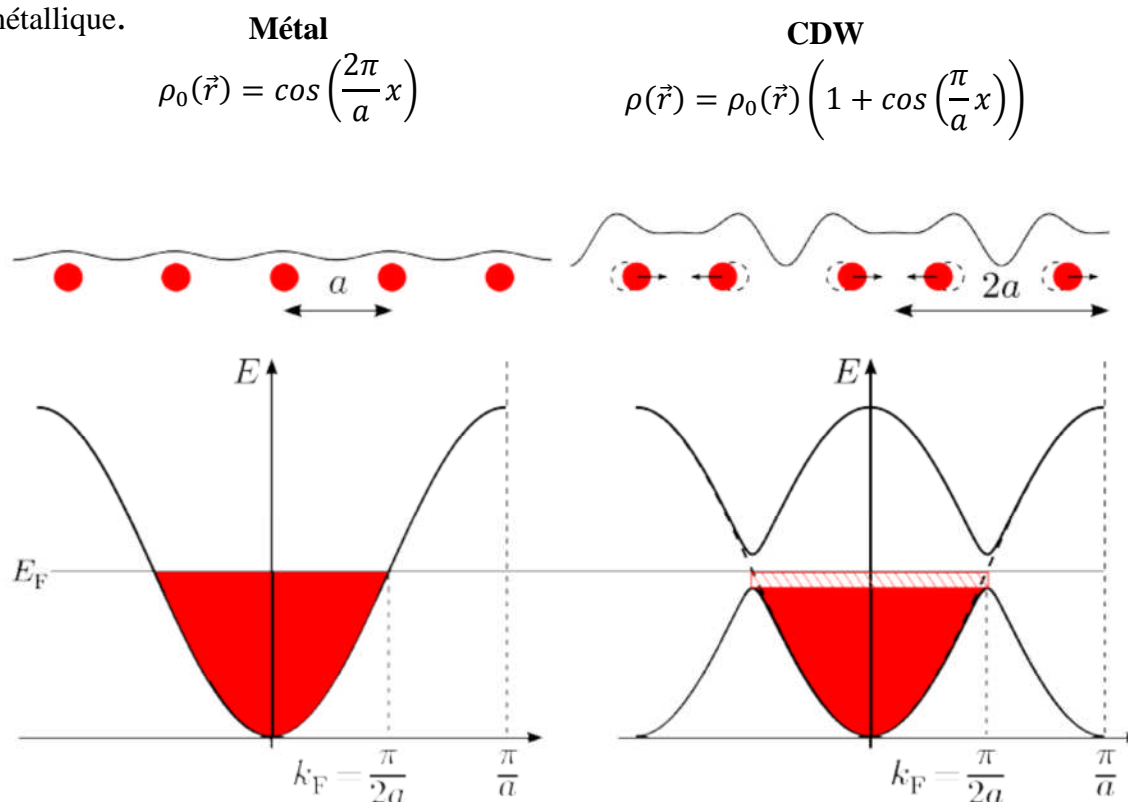


Figure II. 7 : Dispersion des états électroniques d'une chaîne d'atomes 1D au demi-remplissage. À gauche, dans la phase métallique, le bord de zone de Brillouin est en π/a et la norme du vecteur d'onde de Fermi k_F est égale à $\pi/2a$. À droite, dans la phase CDW, la nouvelle périodicité du réseau est $2a$. En conséquence le bord de zone est maintenant en $\pi/2a$ et un gap s'ouvre à cet endroit. Ceci abaisse l'énergie des états électroniques occupés (hachures rouges).

Considérons aussi une légère déformation périodique du réseau. Une superstructure de périodicité $2a$ apparaît, ce qui conduit à l'ouverture d'un gap en $\frac{\pi}{2a}$. La bande électronique est alors pleine et le matériau devient isolant.

Mais plus important : l'ouverture du gap a abaissé l'énergie des électrons proche de $\frac{\pi}{2a}$, comme indiqué par les hachures rouges (figure II. 7). Ce gain est contre balancé par le surcoût d'énergie élastique dû à la PLD.

L'équilibre entre les deux conduit à la formation de la CDW/PLD. Dans la théorie de Peierls-Fröhlich, ce gain est directement lié à la susceptibilité électronique $\chi_0(\vec{q})$.

$$\delta E_{elec} \propto -\chi_0(\vec{q}) = -\frac{1}{L} \sum_{\vec{k}} \frac{f_{\vec{k}+\vec{q}} - f_{\vec{k}}}{\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}} < 0 \quad (\text{II. 3})$$

Ici, $\varepsilon_{\vec{k}}$ représente l'énergie de la bande électronique, $f_{\vec{k}}$ représente le facteur de Fermi-Dirac $f(\varepsilon_{\vec{k}})$, L est la longueur de la chaîne atomique et l'élément de matrice entre les deux états de Bloch $|k\rangle$ et $|k+q\rangle$ est généralement pris constant égale à 1.

Il est relativement clair selon la figure II. 7 que le plus grand gain d'énergie est obtenu si le gap s'ouvre exactement au niveau de Fermi. L'expression de $\chi_0(\vec{q})$ traduit effectivement que le gain d'énergie est maximal en couplant des états dont l'occupation est différente ($f_{\vec{k}+\vec{q}} - f_{\vec{k}} \neq 0$), mais dont les énergies ne sont pas trop éloignées ($\varepsilon_{\vec{k}} - \varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}} \approx 0$), ce qui est exactement le cas des états situés juste en dessous et juste au-dessus du niveau de Fermi. La périodicité des CDW est ainsi naturellement fixée par deux fois le vecteur d'onde de la surface de Fermi $2\vec{k}_F$.

Ainsi, nous aurons démontré l'idée de Peierls stipulant qu'il est possible de diminuer l'énergie électronique totale du système unidimensionnel en ouvrant un gap au niveau de Fermi à condition de trouver un couplage du vecteur d'onde $2\vec{k}_F$.

II. 4. 3. 1. 3. Distorsion de Jahn-Teller :

Dans la section précédente, on a montré que dans les systèmes de basses dimensionnalités où les électrons sont confinés par un fort couplage électron-réseau, la déformation du cristal peut être énergétiquement favorable.

Cependant, il est également possible d'imaginer une situation où l'abaissement de l'énergie des électrons de cœur rapporte un déplacement d'atomes. Ce phénomène s'appelle l'effet de Jahn-Teller [71].

Afin de mieux comprendre cet effet, on décrit un exemple de cristal où les ions de Cu^{2+} (d^9) sont situés dans un environnement octaédrique (c'est-à-dire un champ en cristal cubique). Le champ local du cristal engendre un éclatement de deux bandes énergétiques ($L = 2$), pour former 5 états dégénérés : un niveau triplement dégénéré t_{2g} comprend les états d_{xy} , d_{yz} et d_{zx} est rempli de 6 électrons ; le deuxième niveau quand à lui, est doublement dégénéré et contient des états e_g comprenant des orbitales d_{x^2} et $d_{x^2-y^2}$ se trouvant occupés par les trois électrons restants (Figure II. 8).

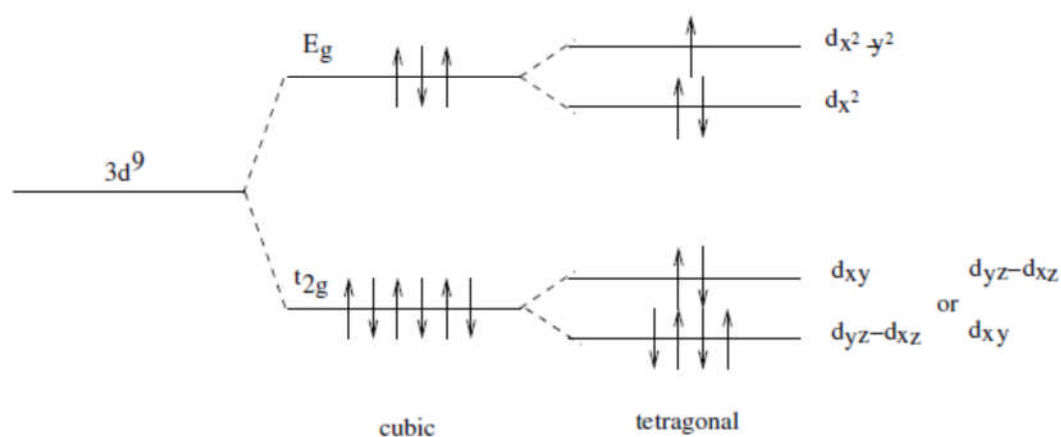


Figure II. 8 : Le dédoublement de bandes du Cu^{2+} , $s = 1/2$ (spin) et $L = 2$ (la bande énergétique) dans un environnement cubique (sans distorsion de Jahn-Teller) et dans un environnement tétragonal (avec distorsion de Jahn-Teller).

Si maintenant on applique une déformation sur tous les octaèdres le long de l'axe \vec{c} , la symétrie du cristal sera réduite en structure tétragonale. Ainsi un autre dédoublement est induit dans l'arrangement. Ce dédoublement peut être facilement calculé si la déformation est suffisamment petite, de sorte qu'elle puisse être traitée comme une perturbation. Le niveau t_{2g} est de ce fait divisé en états de faible énergie doublement dégénérés, contenant quatre électrons (d_{xz} , d_{yz}), et un état d'énergie plus élevée (d_{xy}) avec deux électrons. En revanche, l'énergie totale des trois états reste la même. D'autre part, le haut du niveau e_g est divisé à l'intérieur du niveau inférieur d_{x^2} contenant deux électrons et le niveau supérieur $d_{x^2-y^2}$ dans lequel le dernier électron est placé, ayant pour résultat un abaissement de l'énergie. Malgré que ce gain d'énergie soit proportionnel à l'ampleur de la déformation, la contrainte induite

dans la structure est encore équilibrée. Ainsi, l'effet Jahn- Teller se produit principalement pour les petits déplacements.

II. 4. 3. 2. Corrélations électron – électron :

II. 4. 3. 2. 1. La transition de Mott-Hubbard

La transition de Mott-Hubbard est un mécanisme purement électronique qui produit une transition métal-isolant résultant des corrélations physiques décrite par le modèle d'Hubbard.

Dans ce modèle, le mouvement des électrons entre les sites du réseau est régie par les deux paramètres U et W . La répulsion de Coulomb U dans un site est proportionnelle au coût en énergie quand un site du réseau est simultanément occupé par deux électrons. La largeur de bande W mesure la tendance qu'ont les électrons à minimiser leur énergie cinétique par leur délocalisation entre les sites du réseau. Comme présenté dans la figure II. 9, un grand rapport de U/W favorise la localisation des électrons et par conséquent l'état isolant. Tandis, qu'une faible valeur de ce rapport entraîne les électrons à devenir itinérants et le matériau à être conducteur. A une certaine valeur intermédiaire de U/W , la bande de conduction à moitié remplie se divisera en deux bandes par la création d'un gap de corrélation d'Hubbard (d'ordre U) dans la densité d'états électroniques. Comme aucun mouvement atomique n'est appliqué, l'échelle de temps appropriée de la transition de Mott-Hubbard est celle du mouvement électronique, soit 10 fs et plus.

Un matériau particulièrement intéressant pour étudier la transition MIT est le dichalcogénure de tantale de phase 1T. Ce matériau se compose de couches S-Ta-S faiblement liées les unes aux autres et qui, à la température ambiante, montrent une formation d'ondes de densité de charge CDW incommensurables qui servent à partager les états d du Ta en trois bandes. A partir de la couche supérieure à moitié remplie, le matériau est métallique. En dessous de 180 K, la CDW se ferme sur le réseau et la résistivité augmente par un facteur de 10. Afin d'étudier la nature de la transition métal-isolant MIT dans ce matériau. Ces deux observations plaident fortement en faveur d'une prédominance de transition Mott-Hubbard MIT dans le 1T-TaS₂. D'autres méthodes de rayons X puissantes, en particulier les techniques d'absorption des rayons X (XANES) et de résonance inélastique des rayons X (RIXS), peuvent fournir des informations similaires pertinentes aux effets de bandes électroniques.

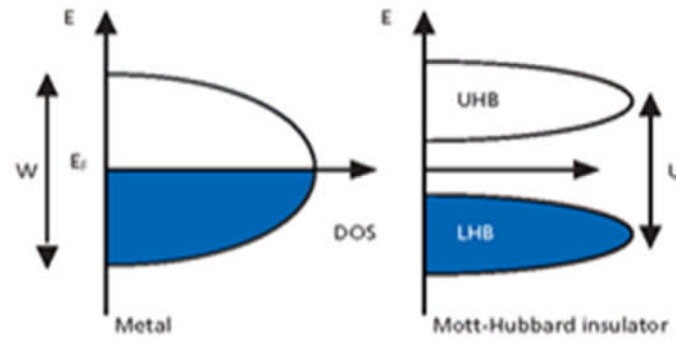


Figure II. 9 : L'ouverture des bandes (supérieures), et les densités d'états électroniques dans le modèle d'Hubbard.

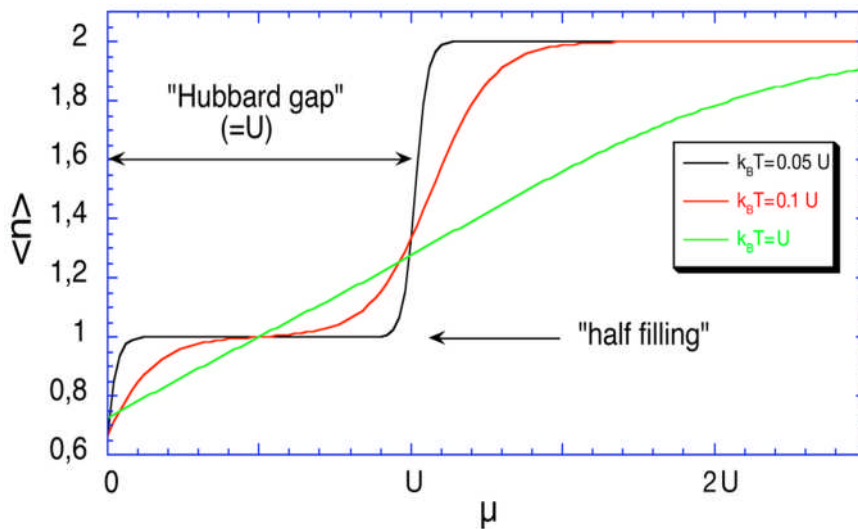


Figure II. 10 : Courbe illustrative des états $\langle n \rangle$ en fonction du potentiel chimique μ de la transition métal-isolant par la formation du gap d'Hubbard.

II. 4. 3. 2. 2. Le modèle d'Hubbard :

Le modèle d'Hubbard est le modèle le plus simple des particules en interaction dans un réseau et le point de départ pour de nombreuses descriptions des systèmes à corrélation d'électrons. Ce modèle est basé sur l'hamiltonien d'Hubbard :

$$H = -W \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma} + U \sum_i n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (\text{II. 4})$$

où $c_{j\sigma}^\dagger$ et $c_{i\sigma}$ sont des opérateurs de création et d'annihilation d'électrons, respectivement. $n_{i\sigma}$ représente $c_{j\sigma}^\dagger c_{i\sigma}$ et c'est l'opérateur de nombre d'électrons. Les principaux paramètres du

modèle sont W et U , la répulsion de Coulomb dans les sites et la largeur de la bande d'électrons, respectivement.

Prenons deux cas limites :

a) Les électrons statiques ($W = 0$) : il n'est maintenant pas commode de prendre en compte qu'un seul site, ainsi les différents états possibles sont $\{0, \uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow\}$, c'est-à-dire un état vide, un seul spin up, un seul spin down ou un état doublement occupé, respectivement. On calcule maintenant la fonction de partition Z et l'occupation moyenne du site thermiquement activé :

$$Z = \sum_{\alpha} \langle \alpha | e^{-\beta(H\mu n)} | \alpha \rangle = 1 + e^{\beta\mu} + e^{\beta\mu} + e^{-\beta U + 2\beta\mu} \quad (\text{II. 5})$$

$$\langle n \rangle \frac{1}{Z} \sum_{\alpha} \langle (n_{\uparrow} n_{\downarrow}) e^{-\beta(H-\mu n)} | \alpha \rangle = \frac{1}{Z} [0 + e^{\beta\mu} + e^{\beta\mu} + 2e^{-\beta\mu + 2\beta\mu}] = \frac{2(e^{\beta\mu} + e^{-\beta U + 2\beta\mu})}{1 + 2e^{\beta\mu} + e^{-\beta U + 2\beta\mu}} \quad (\text{II. 6})$$

où $\beta = 1/k_B T$ et $\mu \equiv \frac{\partial E}{\partial n}$ est le potentiel chimique. La courbe des états $\langle n \rangle$ en fonction du potentiel chimique μ (figure II. 10) montre qu'à la condition d'une bande semi-remplie égale à 1, l'énergie nécessaire pour ajouter un électron à l'évolution du système est en U . C'est ce « gap d'Hubbard » qui implique le comportement isolant.

b) Les électrons qui n'interagissent pas ($U = 0$). Dans ce cas, il est commode d'utiliser la représentation dans l'espace réciproque des opérateurs d'électrons :

$$c_{k\sigma}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_l e^{ik.l} c_{l\sigma}^{\dagger} \quad (\text{II. 7})$$

où k prend la valeur de $k_n = 2pn/N$, en supposant des conditions aux limites périodiques dans une seule dimension. L'hamiltonien d'Hubbard devient maintenant :

$$H = \frac{-W}{N} \sum_{k,k'} \sum_{\langle il \rangle \sigma} e^{ijk} e^{-ik'l} c_{k\sigma}^{\dagger} c_{k'\sigma} = -2W \sum_{k\sigma} n_{k\sigma} \cos k \quad (\text{II.8})$$

où la dernière expression est obtenue en effectuant la somme des réseaux. Les niveaux énergétiques de ce hamiltonien montrent un comportement de « bande » (figure II. 11). Quand N tend vers l'infini, on obtient un continuum d'états (un pseudo-gap), avec une bande passante de $4W$, qui au mi-remplissage implique un comportement métallique.

Nous constatons donc, que l'hamiltonien d'Hubbard décrit un isolant dans le cas où $W = 0$, et un métal quand $U = 0$. Entre ces deux limites, à savoir dans la partie intermédiaire U/W doit se produire une transition métal-isolant : la transition de Mott.

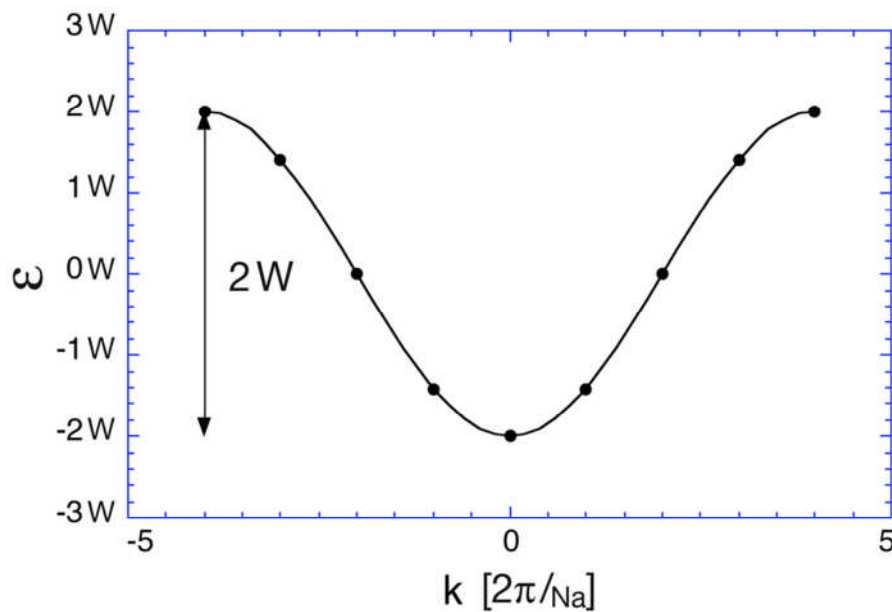


Figure II. 11 : Les énergies propres de l'hamiltonien d'Hubbard pour des électrons qui n'interagissent pas ($U = 0$). Le demi-remplissage de la bande continue implique un comportement de conduction.

II. 4. 4. Supraconductivité :

La supraconductivité fut découverte en 1911 par Kamerlingh Onnes à Leiden, trois ans après qu'il ait réussi à liquéfier l'hélium. Il découvre l'apparition d'une résistivité électrique nulle dans le mercure en dessous de 4.21 K, acquérant ainsi la maîtrise des basses températures. Cet état est alors appelé *supraconductivité*. Quelques années plus tard, en 1933, Meissner et Ochsenfeld mettent en évidence l'expulsion totale du champ magnétique dans un supraconducteur refroidi sous champ magnétique.

La supraconductivité a été découverte dans de nombreux matériaux lorsqu'ils sont refroidis en dessous d'une certaine température dite température critique T_c . Cette température est généralement proche du zéro absolu, de l'ordre d'une dizaine de Kelvin au maximum. Le phénomène d'expulsion du champ magnétique, ou diamagnétisme parfait, est appelé effet Meissner- Ochsenfeld. Il est relativement connu du grand public à cause du phénomène de lévitation magnétique qu'il permet d'engendrer. Pour expliquer l'effet Meissner nous verrons que l'état supraconducteur doit acquérir une phase quantique fixe introduite par l'approche de Ginzburg-Landau. Cette approche se base sur le constat que la transition de phase

supraconductrice est du second ordre. Il existe alors un paramètre d'ordre qui évolue continûment à la transition, passant d'une valeur nulle dans l'état normal, à une valeur non nulle dans l'état supraconducteur. Ils postulent donc que le paramètre d'ordre serait un complexe de la forme :

$$\varphi = \sqrt{\rho_s} e^{i\phi} \quad (\text{II. 9})$$

φ serait homogène à une fonction d'onde décrivant l'état supraconducteur, ρ_s serait la densité des porteurs de charge qui conduisent sans dissipation, et ϕ une phase commune à l'ensemble de ces porteurs.

La théorie de Ginzburg-Landau permet donc une analyse poussée des propriétés supraconductrices. Mais elle reste phénoménologique et ne propose pas d'explication microscopique de la supraconductivité.

Le premier mécanisme microscopique a été apporté par la théorie de Bardeen, Cooper et Schrieffer (BCS) en 1957, ce qui leur valut le prix Nobel de physique en 1972. [72]. Les paires de Cooper sont constituées de deux électrons de spins demi-entiers, ce qui en fait des particules de spin total entier. Elles possèdent donc une nature bosonique et ne sont pas soumises au principe de Pauli. Au contraire, lorsque les paires de Cooper apparaissent, elles forment simultanément un condensat cohérent. Toutes les paires de Cooper constituent alors un état quantique macroscopique, décrit par une seule et même fonction d'onde.

Ils ont découvert aussi qu'un potentiel attractif moyen est créé par l'échange des phonons.

L'opérateur d'Hamilton de la théorie BCS est le plus intuitif dans le deuxième formalisme quantique. Ainsi pour simplifier le problème, nous considérons le cas où les deux électrons possèdent des moments opposés. Il peut être montré que les paires de Cooper ont un moment total nul avec une basse énergie, donc cette simplification est valable.

$$\mathcal{H}_{BCS} = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k c_{k,\sigma}^\dagger c_{k,\sigma} + \frac{1}{2} \sum_{k,k',\sigma,\sigma'} V_{k,k'} c_{k',\sigma}^\dagger c_{-k',\sigma}^\dagger c_{-k,\sigma'} c_{k,\sigma} \quad (\text{II. 10})$$

Le premier terme est celui de l'énergie cinétique usuelle. Le second terme décrit la dispersion d'une paire d'électrons liés par un moment opposé. Si nous restreignons les paires à un seul état de spin, comme il l'est dans la nature, nous pouvons simplifier la forme de l'équation:

$$\mathcal{H}_{BCS} = \sum_k \epsilon_k (c_{k,\uparrow}^\dagger c_{k,\uparrow} + c_{k,\downarrow}^\dagger c_{k,\downarrow}) + \sum_{k,k'} V_{k,k'} c_{k,\uparrow}^\dagger c_{-k,\downarrow}^\dagger c_{-k,\downarrow} c_{k,\uparrow} \quad (\text{II. 11})$$

De ce fait, nous pouvons suivre, presque étape par étape, le développement qu'à été utilisé dans les ondes de densité de charge. Tout d'abord, nous définissons le paramètre d'ordre avec un opérateur qui ne disparaît pas en moyenne. Dans le cas de la supraconductivité, telles sont les paires de Cooper. Par conséquent, le paramètre d'ordre aura la forme :

$$\Delta_k = - \sum_{k'} V_{k,k'} \langle c_{-k,\downarrow} c_{k',\uparrow} \rangle, \quad \Delta_k^* = - \sum_{k'} V_{k,k'} \langle c_{k',\uparrow}^\dagger c_{-k,\downarrow}^\dagger \rangle \quad (\text{II. 12})$$

Puisque dans la supraconductivité nous ne nous sommes pas limités à une seule dimension, la dépendance du moment de potentiel et par conséquent le paramètre d'ordre, pourrait être explicitement écrit. Maintenant, si nous employons l'approche du champ moyen, l'équation (II. 10) devient :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{BCS} = & \sum_k \epsilon_k (c_{k,\uparrow}^\dagger c_{k,\uparrow} + c_{k,\downarrow}^\dagger c_{k,\downarrow}) + \sum_{k,k'} V_{k,k'} c_{k,\uparrow}^\dagger c_{-k,\downarrow}^\dagger \langle c_{-k,\downarrow} c_{k,\uparrow} \rangle + \sum_{k,k'} V_{k,k'} \langle c_{k',\uparrow}^\dagger c_{-k',\downarrow}^\dagger \rangle c_{-k,\downarrow} c_{k,\uparrow} + \\ & \sum_{k,k'} V_{k,k'} \langle c_{k',\uparrow}^\dagger c_{-k',\downarrow}^\dagger \rangle \langle c_{-k,\downarrow} c_{k,\uparrow} \rangle \end{aligned} \quad (\text{II. 13})$$

Il convient de ne pas fixer le nombre total d'électrons par l'introduction du potentiel chimique μ . Dès maintenant nous utilisons alors $\xi_k = \epsilon_k - \mu$. En remplaçant Δ_k dans l'équation (II. 13), nous obtenons l'équation suivante :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{BCS} = & \sum_k \xi_k (c_{k,\uparrow}^\dagger c_{k,\uparrow} + c_{k,\downarrow}^\dagger c_{k,\downarrow}) - \sum_k \Delta_k c_{k,\uparrow}^\dagger c_{k,\downarrow}^\dagger + \Delta_k^* c_{-k,\downarrow} c_{k,\uparrow} + \sum_{k,k'} V_{k,k'} \langle c_{k',\uparrow}^\dagger c_{-k',\downarrow}^\dagger \rangle \langle c_{-k,\downarrow} c_{k,\uparrow} \rangle \end{aligned} \quad (\text{II.14})$$

A partir de la diagonalisation de l'hamiltonien, nous pouvons constater une certaine similitude entre la supraconductivité et les ondes de densité de charge telle que proposée par Fröhlich.

Plus récemment, les MX_2 ont suscité un regain d'intérêt car une phase supraconductrice a été découverte de façon quasi systématique à proximité de la CDW. La supraconductivité a notamment été observée dans la famille des 1T à proximité d'une phase isolante excitonique dans 1T-TiSe₂ dopé au cuivre ou sous pression, et à proximité d'une phase isolante de Mott dans 1T-TaS₂ sous pression.

Le diagramme de phase des MX_2 présente ainsi un dôme supraconducteur là où la CDW disparaît, possiblement en point critique quantique. Ceci rappelle le diagramme de phase de nombreux systèmes à fortes corrélations électroniques tels que les organiques supraconducteurs, les supraconducteurs à fermion lourds ou les pnictures.

II. 5. Conclusion :

Tous les MX_2 étudiés cristallisent dans une structure hexagonale, chaque composé peut transiter en plusieurs phases selon les conditions d'élaboration utilisées. Les composés d'intercalation, particulièrement les A_xMX_2 présentent de grands avantages pour être préposés comme électrodes de batteries. Le dopage (ou insertion) d'atomes de métaux alcalins contribue à l'augmentation de la conductivité électrique de ces matériaux.

Les interactions électrons-électrons et électrons-phonons engendrent des transitions de phases métal-isolant, à travers la formation d'ondes de densité de charge CDW et supraconductivité.

Pendant longtemps on a pensé que les deux phénomènes étaient liés. À priori, la présence de l'onde de densité de charge peut avoir un effet sur la supraconductivité. L'ouverture du gap CDW supprime une partie de la densité d'états électroniques au niveau de Fermi, le nombre d'électrons disponibles pour la supraconductivité s'en trouve réduit, ce qui diminue la température critique de transition supraconductrice T_c .

II. 6. Références :

- [1] J.A. Wilson, A.D. Yoffe *Adv. Phys.* 28 (1969) 193–335.
- [2] J.A. Wilson, A.D. Yoffe, *Adv. Phys.* 18 (1969) 193.
- [3] K. Motizuki, Y. Nishio, M. Shirai, N. Suzuki, *J. Phys. Chem. Solids.* 57 (1996) 1091.
- [4] J. Rouxel, *Mater. Sci. Eng.* 31 (1977) 277–280.
- [5] S. Jobic, R. Brec, C. Château, J. Haines, J. M. Léger, H. J Koo, M. H. Whangbo, *Inorg. Chem.*, 39 (2000) 4370.
- [6] S. Jobic, R. Brec, A. Pasturel, H. –J. Koo, M.-H. Whangbo, *J. Solid State Chem.*, 162 (2001) 63.
- [7] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B*, 47 (1993) 558.
- [8] Lieth R. M. A, Terhell C. J. M., *Preparation and crystal growth of materials with layered structures*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht-Holland. 152
- [9] P. Garoche, J. J. Veyssie, P. Manuel et P. Molinié, *Solid State Comm.* 19 (1976) 455-460.
- [10] J. Rouxel *Physica B* 99 (1967) 3-11.
- [11] H. Schäfer, *Chemical Transport Reactions*, Acad. Press N. Y et Lon (1964).
- [12] D. E. Moncton, J. D. Axe et F. J. DiSalvo. « *Neutron scattering study of the charge-density wave transitions in $2H - TaSe_2$ and $2H - NbSe_2$* » *Phys. Rev. B* 16 (1977) 801–819.
- [13] R. Huisman, R. DeJonge, C. Haas ET F. Jellinek, *J. Solid State Chem.* 3 (1971) 56.
- [14] J. Broadhead, Eighth International Power Sources Symposium, Brighton, England, 1972, Abstract No. 20a; J. Broadhead, in D.H. Collins (Ed.), *Power Sources 4*, Oriel Press, London. 1973, p. 469.
- [15] J. Broadhead and A.D. Butherus, US Patent No. 3 791 (1974) 867.
- [16] A.D. Butherus and J. Broadhead, *Electrochemical Society Meeting*, Miami Beach, 1972, Abstract No. 10.
- [17] F.A. Trumbore, J. Broadhead and T.M. Putvinski, *Electrochemical Society Meeting*, Boston, 1973, Abstract No. 61.

- [18] J. Broadhead and F.A. Trumbore, *Electrochemical Society Meeting*, Chicago, 1973, Abstract No. 178.
- [19] F.A. Trumbore and J. Broadhead, *Electrochemical Society Meeting*, Chicago, 1973, Abstract No. 179.
- [20] D.W. Murphy, F.A. Trumbore and J.N. Carides, *J. Electrochem. Soc.*, 124 (1977) 325.
- [21] G.L. Holleck, F.S. Shuker and S.B. Brummer, *Proceedings of the Tenth Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, Newark, Delaware, 1975, p. 444.
- [22] M.S. Whittingham, *J. Electrochem. Soc.*, 123(1976) 315.
- [23] D.W. Murphy and F.A. Trumbore, *J. Electrochem. Soc.*, 123 (1976) 960.
- [24] W. Rüdorff, *Chimia*, 19 (1965) 489.
- [25] J. Rouxel, J. Cousseau et L. Trichet, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 273 (1971) 243.
- [26] A. Le Blanc, L. Trichet, M. Danot et J. Rouxel, *Mater. Res. Bull.*, 9 (1974) 191.
- [27] W. Omloo et F. Jellinek, *J. Less Common Metals*, 20 (1970) 121.
- [28] G. A. Wieggers et al. *Mater Res. Bull.*, 9 (1974) 1261.
- [29] M. B. Dines, *Mater. Res. Bull.*, 10 (1975) 287.
- [30] S. Wittingham, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1974) 328.
- [31] S. Wittingham, *J. Electrochem. Soc.*, 123 (3) (1974) 328.
- [32] D. A. Winn, J. L. Shemilt et B. C. N. Steel, *Mater. Res. Bull.*, 11 (1976) 559
- [34] J. Cousseau, L. Trichet et J. Rouxel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (3) (1973) 872.
- [35] J. Rouxel, *J. Solid State chem.*, 17 (1976) 223.
- [36] R. Brec, G. Ouvrard, J. Ritsma et J. Rouxel, *J. Inorg. Chem.*, sous presse.
- [37] S. Wittingham, *Science*, 192 (1976) 126.
- [38] A. Meerschaut et J. Rouxel, *J. Les Common Metals*, 39 (1975) 197.
- [39] A. Meerschaut, P. Palvadeau et J. Rouxel, *J. Solid State chem.*, 20 (1977) 21.

- [40] P. Monceau, N. P. Ong, A. M. Portis, A. Meerschaut et J. Rouxel, *Phys. Rev. Letters*, 37 (10) (1976) 602.
- [41] L. Trichet, Thèse Nantes, Oct. 1973.
- [42] B. G. Silbernagel, *solid State Commun.*, 17 (1975) 361.
- [43] B. G. Silbernagel et M. S. Whittingham, *Mater. Res. Bull.*, 11 (1976) 29.
- [44] L. Trichet et J. Rouxel, Brevet Anvar 76-04-598.
- [45] L. Trichet et J. Rouxel, *Mater. Res. Bull.*, sous presse.
- [46] A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, *Synth. Met.*, 69 (1995) 85.
- [47] R. S. Kohlman, J. Joo, Y. Z. Wang, J. P. Pouget, H. Kaneto, T. Ishiguro, A. J. Epstein, *Phys. Rev. Lett.*, 74 (1995) 773.
- [48] L. Zuppiroli, M. N. Bussac, S. Paschen, O. Chauvet, L. Forro, *Phys. Rev. B*, 50 (1994) 5196.
- [49] F. A. Antonova, S. A. Medvedev et I. Yu. Shebali, *Sov. Phys.* 30 (1970) 181.
- [50] P. Molinié, Thèse de Doctorat, Université de Nantes (1977).
- [51] B. E. Brown et D. J. Beernsten, *Acta Crystal.*, 18 (1965) 31.
- [52] M. S. Whittingham, *Prog. Solid State Chem.*, 12 (1978) 41.
- [53] J. Bichon, M. Danot and J. Rouxel, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, 276 (1973) 1283.
- [54] D. A. Winn, J. M. Shemilt and B. C. H. Steele, *Mater. Res. Bull.*, 11 (1976) 559.
- [55] A. S. Nagelberg and W. L. Worrell, in J. D. E. McIntyre, S. Srinivasan and F. G. Will (eds.), *Proc. Syrup. on Electrode Materials and Process for Energy Conversion and Storage*, The Electrochemical Society, Princeton, NJ, 1979, p. 847.
- [56] S. Basu and W. L. Worrell, in P. Vashishta, J. N. Mundy and G. K. Shenay (eds.), *Fast Ion Transport in Solids*, Elsevier, North Holland, Amsterdam, 1979, p. 149.
- [57] M. S. Whittingham, in W. van Gool and P. Hagenmuller (eds.), *Solid Electrolytes*, Academic Press, New York, 1977.

- [58] M. S. Whittingham, in J. D. E. McIntyre, S. Srinivasan and F. G. Will (eds.), *Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage*, The Electrochemical Society, Princeton, New Jersey, 1977.
- [59] A. S. Nagelberg and W. L. Worrell, submitted to J. Electrochem. Soc.
- [60] J. A. Wilson, F. J. DiSalvo and S. Mahajan, *Phys. Rev. Lett.*, 32 (1972) 882.
- [61] P. M. Williams, G. S. Parry and C. B. Scruby, *Philos. Mag.*, 29 (1974) 695.
- [62] D. E. Moncton, J. D. Axe and F. J. DiSalvo, *Phys. Rev. Lett.*, 34 (1975) 734.
- [63] J. A. Holy, M. V. Klein, W. L. McMillan and S. F. Meyer, *Phys. Rev. Lett.*, 37 (1976) 1145.
- [64] M. Eibschutz and F. J. DiSalvo, *Phys. Rev. B*, 15 (1977) 5181.
- [65] G. K. Wertheim, F. J. DiSalvo and S. Chiang, *Phys. Lett. A*, 54 (1975) 304.
- [66] A. H. Thompson and B. G. Silbernagel, *Bull. Am. Phys. Soc.*, 21 (1976) 260.
- [67] C. Berthier, D. Jerome, P. Molinie and J. Rouxel, *Solid State Commun.*, 19 {1976} 131.
- [68] R. Dupree, W. W. Warren and F. J. DiSalvo, *Phys. Rev. B*, 16 (1977) 1001.
- [69] J. Hubbard. Electron correlations in narrow energy bands. *Proceedings Of The Royal Society Of London Series A-Mathematical And Physical Sciences*, 276(DEC) : 238-&, 1963.
- [70] R. Peierls. Zur Theorie der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit von Metallen. *Annalen der Physik*, 396(2):121–148, 1930.
- [71] HA Jahn and E. Teller. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. orbital degeneracy. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 161(905) : 220–235, 1937.
- [72] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Microscopic theory of superconductivity. *Physical Review*, 106(1):162–164, 1957.

Chapitre III :

Méthodes de calculs ab – initio

Sommaire

III.1. Equation de Schrödinger des états stationnaires.....	57
III.2. Approximation de Born – Oppenheimer.....	58
III.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité.....	59
III.3. 1. Théorème de Hohenberg et Kohn.....	59
III.3. 2. Méthode de Kohn et Sham.....	60
III.3. 3. Fonctionnelle d'échange – corrélation $V_{xc}(r)$	61
III.3. 4. Approximation de la densité locale LDA.....	62
III.3. 5. Approximation du gradient généralisé GGA.....	64
III.3. 6. Approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation de spin.....	64
III.3. 7. Approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec correction d'Hubbard (LDA+U et GGA+U).....	65
III.3. 8. Application de la DFT au cas des solides cristallins (Résolution des équations de Kohn et Sham).....	66
III.4. Choix de la méthode, de la base des fonctions d'ondes et de la forme du potentiel.....	69
III.4. 1. Caractéristiques générales de la méthode FP-LAPW.....	70
III.4. 2. Caractéristiques de pseudo-potentiels.....	72
III.4. 2. 1. Les Pseudo-Potentiels Ultra-Soft/ Ultra doux (US-PP).....	72
III.5. Modélisation des matériaux thermoélectriques.....	74
III.5. 1. Fondement de la théorie semi-classique de transport.....	74
III.5. 2. Les coefficients de transport.....	76
III.6. Conclusion.....	78
III.7. Références.....	79

Depuis le début des années 50, les travaux historiques des physiciens Metropolis *et al.* [1] ont porté un intérêt croissant à la simulation numérique en physique théorique comme en physique appliquée. Le calcul numérique intensif est aujourd'hui un enjeu stratégique en termes de recherche scientifique. Dans son ensemble, la simulation numérique et la modélisation des phénomènes physiques constituent aujourd'hui un complément essentiel aux techniques de recherches expérimentales.

La détermination des grandeurs physiques et quantiques d'un système contenant un grand nombre d'électrons est irréalisable sans intervention de certaines approximations. En effet, dans un système à plusieurs corps (ou particules) où siègent de fortes interactions entre électrons, la résolution de l'équation de Schrödinger n'est accessible que par la considération de certaines approximations.

Au niveau des méthodes de premiers principes, deux grandes écoles se rencontrent :

- Les méthodes Hartree-Fock (HF) est post-Hartree-Fock, communes aux chimistes ;
- Les méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (*Density Functional Theory*) que les physiciens utilisent.

Leur objectif commun est de résoudre l'équation de Schrödinger sans introduire de paramètres ajustés à l'expérience, c'est-à-dire de déterminer l'énergie E et la fonction d'ondes Ψ d'un système quantique décrit par l'équation $H\Psi = E\Psi$.

Dans les calculs de premiers principes, la quantité primordiale est l'énergie de l'état électronique fondamental pour un arrangement de géométrie donné. Si nous pouvons obtenir une énergie totale de façon précise, alors d'autres propriétés pourront en être déduites. Ainsi, une modélisation fiable et quantitative des matériaux sera permise en utilisant les méthodes de la DFT. Ces dernières vont nous autoriser non seulement à traiter des systèmes de tailles importantes, mais aussi de comparer nos résultats avec les aboutissements expérimentaux.

Dans ce chapitre, les différents niveaux d'approximations nécessaires à la résolution de l'équation de Schrödinger pour un système complexe seront présentés. Ensuite, les caractéristiques générales de la méthode FP-LAPW (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves*) et la méthode des pseudo-potentiels seront décrites. Enfin, nous exposerons la

théorie semi-classique de Boltzmann établie pour la détermination des coefficients de transport électriques.

III. 1. Equation de Schrödinger des états stationnaires :

L'équation de Schrödinger permet de rendre compte des systèmes constitués de particules élémentaires (électrons et noyaux). De ce fait, il nous semble essentiel de résumer les différentes étapes habituellement suivies lors de la résolution de cette équation, pour un système constitué de N électrons et M noyaux. Ainsi, le calcul de l'énergie totale d'un tel système en interaction est obtenu dans le cas général par résolution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires :

$$\hat{H}\Psi(\{r_j\}, \{R_I\}) = E\Psi(\{r_j\}, \{R_I\}) \quad (\text{III. 1})$$

avec \hat{H} est l'opérateur hamiltonien, $H\Psi(\{r_j\}, \{R_I\})$ est une fonction d'onde multi-particules décrivant l'état du système (r_j le vecteur position de l'électron j , R_I celui du noyau I) et E son énergie totale. Généralement, l'opérateur hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{él}} + \hat{T}_{\text{noy}} + \hat{V}_{\text{noy-él}} + \hat{V}_{\text{él-él}} + \hat{V}_{\text{noy-noy}} \quad (\text{III. 2})$$

avec $\hat{T}_{\text{él}}$ et \hat{T}_{noy} sont les opérateurs d'énergies cinétiques des électrons et des noyaux, $\hat{V}_{\text{noy-él}}$ l'opérateur d'énergie potentielle d'interaction entre noyaux et électrons qui est stabilisante, $\hat{V}_{\text{él-él}}$ l'opérateur d'énergie potentielle d'interaction entre électrons et $\hat{V}_{\text{noy-noy}}$ l'opérateur d'énergie potentielle d'interaction entre noyaux qui sont répulsives, et donc déstabilisantes. Ces quantités peuvent s'écrire :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_j \nabla_{r_j}^2 - \frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_I \nabla_{R_I}^2 - \sum_{j,I} \frac{Z_I e^2}{|r_j - R_I|} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq k} \frac{e^2}{|r_j - r_k|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (\text{III. 3})$$

avec $\hbar = h/2\pi$ et h la constante de Planck, m_e la masse de l'électron, M_I la masse du noyau I et Z_I sa charge.

Sous cette forme, le calcul de l'énergie de l'état fondamental du système, c'est-à-dire le minimum global de E est irréalisable pour la plupart des systèmes. En effet, hormis pour des atomes isolés, pour l'hydrogène par exemple, les calculs numériques sont souvent incommensurables à cause du trop grand nombre de particules à prendre en compte et de la complexité des interactions qui en résultent. C'est le cas en particulier des effets d'échange et

de corrélation électroniques, implicitement contenus dans $V_{\text{noy-él}}^{\text{®}}$ qui agissent à courte distance au sein de l'ensemble d'électrons. Raison pour laquelle il n'existe pas de solution analytique exacte de l'équation de Schrödinger. Le recours à différentes approximations est nécessaire afin de s'affranchir de cette difficulté. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer.

III. 2. Approximation de Born-Oppenheimer :

Toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger reposent sur cette approximation, dans laquelle *Born et Oppenheimer* supposent qu'il y a une grande différence de masse entre les noyaux et les électrons. De ce fait, le mouvement des noyaux par rapport aux électrons peut être négligé et les noyaux seront considérés comme étant figés. Par conséquent, l'énergie cinétique des noyaux devient nulle ($T_{\text{noy}} = 0$) et l'énergie coulombienne due à la répulsion entre noyaux devient une constante ($V_{\text{noy-noy}}$). Nous passons donc d'un système où il fallait résoudre l'équation de Schrödinger d'un système à N électrons et M noyaux, à un système à N électrons ressentant le potentiel des noyaux. Ainsi, cette simplification revient à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, et l'hamiltonien ne contiendra alors que des contributions de type monoélectronique ($T_{\text{él}}$ et $V_{\text{noy-él}}$) et biélectronique ($V_{\text{él-él}}$) :

$$\hat{H}^{\text{él}} = \hat{T}_{\text{él}} + \hat{V}_{\text{noy-él}} + \hat{V}_{\text{él-él}} \quad (\text{III. 4})$$

Il est à noter que les deux représentations N électrons en interaction + M noyaux et n électrons en interaction dans le potentiel extérieur (dû au noyau) sont équivalentes d'un point de vue formel.

L'approximation de Born-Oppenheimer permet ainsi la recherche de l'état fondamental du système en deux étapes :

- Calcul de l'énergie de l'état fondamental des électrons pour un ensemble de positions des noyaux fixé.
- Modification des positions des noyaux vers une diminution des forces résultantes.

Cette méthode de calcul est réitérée jusqu'à ce que l'ensemble des forces subies par les noyaux soit suffisamment faible (le critère choisi dépend bien entendu du problème considéré).

Nous allons à présent introduire la théorie de la fonctionnelle de la densité et son application au cas des solides cristallins pour la relaxation des degrés de liberté électroniques.

III. 3. Théorie de la fonctionnelle de la densité :

La théorie de la fonctionnelle de la densité est un outil puissant qui a permis d'excéder de systèmes multi-électroniques à des systèmes dépendant de la densité électronique de l'état fondamental du système [2].

Elle est fondée sur deux articles : le premier de Hohenberg et Kohn [3], paru en 1964, pose les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le deuxième, un an après de Kohn et Sham [4] propose un schéma de résolution pratique pour résoudre numériquement le problème sous forme d'une équation de Schrödinger mono-électronique dépendant de la densité [5, 6]. Ces auteurs ont démontré que tous les aspects de la structure électronique d'un système dans un état fondamental non dégénéré sont complètement déterminés par sa densité électronique $\rho(\vec{r})$ au lieu de sa fonction d'onde.

III. 3. 1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn [3] :

L'article fondateur de Hohenberg et Kohn repose sur deux théorèmes (relativement simples à démontrer) qui stipulent :

1. *Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(r)$ est déterminé de façon unique, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(r)$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique à l'état fondamental $\rho_0(r)$. La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :*

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} \quad (\text{III. 5})$$

où $\int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r}$ représente l'interaction noyaux-électrons, $F[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$ indépendante du potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$; elle contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie :

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{el}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{Hartree}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{III. 6})$$

où $T[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du système électronique et $V_{el}[\rho(\vec{r})]$ est le terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree $E_{Hartree}[\rho(\vec{r})]$ (la répulsion coulombienne électron-électron) et l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$. Cette fonctionnelle n'est pas connue de façon exacte car les expressions de l'énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$ et l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ ne sont pas également connues exactement.

2. *Pour un potentiel extérieur donné et un nombre d'électrons fixé, l'état fondamental du système est le minimum global de la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$, et la densité qui minimise cette fonctionnelle est la densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.*

$$\left[\frac{\partial F[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{III. 7})$$

La fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons. Si la fonctionnelle $F[\rho(\vec{r})]$ est connue, il sera possible d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné.

Cependant, les théorèmes de Hohenberg-Kohn ne donnent aucune indication quant à la forme de la fonctionnelle de densité $F[\rho(\vec{r})]$. Le recours à d'autres approximations s'avèrent alors nécessaire. Pour y parvenir, la fonctionnelle inconnue $F[\rho(\vec{r})]$ est réécrite sous une autre forme introduite par Kohn et Sham.

III. 3. 2. Méthode de Kohn et Sham :

L'approche proposée par Kohn et Sham en 1965 suite aux travaux de Hohenberg et Kohn peut être résumée par l'idée suivante :

3. *Le gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions, représentées par des fonctions d'onde mono-électroniques $\phi_j(r)$, tel que le gaz de particules fictives présente à l'état fondamental la même densité électronique, donc la même énergie $E[\rho]$ que le gaz électronique réel.*

La théorie de Kohn-Sham [4] est basée alors sur l'hypothèse qu'il est possible de reproduire la densité de l'état fondamental d'un système de N particules en interaction par un

système auxiliaire constitué de particules indépendantes. Cette idée constitue la base des calculs *ab initio* par la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Dans ce contexte, en considérant un gaz à N électrons, représenté par N particules fictives, les fonctions d'ondes $\phi_j(\mathbf{r})$ sont solutions des équations de Kohn-Sham [7]:

$$\forall j \in \{1; N\} \left[T_e(\mathbf{r}) + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \phi_j(\mathbf{r}) = \varepsilon_j \phi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{III. 8})$$

avec $T_e(\mathbf{r})$ l'opérateur énergie cinétique des particules fictives sans interaction et ε_j l'énergie de l'état $\phi_j(\mathbf{r})$. Les particules fictives subissent un potentiel effectif $V_{eff}(\mathbf{r})$, somme de trois potentiels :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (\text{III. 9})$$

avec $V_{Hartree}(\mathbf{r})$ le potentiel de Hartree, ou potentiel coulombien d'interaction classique entre les particules de gaz électronique et $V_{xc}(\mathbf{r})$ le potentiel d'échange-corrélation.

Ces deux termes s'expriment très simplement en fonction de la densité électronique [7, 8] :

$$V_{Hartree}(\mathbf{r}) = e^2 \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' \quad (\text{III. 10})$$

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{III. 11})$$

A ce stade, la résolution des équations de Kohn et Sham est impossible puisque le potentiel $V_{xc}(\mathbf{r})$ ne présente pas de formulation explicite.

III. 3. 3. Fonctionnelle d'échange-corrélation $V_{xc}(\mathbf{r})$:

Ce potentiel est la clé de la théorie de la fonctionnelle de la densité puisqu'il permet de compenser la perte d'information sur les propriétés d'échange-corrélation du gaz électronique, induite par le passage d'une fonction d'onde réelle multi-électroniques à des fonctions d'onde fictives mono-électronique sans interactions par la méthode de Kohn-Sham.

Dans un gaz électronique réel, les électrons présentant des spins parallèles subissent une répulsion liée au principe d'exclusion de Pauli. La réduction d'énergie du gaz

électronique réel vis-à-vis d'un gaz électronique qui ne présenterait que des interactions coulombiennes est appelée *énergie d'échange*.

L'énergie du système peut encore être modifiée en augmentant la distance de séparation des électrons présentant des spins antiparallèles. Cependant, la diminution des interactions coulombiennes s'accompagne d'une augmentation de l'énergie cinétique du gaz électronique.

La différence d'énergie entre cet ensemble de particules réelles et le gaz de particules diminué seulement de l'énergie d'échange (gaz de Hartree-Fock) est appelée *énergie de corrélation*.

A partir des équations (III. 4), (III. 8) et (III. 9) on peut exprimer simplement $V_{XC}(r)$:

$$V_{XC}(r) = [T_e(r) - T'_e(r)] + [V_{int}(r) - V_H(r)] \quad \text{(III. 12)}$$

$V_{XC}(r)$ est donc la différence d'énergie cinétique et d'énergie interne entre le gaz électronique réel et le gaz fictif pour lequel les interactions entre électrons sont limitées au terme classique de Hartree. Les interactions coulombiennes étant à longue portée, $V_{XC}(r)$ est une grandeur physique locale.

L'efficacité de l'approche de Kohn et Sham dépend entièrement de la capacité du physicien à calculer aussi précisément possible $V_{XC}(r)$, dont l'expression analytique est inconnue dans le cas général. Si cette fonctionnelle était connue exactement, le problème à N corps pourrait être résolu en utilisant la procédure de Kohn et Sham qui consiste à diagonaliser un Hamiltonien effectif.

En outre, nous pouvons affirmer, toujours d'après Kohn et Sham, qu'en séparant explicitement l'énergie cinétique des particules indépendantes, et les termes de Hartree à longue portée, l'énergie d'échange et corrélation est une fonction "presque" locale de la densité électronique. Forts de ce résultat, nous aborderons deux catégories de fonctionnelles : les fonctionnelles LDA (Local Density Approximation) et les fonctionnelles GGA (Generalized Gradient Approximation). Dans cette thèse l'approximation GGA a été utilisée.

III. 3. 4. Approximation de la densité locale LDA :

Il nous faut à présent donner une forme algébrique à $V_{xc}(r)$ qui permet de prendre en compte de façon satisfaisante les corrélations entre les mouvements des différents électrons.

La formulation approchée la plus simple du potentiel $V_{xc}(r)$ est obtenue dans le cadre de l'approximation de la densité électronique locale, LDA (Local Density Approximation), initialement proposée par Kohn et Sham [4].

En supposant que l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz réel (à priori inhomogène), $\varepsilon_{xc}([\rho], r)$ soit égale à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz homogène de même densité $\rho(r)$, $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}([\rho], r)$, alors l'énergie totale d'échange-corrélation du gaz réel peut s'écrire [7, 8] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}([\rho], r) \rho(r) dr \quad (\text{III. 14})$$

En combinant les équations (III. 11) et (III. 14), l'expression du potentiel $V_{xc}(r)$ dans le cadre de la LDA est [12, 13] :

$$V_{xc}(r) = \varepsilon_{xc}([\rho], r) + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{xc}([\rho], r)}{\delta \rho(r)} \quad (\text{III. 15})$$

L'approximation LDA sous entend que les fluctuations spatiales de la densité électronique dans le gaz réel ne soient pas trop rapides. Pour tenir compte des variations de $\rho(r)$ au-delà du premier ordre proposé par la LDA, plusieurs autres méthodes peuvent apporter des améliorations. L'apport le plus simple est l'introduction des polarisations de spin (LSDA), en modifiant la fonctionnelle de la densité pour prendre en compte les deux états de spin possible. Il existe d'autres développements comme l'approximation GGA (Generalized Gradient Approximation) et l'approximation par la densité pondérée (WDA).

Comme nous venons de le voir, la LDA à travers sa description locale de la densité donne des résultats d'une précision inattendue à première vue. Cependant certaines quantités telles que l'énergie de cohésion sont fortement surestimées, d'autre part les paramètres de maille et longueur de liaison sont sous-estimées. Dans le but de supprimer l'erreur due à cette vision locale de la densité, d'autres fonctionnelles comme la GGA (en français,

approximation des gradients généralisée) ont vu le jour. Les largeurs de bande d'énergies interdites des semi-conducteurs et des isolants sont sous-estimées dans cette approximation. Pour certains systèmes à forts effets de corrélations (bandes f ou d étroites), l'approximation LDA ne permet pas de décrire correctement les propriétés du système. En particulier, les composés de métaux de transition de type isolants de Mott-Hubbard ou isolants à transfert de charge.

III. 3. 5. Approximation du gradient généralisé GGA:

Les fonctionnelles de gradient généralisé (GGA), sont en somme une amélioration des fonctionnelles LDA décrites précédemment. Le terme de gradient généralisé vient du fait qu'on « corrige » l'expression LDA de l'énergie d'échange-corrélation par une expression dépendante du gradient de la densité électronique, en jouant sur la portée de ce gradient pour obtenir les propriétés électroniques désirées.

La GGA consiste alors, à remplacer la fonction $\varepsilon_{xc}([\rho], r)$ par une fonction locale doublement paramétrée selon la densité et l'amplitude de son gradient : $\varepsilon_{xc} = f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$. On espère ainsi une meilleure description du système par cet apport d'information supplémentaire [9, 10].

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\rho(\vec{r}) \quad (\text{III. 16})$$

De nombreuses paramétrisations de la fonctionnelle GGA ont été proposées et testées pour une large gamme de matériaux [10]. Les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang (PW91) [10, 11] et Perdew, Burke et Ernzerhof [12, 13].

Dans de nombreux cas, l'approximation GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les énergies totales, les énergies de cohésion, les volumes à l'équilibre et les modules de compression.

III. 3. 6. Approximations de la densité locale (LSDA) et du gradient généralisé (GGA) avec polarisation du spin :

On pourrait penser que la GGA est toujours meilleure que la LDA du fait de la prise en compte du gradient. En pratique, ce n'est pas toujours évident et il est indispensable de tester les fonctionnelles. De manière générale, la LDA a tendance à surestimer la force de

la liaison et conduit à des paramètres de maille un peu trop faibles par rapport à l'expérience. Cette tendance de la LDA est particulièrement marquée pour les métaux *3d*, en revanche pour les matériaux *5d* elle est beaucoup moins nette. Pour les matériaux *3d* magnétiques, cet effet a des conséquences dramatiques sur le magnétisme : en effet, l'aimantation étant fortement dépendante des distances interatomiques (l'aimantation chute avec une contraction du paramètre de maille), cela influe sur le diagramme de phase des matériaux. Il est bien connu que la phase la plus stable du fer traité en LDA est la phase cubique à faces centrées non magnétique, ce qui est en contradiction complète avec l'expérience.

Ainsi pour les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin. L'énergie d'échange et de corrélation est donnée par les expressions suivantes selon que les corrections de gradient sont introduites ou non:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{III. 17})$$

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}] = \int \rho(\vec{r}) f[\rho^\sigma(r), \rho^{-\sigma}(r), \nabla\rho^\sigma(r), \nabla\rho^{-\sigma}(r)] d\vec{r} \quad (\text{III. 18})$$

avec ρ^σ et $\rho^{-\sigma}$ représentent les densités électroniques de spin majoritaire et spin minoritaire, respectivement.

III. 3. 7. Approximations de la densité locale et du gradient généralisé avec la correction d'Hubbard (LDA+U et GGA+U) :

Nous avons vu que les fonctionnelles LDA et GGA possèdent des limitations. Il n'existe malheureusement pas de solution miracle pour le moment permettant d'améliorer systématiquement le traitement de l'énergie d'échange et corrélation. Le problème est exacerbé dans certains matériaux dont les électrons sont fortement localisés, comme des oxydes de métaux de transition, ou des terres rares (éléments *4f*). Par exemple, pour des oxydes de métaux de transition tels que FeO ou CoO, un calcul LDA conduit à des matériaux métalliques, alors qu'en réalité, ce sont des isolants à grand gap.

Plusieurs méthodes ont été développées pour prodiguer des solutions à ces problèmes comme la méthode LDA+U. La LDA (ou GGA)+U consiste à rajouter à la fonctionnelle LDA un Hamiltonien de type Hubbard traité en champ moyen (c'est à dire un Hamiltonien de type Hartree-Fock). Le terme "U" désigne l'interaction de Coulomb intra-atomique s'appliquant aux orbitales localisées (en général *d* ou *f*) pour corriger des erreurs de la DFT. Cela permet notamment d'ouvrir des gaps dans les matériaux dits "fortement"

corrélés comme les oxydes de métaux de transition. Il a également été montré que les approches DFT+U prenant en compte de manière complète l'anisotropie orbitale de l'interaction de Coulomb qui permet de décrire les effets de polarisation orbitale et qui joue un rôle très important sur l'anisotropie magnétique.

III. 3. 8. Application de la DFT au cas des solides cristallins (Résolution des équations de Kohn et Sham) :

Comme nous venons de le voir, le traitement de Kohn et Sham nous a ramené à la résolution de trois équations interdépendantes donnant accès au potentiel effectif (III. 9), aux fonctions d'ondes mono-électroniques (III. 8) et à la densité électronique (III. 7). La résolution de ces trois équations nécessite en général l'utilisation d'une base afin de représenter la densité électronique, le potentiel et en particulier les orbitales de Kohn et Sham.

Afin de mieux comprendre cette étape, nous allons considérer un exemple concret d'un solide cristallin. Dans toute notre étude nous avons calculé l'énergie de l'état fondamental de phases condensées cristallines [14], c'est-à-dire périodique dans l'espace comme illustré dans la figure III. 1.

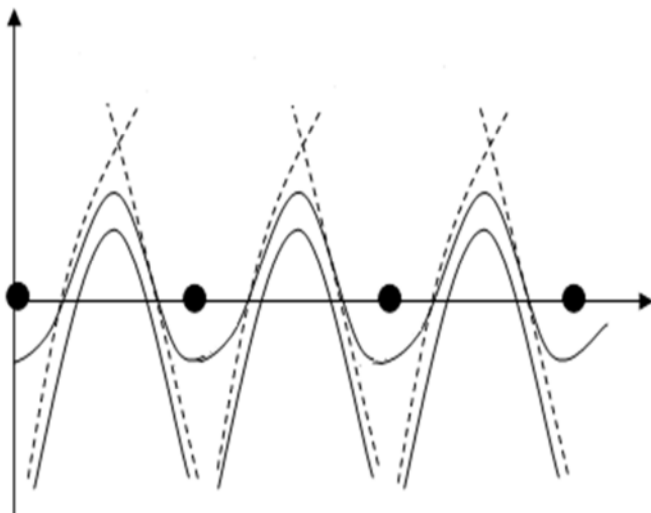


Figure III. 1: Potentiel cristallin typique ($U(r)$), tracé le long d'une ligne d'atomes et sur une ligne médiane à deux plans d'atomes. Les points noirs représentent les positions d'équilibre des ions, les courbes continues les potentiels le long des rangées d'atomes, les courbes pointillées les potentiels le long d'une ligne entre les plans d'atomes et les courbes hachurées les potentiels d'atomes isolés.

Nous allons introduire dans ce paragraphe une formulation particulière des équations de Kohn-Sham en représentant l'ensemble des fonctions d'onde fictives $\{\phi_j(r)\}$ sur des bases d'ondes planes.

Dans un modèle de cristal parfait, une maille primitive est reproduite indéfiniment dans les trois directions de l'espace pour générer la structure cristalline. Cette maille contient un nœud de réseau (réseau de bravais) auquel est associé un motif moléculaire.

Qualitativement on peut voir que la forme des fonctions d'ondes $\phi_j(r)$ dépend de la nature périodique des positions ioniques dans le réseau. Le potentiel externe est nécessairement périodique car il est lié à la position des ions. Donc pour un déplacement d'un vecteur de translation du réseau \mathbf{R} :

$$\begin{aligned} V_{ext}(r, \mathbf{R}) &= V_{ext}(r) \\ V_{eff}(r, \mathbf{R}) &= V_{eff}(r) \end{aligned} \quad (\text{III. 19})$$

Les équations de Kohn et Sham étant vérifiées dans tout l'espace, une fonction d'onde $\phi_j(r)$ doit dépendre de cette périodicité.

La formulation rigoureuse de cette idée est le théorème de Bloch [15]. Lorsque le potentiel possède la périodicité de translation du réseau cristallin, alors la fonction d'onde est de la forme :

$$\begin{aligned} \phi_{j,K}(r) &= e^{i\mathbf{K}\cdot r} U_{j,K}(r) \\ U_{j,K}(r + \mathbf{R}) &= U_{j,K}(r) \end{aligned} \quad (\text{III. 20})$$

Cette formulation est intéressante puisqu'elle exprime chaque fonction d'onde comme le produit d'une onde plane $e^{i\mathbf{K}\cdot r}$ par une fonction $U_{j,K}$ ayant la périodicité du réseau cristallin pour chaque vecteur d'onde \mathbf{k} appartenant à l'espace réciproque. Chaque fonction $U_{j,K}(r)$ peut s'écrire de manière explicite sous forme d'une série de Fourier :

$$U_{j,K}(r) = \sum_{G \in [-\infty, +\infty]} c_{j,k,G} e^{i\mathbf{G}\cdot r} \quad (\text{III. 21})$$

avec \mathbf{G} un vecteur de translation du réseau réciproque tel que $\mathbf{G}\cdot\mathbf{R} = 2\pi p$ avec p entier ; on vérifie alors immédiatement que $U_{j,K}(r + \mathbf{R}) = U_{j,K}(r)$.

En combinant les équations (III. 20) et (III. 21) on exprime chaque fonction d'onde $\phi_j(r)$ comme une série de Fourier :

$$\phi_{j,k}(r) = \sum_{G \in [-\infty, +\infty]} c_{j,k,G} e^{i(\mathbf{K}+\mathbf{G})\cdot r} \quad (\text{III. 22})$$

Ce qui signifie que chaque fonction d'onde $\phi_j(r)$ s'exprime comme une somme infinie d'ondes planes sur un ensemble infini de vecteurs \mathbf{k} dans l'espace réciproque. En pratique il est nécessaire de choisir un ensemble discret de vecteurs \mathbf{k} pertinents pour représenter correctement les états fictifs dans l'espace réciproque. Dans l'ensemble de ce travail nous avons choisi l'approche proposée par Monkhorst et Pack [16] qui produit un ensemble discret et régulier de vecteurs \mathbf{k} spéciaux dans la première zone de Brillouin : $\{k\}_{MP}$ [16]. L'ensemble de ces vecteurs $\{k\}_{MP}$ constitue un maillage plus ou moins dense de la zone de Brillouin. En pratique la densité du maillage doit être optimisée à l'aide de tests de convergence sur l'énergie totale de la structure cristalline pour que l'erreur introduite par cet ensemble discret de valeurs soit négligeable sur le calcul de l'énergie totale. Notons que plus la taille de la maille cristalline est importante, plus la zone de Brillouin est petite, et donc moins le nombre de vecteurs \mathbf{k} sont pris en compte. En particulier pour des groupements atomiques de très grande dimension (ce qui correspond en pratique à plus de 100 atomes en *ab initio*) on peut le plus souvent se contenter du vecteur nul c'est-à-dire le point Γ origine de l'espace réciproque.

Bien que l'ensemble des vecteurs \mathbf{k} soit maintenant discret et fini, le calcul numérique des $\phi_{j,k}(r)$ est irréalisable puisque l'équation (III. 22) implique que la base d'ondes planes soit infinie pour chaque vecteur \mathbf{k} . D'un point de vue physique les coefficients $c_{j,k,G}$ prennent des valeurs négligeables lorsque $|G| \rightarrow \infty$. Il est donc possible de borner l'ensemble des vecteurs de translation du réseau réciproque en considérant que les vecteurs des $c_{j,k,G}$ sont nuls lorsque $|G| > |G_c|$ avec $|G_c|$ le module de coupure. On associe à cette valeur une énergie cinétique de coupure E_c définie par :

$$E_c = \frac{\hbar^2 |k + G_c|^2}{2m_e} \quad (\text{III. 23})$$

Ce qui revient à dire que les fonctions d'ondes ayant de faibles énergies cinétiques sont plus importantes que celles présentant des énergies cinétiques élevées. De la même façon que pour la densité du maillage de la zone de Brillouin, l'énergie cinétique de coupure doit être optimisée de telle sorte que la restriction du nombre d'ondes planes dans les bases nécessaires à la représentation des états fictifs, ne constitue pas une erreur importante sur l'évaluation de l'énergie totale.

Cette simplification impose une limite de la taille de la base d'ondes planes pour chaque $\phi_{j,k}(r)$ en chaque vecteur \mathbf{k} :

$$\forall j \in \{1; N\}, \forall k \in \{\mathbf{k}\}_{MP} \phi_{j,k}(r) = \sum_{|G| < |G_c|} c_{j,k,G} e^{i(k+G)r} \quad (\text{III. 24})$$

En substituant les équations (III. 24) dans les équations (III. 8) puis en intégrant sur l'espace réel pour chaque particule fictive j en chaque vecteur \mathbf{k} , les équations de Kohn-Sham s'écrivent [4] :

$$\forall G \sum_{|G'| < |G_c|} \left[\frac{\hbar^2}{2m_e} |k + G|^2 \delta_{GG'} + V_{eff}(G - G') \right] c_{j,k,G'} = \varepsilon_{j,k} c_{j,k,G} \quad (\text{III. 25})$$

avec δ le symbole de Kronecker.

En pratique, le nombre d'onde est limité par une énergie de coupure E_{cut} , telle que :

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_{cut} \quad (\text{III. 26})$$

où m est la masse de l'électron. Plus E_{cut} est grande et plus la base d'ondes planes permettant de décrire les états propres est étendue. Les grandes valeurs de E_{cut} augmentent donc la précision du calcul mais le rendent également plus couteux en terme de ressources informatiques. Le théorème de Bloch permet donc de réduire le système infini à la première zone de Brillouin, avec un nombre d'ondes planes dépendant de l'énergie de coupure choisie.

Dans ce paragraphe nous avons rappelé que pour un solide cristallin, chaque fonction d'onde fictive $\phi_j(r)$ est représentée en chaque vecteur $\mathbf{k} \in \{\mathbf{k}\}_{MP}$ dans la zone de Brillouin par une série de Fourier.

III. 4. Choix de la méthode, de la base des fonctions d'ondes et de la forme du potentiel :

Plusieurs méthodes de calculs de structures électroniques existent. Leur point commun est la résolution des trois équations de Kohn et Sham de façon auto-cohérente. Leurs spécificités respectives résident dans la façon de représenter le potentiel, la densité

électronique et surtout les orbitales mono-électroniques de Kohn et Sham. La précision de la forme du potentiel peut varier en fonction des considérations des pseudo-potentiels ou des potentiels complets de Muffin-tin. Différents niveaux d'approximations pour le potentiel d'échange et corrélation sont de ce fait disponibles. Des calculs tenant compte de l'état de spin des électrons peuvent être réalisés aussi. Finalement, la base utilisée pour représenter les orbitales de Kohn et Sham peut être très variée. Elle peut être constituée de fonctions localisées, délocalisées, mixtes, mais également entièrement numériques. Dans ce dernier cas, les fonctions d'ondes ne sont pas construites à partir d'une base, mais elles sont définies sur une grille numérique. La base est essentielle, en ce sens qu'elle conditionne le champ d'investigation aussi bien du point de vue des systèmes étudiés que de leurs propriétés. De manière générale, une méthode est définie par sa base. A titre d'exemples, nous citons les méthodes : LMTO (Linear Muffin-tin Type Orbital), FLAPW (Full-potential Linearized Augmented Plane Waves) et PW/PP (Plane Waves / PseudoPotential).

Dans chacune de ces méthodes, les orbitales de Kohn et Sham sont de la forme :

$$\phi_j(r) = \sum_G c_{j,k,G} \phi_G(r) \quad (\text{III. 27})$$

où les $\phi_G(r)$ sont les fonctions de base et les $c_{j,k,G}$ sont les coefficients de développement correspondants [17]. Pour un choix de fonctions d'une base donnée, la résolution des équations de Kohn et Sham revient alors à déterminer les coefficients $c_{j,k,G}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Les critères qualifiant une base sont : son efficacité, sa simplicité et son exactitude. Ces trois grandes caractéristiques vont se retrouver dans le nombre de fonctions de base nécessaires pour atteindre la convergence.

III. 4. 1. Caractéristiques générales de la méthode FP-LAPW :

Cette méthode trouve son origine des travaux de Slater [18]. La méthode APW (Augmented Plane Waves) est issue du constat suivant : la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Une façon de décrire un potentiel cristallin de type Muffin-tin est donc de diviser l'espace en deux régions : une première région (I) constituée de sphères centrées sur chaque site atomique, dans lesquelles les fonctions d'ondes seront basées sur des fonctions radiales ; une seconde région (II), dite interstitielle, se situe entre les atomes et pour laquelle les fonctions de bases seront des ondes planes. Dans cette approche, les fonctions de distribution radiales utilisées pour construire la base sont exactes seulement pour

l'énergie de la bande considérée. Toute la difficulté de ce type de méthode est que cette fonction a une dépendance non linéaire vis-à-vis de l'énergie. Il est donc nécessaire de déterminer cette énergie de façon précise pour chaque bande avant de pouvoir résoudre l'équation séculaire, qui permet de déterminer les énergies des orbitales de Kohn et Sham.

Une solution pour pallier à ce manque de degré de liberté variationnel a été proposée par Andersen, basée sur l'utilisation de fonctions de base linéarisées [19]. L'idée est de rajouter dans la construction de la base la dérivée première de ces fonctions par rapport à l'énergie, afin de construire une base d'orbitales indépendante au premier ordre vis-à-vis de l'énergie. Leur dépendance non linéaire vis-à-vis de l'énergie étant négligée, les fonctions de base ne sont plus adéquates loin de l'énergie de la bande considérée (quelques dizaines d'eV au-dessus de l'énergie de Fermi). Par conséquent, après avoir définies les énergies de linéarisation (au centre de gravité des bandes occupées), il est possible de résoudre l'équation de Kohn et Sham à travers une seule diagonalisation. Les méthodes ayant émergées de cette approche sont LAPW et LMTO. Dans le premier cas, la base est constituée d'ondes planes augmentées linéarisées, alors que dans le second cas la base est uniquement constituée de fonctions radiales (fonctions de Hankel). Chacune de ces méthodes utilise une description du potentiel de type Muffin-tin. Par contre, pour les fonctions d'ondes, la méthode LMTO-ASA (*Atomic Sphere Approximation*) n'utilise qu'un seul type de fonctions centrées sur les sites atomiques. La région interstitielle n'est donc pas décrite par des ondes planes. Ceci impose de faire recouvrir les sphères les unes avec les autres, afin de pouvoir décrire l'ensemble de la structure. Dans le cas de la méthode FP-LAPW, la base est constituée d'un jeu d'ondes planes (équation III. 28) augmentées par des fonctions radiales, multipliées par des harmoniques sphériques (Y_{lm}) linéarisées (équation III. 29).

$$\phi_{j,k}(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G c_{j,k,G} e^{i(k+G).r} & \text{(III. 28)} \\ \sum_{lm} [A_{lm} u_1(r, E_1) + B_{lm} \dot{u}_1(r, E_1)] Y_{lm}(r) & \text{(III. 29)} \end{cases}$$

où Ω est le volume de la maille unitaire et $c_{j,k,G}$ les coefficients du développement des ondes planes. u_1 est la solution régulière de l'équation de Schrödinger radiale et \dot{u}_1 sa dérivée. La linéarisation de la fonction radiale est réalisée à partir d'une combinaison linéaire de ces deux

fonctions. Les coefficients A_{lm} et B_{lm} sont déterminés de telle sorte à satisfaire aux conditions de continuité entre les zones (I) et (II). E_1 est l'énergie de linéarisation [17]. La méthode LAPW dans sa version potentiel complet va au-delà de l'approximation Muffin-tin : le potentiel n'est pas contraint à être sphérique dans les sphères et constant entre elles. Ces méthodes dites à potentiel complet sont d'une très grande précision pour le calcul de l'énergie totale. L'FP-LAPW est donc une méthode qui a le double avantage d'offrir une description complète du potentiel ainsi que des électrons. Elle sera donc une méthode de choix dès que les propriétés visées feront intervenir une précision extrême sur les électrons de cœur et l'énergie.

III. 4.2. Caractéristiques des pseudo-potentiels :

Un pseudo-potentiel permet de s'affranchir des électrons du cœur et "remplacer" le potentiel de Coulomb du noyau entouré de ses électrons par un potentiel ionique effectif qui agira ensuite sur les électrons de valence des systèmes étudiés (molécules, solides, ions, etc.). Le principe consiste à remplacer le potentiel nucléaire (divergeant de manière coulombienne en $r = 0$) par un potentiel dont les premières valeurs propres coïncident avec les états de valence qui seraient obtenus avec un calcul "tout électrons". L'utilisation d'un pseudo-potentiel permet non seulement de ne prendre en considération des électrons du cœur qui ne participent pas à la liaison chimique, mais permet aussi dans le cas de méthodes basées sur un développement en ondes planes (comme le code VASP [21]) de définir des potentiels plus "doux" qui nécessitent beaucoup moins d'ondes planes dans leur développement en série de Fourier. De nombreuses "recettes" ont été proposées pour obtenir de bons pseudo-potentiels efficaces numériquement et aussi précis et transférables que possible. Il existe diverses classes de pseudo-potentiels que nous avons énumérées ci-dessous :

- Pseudo-potentiels empiriques,
- Pseudo-potentiels à norme conservée,
- Pseudo-potentiels ultra-doux.

Les premiers pseudo-potentiels étaient empiriques mais une amélioration importante a été apportée par l'introduction de la condition de conservation de la norme [22], qui a permis de définir des pseudo-potentiels sans paramètres ajustables, et qui a eu pour conséquence directe une meilleure précision et une meilleure transférabilité. Mais un problème numérique de taille persistait du fait de la "dureté" de ces pseudo-potentiels, qui nécessitait un très grand nombre d'ondes planes. L'approche "ab initio norm-conserving" a

été étendue notamment par David Vanderbilt en 1990 [23], avec la création des pseudo-potentiels ultra-doux.

III. 4. 2. 1. Les Pseudo-Potentiels Ultra-Soft/Ultra doux (US-PP) :

Dans le cadre de nos travaux, nous avons utilisé des pseudo-potentiels ultra-soft de type Vanderbilt. Nous expliciterons ci-dessous ce qu'est un pseudo-potential ultra-soft (US-PP). Créer un pseudo-potential relève du compromis entre sa précision et sa "douceur". Cette dernière correspond en réalité à la limite à partir de laquelle les électrons sont considérés comme électrons de valence. D'un point de vue pratique, cela signifie que pour des calculs en ondes planes, les électrons de valence sont exprimés en composantes de Fourier. Le coût du calcul est donc proportionnel en une puissance du nombre de composantes de Fourier. En effet, pendant les itérations auto-cohérentes, la contribution de la charge qui augmente dans la sphère change selon la fonction d'onde et contribue au potentiel utilisé dans les équations de Kohn et Sham. Le pseudo-potential est donc évolutif pendant les calculs. Ceci permet l'utilisation des pseudo-potentiels très doux (valeurs importantes du rayon de coupure r_c) dans le schéma de Vanderbilt sans affecter la précision des calculs.

Un US-PP atteint un résultat précis, du fait que le problème a été exprimé autrement, en termes d'une fonction lissante et d'une fonction auxiliaire centrée autour de chaque noyau atomique correspondant à la partie de variation rapide de la densité.

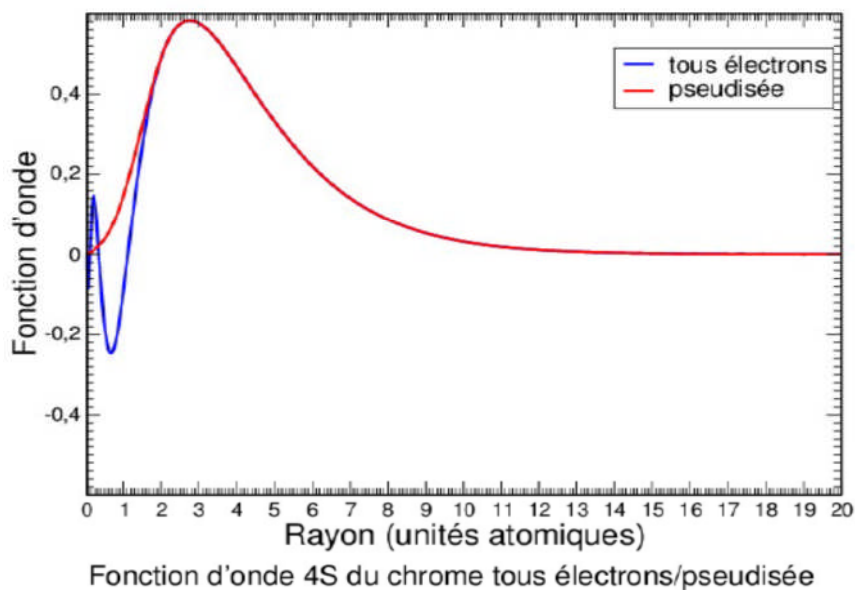


Figure III. 2 : Fonction d'onde radiale $r \times R(r)$ 3s (bleu) et pseudisée (rouge) de l'atome d'aluminium (unités atomiques). A noter que la fonction $R(r)$ est non nulle en $r = 0$ pour les fonctions s .

Dans la figure III. 2, la partie variante est remplacée par la partie en rouge, qui évite les nœuds de la fonction et ainsi les changements de signes. A longue portée, les deux courbes deviennent identiques.

III. 5. Modélisation des matériaux thermoélectriques :

La théorie de transport traite le flux des charges et le flux de chaleur qui passent à travers un matériau solide sous l'effet d'un champ externe (champ électrique et/ou gradient de température). Les mouvements des porteurs (électrons ou phonons) sont conduits par les champs externes mais résistent par les processus de diffusions internes entre eux et entre d'autres (quasi)-particules. Il existe des échanges d'énergie et de moment au sein des interactions, résultant de la conductivité électrique ou thermique finies. D'autre part, les interactions ont pour conséquence que la conduction des porteurs ne se fait pas dans leurs états d'équilibre. Il existe deux approches pour un tel transport en état hors équilibre, à savoir la théorie de Green-Kubo [24] et la théorie de transport semi-classique de Boltzmann [25]. La première concerne les coefficients de transport de la fonction de corrélation du flux de courant ou de chaleur, la seconde considère les effets des diverses diffusions dans les mécanismes des propriétés de transport, en termes de temps de relaxation.

La théorie de transport de Boltzmann a prouvé sa validité dans de nombreuses applications, où les coefficients de transport calculés peuvent être facilement comparés avec les résultats expérimentaux. Dans cette section, on montre comment fusionner la structure électronique provenant de l'approche ab-initio par utilisation de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT dans la théorie de transport de Boltzmann, afin de dériver les coefficients de transport électroniques.

III. 5. 1. Fondement de la théorie semi-classique de transport :

La théorie semi-classique de transport est basée sur la solution directe ou approximative de l'équation de transport de Boltzmann déterminée par la fonction de distribution semi-classique $f_n(r, k, t)$. Elle donne la probabilité de trouver une particule dans la région $(r, r+dr)$ et $(k+dk)$ au temps t . Les moments de la fonction de distribution nous donnent l'information sur la densité de particules, la densité de courant et la densité d'énergie.

La théorie de Boltzmann décrit le système d'électrons par l'introduction de la fonction de distribution qui est donnée par la fonction de Fermi où les électrons sont dans

leurs états d'équilibre. Elle est explicitement dépendante de la bande n et du vecteur d'onde k qui sont les nombres quantiques des états électroniques. Dans les états hors équilibre, la fonction de distribution peut dépendre des coordonnées spatiales r et le temps t , et sera caractérisée par $f_n(r, k, t)$. La fonction de distribution $f_n(r, k, t)$ au voisinage de r , peut changer en raison des mécanismes suivants :

1. La diffusion : les électrons de vitesse $v(k)$ restent au voisinage de r des régions adjacentes, tandis que les autres partent, à cause de la diffusion.
2. Les champs externes : les électrons sont entraînés par des forces générées par les champs externes, qui sont dans ce cas le champ électrique et le gradient de température.
3. Les collisions : les électrons sont dispersés d'un état à un autre par diverses interactions, incluant les interactions électron-phonon, électron-électron, électron-impureté et ainsi de suite.

Le taux total de la variation de la fonction de distribution est alors :

$$\dot{f} = \dot{f}_{diff} + \dot{f}_{champ} + \dot{f}_{coll} \quad (\text{III. 30})$$

Dans l'état d'équilibre \dot{f} disparaît, ainsi on arrive à :

$$\dot{f}_{diff} + \dot{f}_{champ} = -\frac{df}{dt_{coll}} \quad (\text{III. 31})$$

Si on introduit le temps de relaxation $\tau(k)$ pour décrire les effets de diffusion et on suppose que $f_n(r, k, t)$ s'approche de la distribution d'équilibre $f^0(k)$, ainsi :

$$\frac{\partial f}{\partial t_{coll}} = -\frac{f(k) - f^0(k)}{\tau(k)} \quad (\text{III. 32})$$

Comme f est une fonction de (r, k, t) , le taux de changement de distribution dû à la diffusion et au champ externe peut s'écrire :

$$-\dot{f}_{diff+champ} = \frac{\partial f}{\partial r} \frac{r}{dt} + \frac{\partial f}{\partial k} \frac{eE}{\hbar}, \quad (\text{III. 34})$$

avec

$$\frac{r}{dt} = v(k) \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} \quad (\text{III. 35})$$

Comme f s'écarte légèrement de f^0 , f est remplacée par f^0 dans l'équation ci-dessus. Par conséquent, on obtient facilement la relation de $\frac{\partial f}{\partial r}$ à partir de la définition de f^0 .

$$\frac{\partial f}{\partial r} = -\frac{\partial f^0}{\partial E} (\nabla\mu + \frac{E-\mu}{T}) \nabla T \quad (\text{III. 36})$$

En substituant l'équation (III. 36) de nouveau dans l'équation (III. 34) et en substituant les équations (III. 33) et (III. 34) dans l'équation (III. 32), la fonction de distribution s'écrit alors :

$$f(k) = f^0(k) + \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E}\right) v(k)\tau(k) \left\{ e\varepsilon - \left(\frac{\partial\mu}{\partial T} + \frac{E-\mu}{T}\right) \nabla T \right\} \quad (\text{III. 37})$$

III. 5.2. Les coefficients de transport :

Le déplacement des charges sous un champ électrique engendre un courant électrique, pour lequel la densité est donnée par :

$$J_e = \frac{2e}{8\pi^3} \int v(k) f(k) dk \quad (\text{III. 38})$$

où $f(k)$ est donnée par l'équation (III. 37) qui constitue la fonction de distribution de Fermi-Dirac. De la même façon, la densité de courant de chaleur produite par les électrons, est obtenue par :

$$J_Q = \frac{2}{8\pi^3} \int v(k) [E - \mu] f(k) dk \quad (\text{III. 39})$$

avec μ est le potentiel chimique. En substituant l'équation (III. 37) dans les deux équations (III. 38) et (III. 39), et en négligeant le terme f^0 dans l'équation (III. 37), on arrive à :

$$\begin{aligned} J_e &= \frac{2e}{8\pi^3} \int v(k)v(k)\tau(k) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E}\right) \left[e\varepsilon - \nabla\mu + \frac{E-\mu}{T} (-\nabla T) \right] dk \\ &= \frac{e^2}{4\pi^3} \int v(k)v(k)\tau(k) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E}\right) \left[\varepsilon - \frac{1}{e} \nabla\mu \right] dk \end{aligned} \quad (\text{III. 40})$$

$$\begin{aligned} &+ \frac{e}{4\pi^3 \hbar} \int v(k)v(k)\tau(k) \left[\frac{E-\mu}{T} \right] (\nabla T) dk \\ J_Q &= \frac{2}{8\pi^3} \int v(k)v(k)\tau(k) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E}\right) \left[e\varepsilon - \nabla\mu + \frac{E-\mu}{T} (-\nabla T) \right] (E - \mu) dk \\ &= \frac{e}{4\pi^3} \int v(k)v(k)\tau(k) \left[\varepsilon - \frac{1}{e} \nabla\mu \right] (E - \mu) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E}\right) dk \\ &+ \frac{1}{4\pi^3} \int v(k)v(k)\tau(k) \frac{E-\mu}{T} (-\nabla T) \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E}\right) dk \end{aligned} \quad (\text{III. 41})$$

En définissant maintenant l'intégrale :

$$K_n = \frac{1}{4\pi^3 \hbar} \int v(k)v(k)\tau(k) (E - \mu)^n \left(-\frac{\partial f^0}{\partial E}\right) dk \quad (\text{III. 42})$$

Les équations 40 et 41 peuvent être exprimée en termes de K_n ,

$$J_e = e^2 K_0 \varepsilon + \frac{eK_1}{T} (-\nabla T), \quad (\text{III. 43})$$

$$J_Q = eK_1 \varepsilon + \frac{K_2}{T} (-\nabla T), \quad (\text{III. 44})$$

Quand il n'y a pas de gradient de température, c'est-à-dire $\nabla T = 0$ dans l'équation III. 43, on obtient :

$$J_e = \sigma \varepsilon \quad (\text{III. 45})$$

où σ est la conductivité électrique, qui prend la forme :

$$\sigma = e^2 K_0 \quad (\text{III. 46})$$

Lorsque le champ électrique est absent et seulement un gradient de température existe, on pourrait être tenté de penser que la conductivité thermique est simplement obtenue en le prenant comme coefficient du gradient thermique dans l'équation III. 44, c'est-à-dire dans les conditions d'un champ électrique externe nul. C'est une question primordiale avant de s'assurer qu'aucun courant électrique ne passe à travers le matériau. Dans ce cas, la relation $J_e = 0$ dans l'équation III. 43 devient valable. En substituant l'équation III. 43 dans l'équation III. 44 pour éliminer les rendements des champs électriques.

$$J_Q = \kappa (-\nabla T) \quad (\text{III. 47})$$

où κ est la conductivité thermique électronique :

$$\kappa = \frac{1}{T} \left[K_2 - \frac{K_1^2}{K_0} \right] \quad (\text{III. 48})$$

Si on suppose qu'il existe un gradient de température à travers le matériau, dans une condition de circuit ouvert, alors il n'y a pas de courant électrique mais un champ électrique est produit :

$$\varepsilon = \frac{K_1}{eTK_0} \nabla T \quad (\text{III. 49})$$

A partir de la définition du coefficient de Seebeck, on obtient donc :

$$S = \frac{K_1}{eTK_0} \quad (\text{III. 50})$$

III. 6. Conclusion :

Ce chapitre présente les principaux fondements de la DFT et les différentes approximations utilisées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation. La DFT utilise les équations de la mécanique quantique pour développer un modèle auto-cohérent de résolution de l'équation de Schrödinger à l'état fondamental. Les calculs ont été réalisés par deux méthodes différentes. La première méthode est celle des potentiels complets FP-LAPW, utilisée pour obtenir les propriétés des composés MX_2 purs. La seconde méthode est celle des pseudo-potentiels US-PP utilisée pour le calcul des propriétés des matériaux d'intercalation A_xMX_2 . Enfin, les notions fondamentales de la théorie semi-classique de transport ainsi que les coefficients de transport électroniques ont été décrits.

III. 7. Références

- [1] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.T. Teller, E.J. Teller “*Equation of state Calculation by Fast Computing Machines*” J. of Chem. Phys. 21 (1953) 1087.
- [2] Martin R. M. *Electronic Structure*. (2004).
- [3] P.Hohenberg and W. Kohn ‘Inhomogeneous Electron Gas’ Phys.Rev.136 B (1964) 864.
- [4] W. Kohn, L.J. Sham “Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects”, Phys. Rev. 140 (1965) A1133-A1138.
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn. *Inhomogeneous electron gas*. Phys. Rev. 136 (1964) B864–B871.
- [6] W. Kohn and L. J. Sham. ‘*Self consistent equations including exchange and correlation effects*’. Phys. Rev. 140 (1965) A1133–A1138.
- [7] R.M. Martin ‘*Electronic Structure - Basic Theory and Practical Methods*’ Cambridge University Press (2004).
- [8] M.C. Payne, M.P. Teter and D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos ‘*Iterative minimisation techniques for iterative ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients*’ Rev. Mod. Phys. 64 (1992) 1045.
- [9] D. C. Langreth et MJ. Mhl, Phys. Rev. B, 28 (1983) 1809.
- [10] J.P. Perdew , J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pedreson, D.J. Singh, C. Fiolhais, ‘*Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*’, Phys. Rev. B46 (1992) 6671-6687.
- [11] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais. ‘*Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*’, Phys. Rev. B48 (1993) 4978-4978.
- [12] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, ‘*Generalized Gradient Approximation Made Simple*’, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865-3868.
- [13] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. ‘*Erratum: Generalized gradient approximation made simple*’. Phys. Rev. Lett.78 (1997) 1396-1397.
- [14] C.W. Snyder, B.G. Orr, D. Kessler and L.M. Sander ‘*Effect of Strain on Surface-Morphology in Highly Strained InGaAs Films*’ Phys. Rev. Lett. 66 (1991) 3032.

- [15] C. Kittel '*Introduction à la physique de l'état solide*' John Wiley and Sons, 8 ed. (2005).
- [16] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, 'Special points for Brillouin-zone integrations', Phys. Rev. B13 (1976), 5188-5192.
- [17] D. J. Singh, Planewaves, '*Pseudopotentials and the LAPW method*, Kluwer Academic Publishers', Boston, 1994, ISBN 0-7923-9421-7.
- [18] J. C. Slater, '*Wave Functions in a Periodic Potential*', Phys. Rev., 51 (1937).
- [19] O. K. Andersen, '*Linear methods in band theory*', Phys. Rev. B, 12, No. 8 (1975).
- [20] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, WIEN97, '*A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties*' (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 1999, ISBN 9-9501031-0-4.
- [21] G. Kresse, D. Joubert, '*From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*', Phys. Rev. B59 (1999), 1758-1775.
- [22] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. '*Norm-conserving pseudopotentials*', Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 1494–1497.
- [23] D. Vanderbilt '*Soft self-consistent pseudo-potentials in a generalized eigenvalue formalism*' Phys. Rev. B 41 (1990) 7892.
- [24] R. Kubo, Journal of the Physical Society of Japan 12 (1957) 570.
- [25] J. M. Ziman, '*Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids*' (Oxford University Press, USA, 2001).

Chapitre IV :

Etude ab –initio des propriétés structurales et électroniques des dichalcogénures de métaux de transition MX_2 de structure CdI_2

Sommaire

IV.1. Propriétés structurales des dichalcogénures de type 1T-(CdI_2).....	81
IV.2. Détails de calcul.....	83
IV.3. Optimisation des propriétés structurales des 1T- MX_2	83
IV.3. 1. Propriétés structurales et électroniques des TiX_2	84
IV.3. 1. 1. Synthèse du TiS_2 massif.....	84
IV.3. 1. 2. Structure cristallographique des TiX_2	85
IV.3. 1. 3. Structures électroniques des TiX_2	87
IV.3. 2. Propriétés structurales et électroniques des ZrX_2	90
IV.3. 3. Propriétés structurales et électroniques des VX_2	95
IV.3.4. Propriétés structurales et électroniques des 1T- TaX_2	97
IV.4. Conclusion.....	101
IV.5. Références.....	102

Les études théoriques sur les chalcogénures de métaux de transition sont limitées, bien que leur utilisation soit assez fréquente. Une analyse systématique visant à comprendre la nature des liaisons chimiques, l'origine de l'ordre structural et électronique dans ces matériaux est primordiale. Dans ce chapitre, des calculs ab-initio ont été effectués sur des composés représentatifs de cette famille pour tenter d'éclaircir ces points. En particulier, les propriétés structurales et électroniques des composés binaires MX₂ (M = Ti, Zr, V, Ta et X = S, Se, Te) cristallisant dans la structure octaédrique CdI₂ sont discutées. Les résultats montrent un comportement anisotropique de ces composés.

IV. 1. Propriétés structurales des dichalcogénures de type 1T (CdI₂):

L'iodure de cadmium CdI₂ cristallise dans structure hexagonale C₆ de groupe d'espace $P\bar{3}m1$ (n° 164). La maille élémentaire contient 3 atomes positionnés en (0 0 0) pour les atomes du 1^{er} type (Cd) et (1/3 2/3 z) ; (2/3 1/3 z) ; z=1/4 pour les atomes du 2^{ème} type (I), avec z le paramètre interne qui représente l'emplacement de l'anion par rapport au cation le long de l'axe \vec{c} . Les paramètres de maille expérimentaux sont donnés par a = 4.24 Å et c = 6.84 Å. (Figure IV. 1).

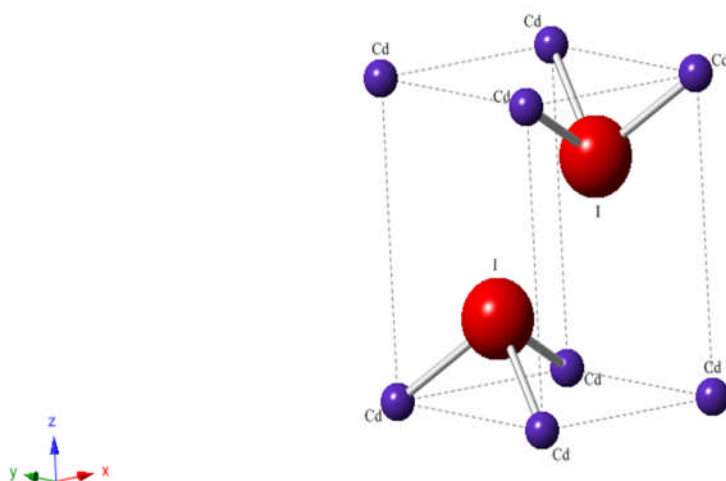


Figure IV. 1 : Maille primitive du CdI₂.

Les atomes d'iodes forment un réseau hexagonal compact (hc), mais ici les atomes du réseau d'accueil sont fortement polarisables et les cations s'insèrent dans les sites octaédriques, de manière à occuper un site sur deux du réseau hc. Ils s'ordonnent suivant des

plans et forment ainsi une structure en couche comme présentée dans la figure IV. 2. Cette structure dérive aussi du NiAs, qui a deux groupements formulaires par maille (Ni₂As₂) tandis que CdI₂ n'en possède qu'un. La structure type CdI₂ est adoptée par :

- Les iodures, les bromures de cations modérément polarisables, et même les chlorures de cations plus polarisables tels que Ti²⁺ et V²⁺. On a ainsi : (Ca, Cd, Ge, Pb, Th)I₂, (Mg, Mn, Fe, Co)(Br₂, I₂).
- Les dichalcogénures (disulfures, disélinures et ditellures) de Ti, Zr, Pt, Hf, Sn et MTe₂ avec M = Co, Ni, Pd, Rh, Ir.
- Les hydroxydes de nombreux cations divalents.

Fig. 14 : Type CdI₂, coordination 6/3, structure lamellaire

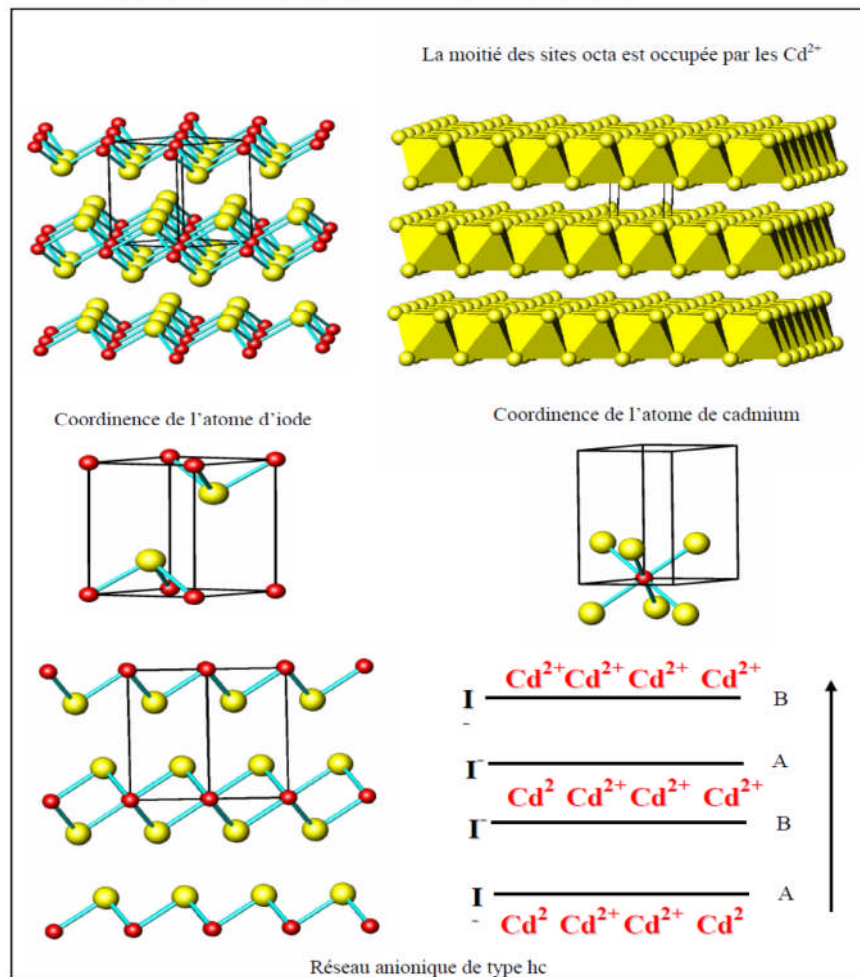


Figure IV. 2 : Empilement structural des couches M – X dans la phase 1T (CdI₂)

IV. 2. Détails de calcul:

La méthode des ondes planes linéarisées augmentées à potentiel total (FP-LAPW) est employée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et implémentée dans le code wien2k [1]. Dans cette méthode, la maille conventionnelle est divisée en deux parties : les sphères atomiques centrées dans les sites d'atomes et une région interstitielle. A l'intérieur des sphères atomiques, l'ensemble de base employé pour décrire les états électroniques utilise les fonctions atomiques, alors que dans la région interstitielle, les ondes planes sont utilisées. Le potentiel d'échange et corrélation est calculé en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA) décrit par Perdew *et al.* [2]. Les courbes de convergence de l'énergie totale en fonction des points k pour les MX₂ montrent une stabilisation des énergies totales à partir d'un nombre de points k propre à chaque composé dans la première zone irréductible de Brillouin (IBZ).

IV. 3. Optimisation des propriétés structurales des 1T-MX₂:

La démarche adaptée pour optimiser les propriétés structurales des 1T-MX₂ (M = Ti, Zr, Hf, V, Ta et X = S, Se, Te) consiste à définir les positions atomiques des éléments considérés, ensuite à déterminer le nombre des points k nécessaires pour faire converger l'énergie totale, et finalement à optimiser les paramètres de maille. L'énergie totale a été calculée pour chaque composé en faisant varier le volume V afin de déterminer les paramètres de maille d'équilibre et les modules de compression B . Les courbes $E(V)$ ont été ajustées par l'équation empirique de Murnaghan [3]:

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

avec E_0 l'énergie totale, V_0 le volume à l'équilibre, B_0 le module de compression d'équilibre,

$B_0' = \left(\frac{dB_0}{dP} \right)_{(P=0)}$ la dérivée du module de compression par rapport à la pression d'équilibre.

Le module de compression est évalué au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

$$B = V \frac{\partial^2 V}{\partial V^2} \quad (\text{IV. 2})$$

Les valeurs calculées des paramètres de maille (a et c), le paramètre interne z , le module de compression B_0 et sa dérivée première par rapport à la pression B'_0 obtenus par GGA de chaque composé, sont récapitulées dans le tableau IV.1.

IV. 3. 1. Propriétés structurales et électroniques des TiX₂ :

IV. 3. 1. 1. Synthèse du TiS₂ massif :

Le disulfure de titane TiS₂ a été envisagé pour la première fois en 1795 avec la découverte du titane [4]. En 1973, les travaux de W. Biltz *et al.* concernant les diagrammes de phase du titane et du soufre ont confirmé son existence [4]. Le diagramme de phase du TiS₂ est donné dans la figure IV. 3.

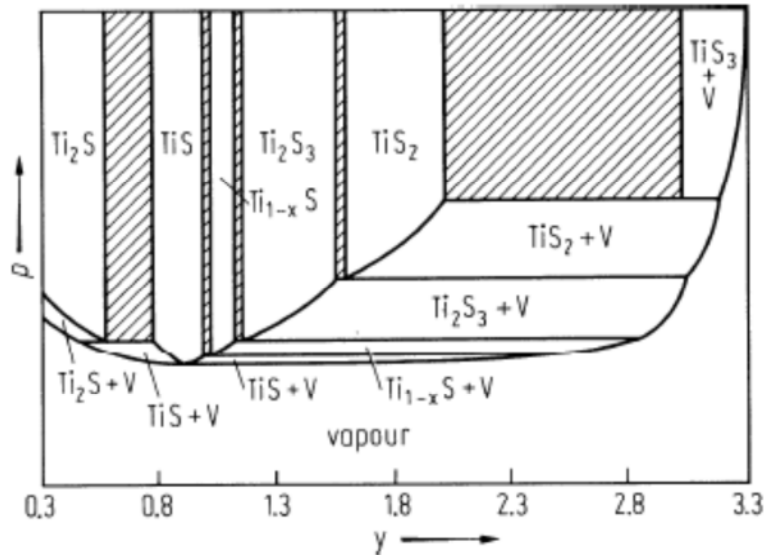


Figure IV. 3 : Diagramme de phase du TiS₂

Le disulfure de titane sous sa forme massive peut être synthétisé par différentes méthodes. La plus ancienne méthode est celle employée par A.H. Tompson *et al.* en 1975, ils ont utilisé une réaction à haute température du soufre et du titane en tube scellé et ont obtenu

le TiS₂ stœchiométrique à une température de 600°C [5]. Une autre méthode de réaction en phase vapeur (procédé CVD) présente de meilleures propriétés électrochimiques que le composé commercial a été réalisée par procédé plasma-CVD par S. Kikkawa [6]. R.R. Chianelli et M.B. Dines ont été les premiers à obtenir des sulfures de métaux de transition par voie sol-gel, à partir de chlorures de métaux de transition et de précurseurs inorganiques, tels NH₄HS et Li₂S [7]. Plus récemment (en 1995), une nouvelle méthode de synthèse a été proposée par M.A. Sriram qui fait réagir l'isopropoxyde de titane Ti(OPrⁱ)₄ avec H₂S [8, 9].

IV. 3. 1. 2. Structures cristallographiques des TiX₂ :

Les dichalcogénures de titane (1T-TiX₂) stables à température ambiante, cristallisent dans la structure lamellaire de type CdI₂. Les paramètres de maille a et c , et le paramètre interne z expérimentaux du TiS₂ sont donnés par : $a = 3.4076 \text{ \AA}$, $c = 5.695 \text{ \AA}$ et $z = 0.2501$ [10, 11]. Le titane se positionne en $1a$ (0 0 0) et les deux atomes de soufre S en $2d$ ($1/3 \ 2/3 \ -z$) et ($2/3 \ 1/3 \ z$). Ainsi, les ions de Ti⁴⁺ sont confinés dans une structure hexagonale compacte de coordination trigonale anti-prismatique D_{3d} par rapport aux ions de soufre S²⁻, de sorte que la moitié des sites octaédriques soient occupés par les ions Ti⁴⁺.

Les courbes de convergence de l'énergie totale en fonction des points k $E(k)$, de l'énergie totale en fonction du volume $E(V)$, et de l'énergie totale en fonction du paramètre interne $E(z)$ des 1T-TiX₂ sont données dans la figure IV. 4.

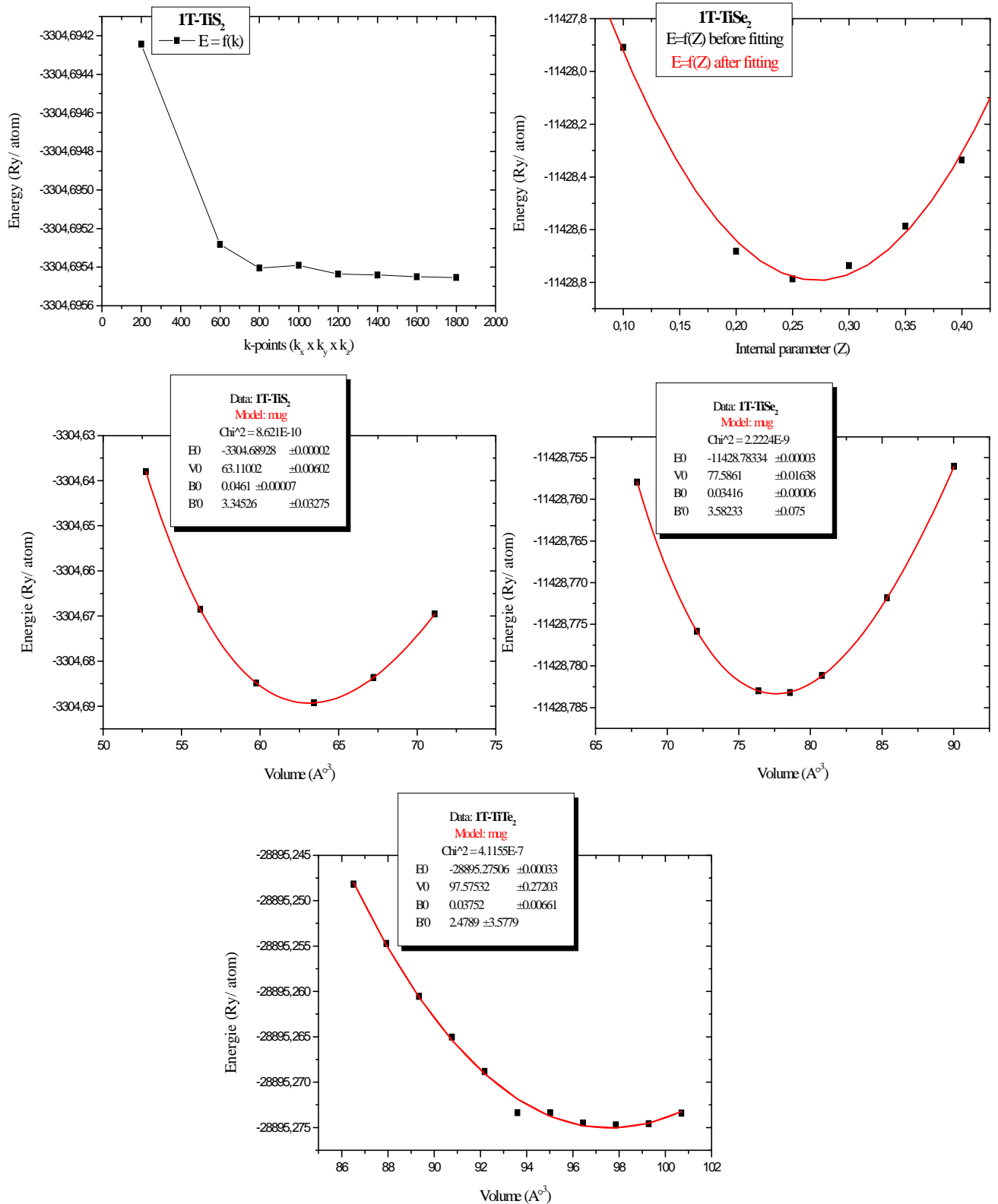


Figure IV. 4 : Courbes de convergences des énergies en fonction des points k, du paramètre interne et des volumes des TiS₂, TiSe₂ et TiTe₂.

À une dimension plus basse (1D), le TiS₂ nanométrique cristallise dans trois phases différentes : H, TS et T, d'après les travaux récents de M.R. Ryzhikov *et al* [10] (figure IV. 5). Selon le diagramme d'énergie représenté ci-dessous, la phase T est la plus stable avec les plus basses énergies de formation et énergie de gap, égales à -18.12 eV et 0.123 eV respectivement [10]. Cela prouve la nature semi-conductrice du TiS₂.

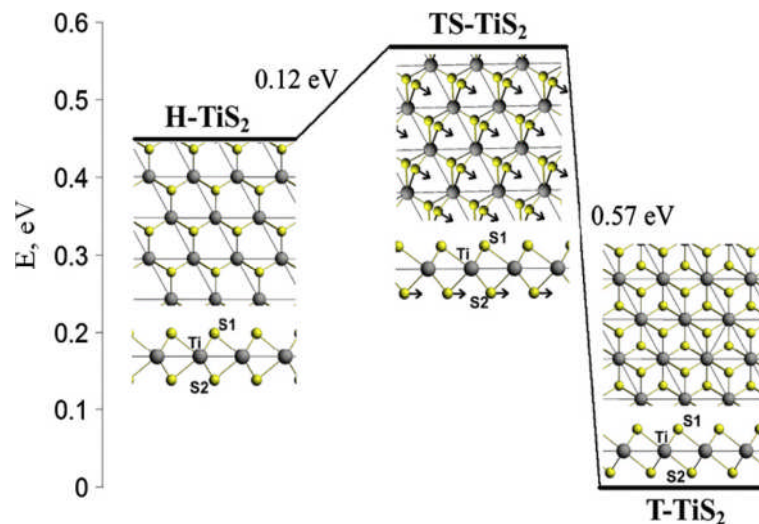


Figure IV. 5 : Diagramme d'énergie et structure cristalline des couches moléculaires des T-TiS₂, TS-TiS₂ et H-TiS₂. Les flèches indiquent le déplacement correspondant de la fréquence prédite du TS-TiS₂ [10].

IV. 3. 1. 3. Structures électroniques des TiX₂:

Les densités d'états électroniques, totales (DOS) et partielles (PDOS) des 1T-TiS₂, 1T-TiSe₂, 1T-TiTe₂ bidimensionnels sont données dans la figure IV. 6. Au voisinage de l'énergie de Fermi, nous observons une formation d'un pseudo-gap dans le TiS₂ résultant d'un très léger chevauchement des orbitales *p* du chalcogène S et l'orbitale *d* du titane Ti au-dessous de l'énergie de Fermi (région anti-liante). Cela prouve que le composé est un semi-métal. Ainsi, nous suggérons l'existence d'une liaison covalente avec un faible caractère métallique. Un petit gap égale à ~ 0.1 est constaté, en bon accord avec d'autres valeurs issues des calculs ab-initio par DFT [12, 13].

Bien que les calculs théoriques précédents aient prévu un comportement semi-conducteur pour le TiS₂, d'autres calculs ont indiqué l'existence d'un gap de 0,2 – 0,3 eV [14]. Ce gap est assez petit de sorte que les effets relativistes exclus dans le calcul aient pu

provoquer un chevauchement des bandes pour expliquer le comportement semi-métallique observé expérimentalement [15].

Ce composé pourrait montrer une bonne conductivité électrique [16], bien qu'elle soit controversée par quelques résultats expérimentaux qui sont en interruption [17, 18].

Les densités d'états électroniques des TiSe₂ et TiTe₂ sont différentes. En effet, elles présentent des DOS non nulles au voisinage du niveau de Fermi, se qui conduit à dire que les deux composés sont métalliques. L'ampleur du chevauchement des orbitales *p-d* dans le TiSe₂ est moins importante que celle du TiTe₂, révélant un caractère métallique plus prononcé dans le TiTe₂ que le TiSe₂.

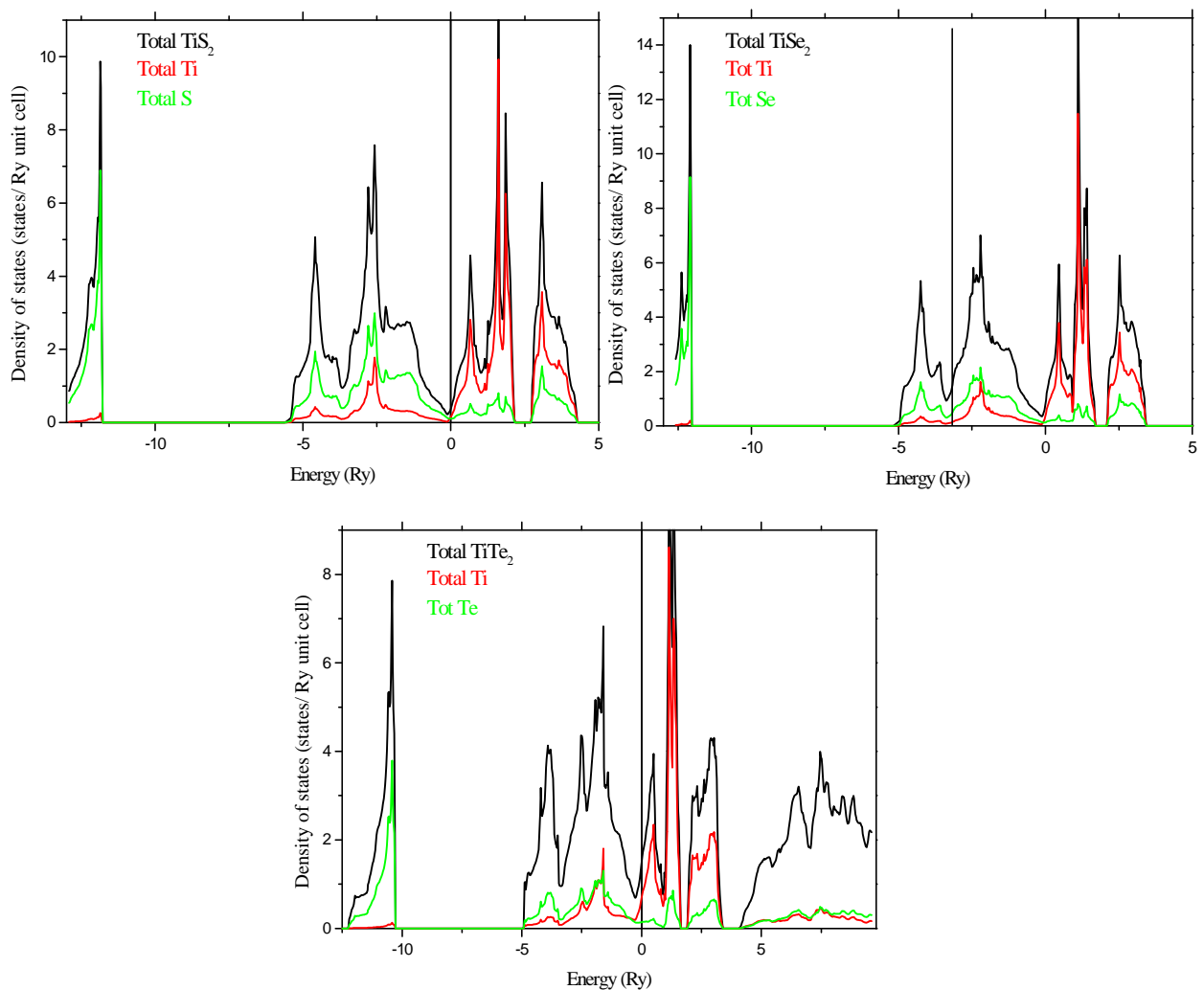


Figure IV.6 : Densité d'états totales et partielles des : (a) TiS₂, (b) TiSe₂ et (c) TiTe₂.

Afin de constater ces différences, nous avons tracé les densités de charges électroniques sous forme de contours iso-énergétiques situées dans le plan (0 0 1) (voir figure IV. 7). Les orbitales qui résultent du maillage dans la représentation irréductible de la première zone de Brillouin peuvent être utilisées pour construire la densité de charges électroniques.

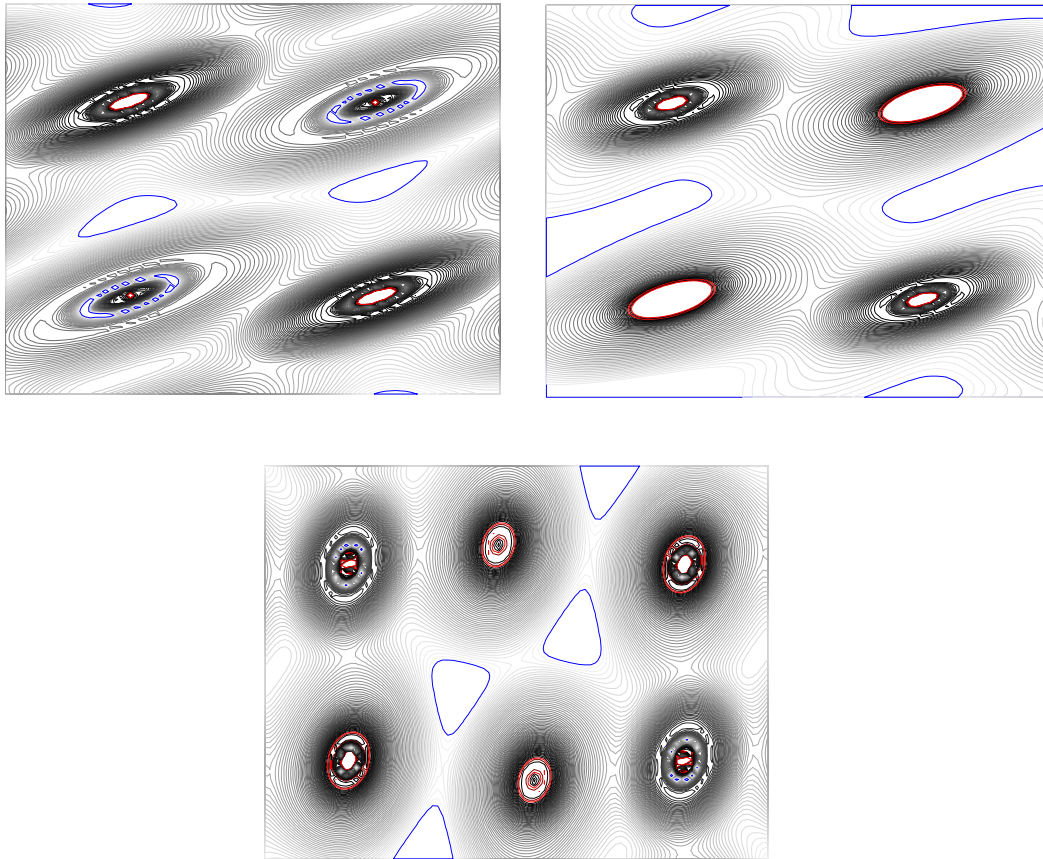


Figure IV. 8 : Densités de charges électroniques dans le plan (0 0 1) des : (a) TiS₂, (b) TiSe₂ et (c) TiTe₂.

Elles montrent des liaisons covalentes avec un partage égal de charges entre les atomes de S/Se et Ti pour TiS₂/ TiSe₂. Aussi, un léger caractère métallique est observé, confirmant l'anisotropie de ces matériaux. Bien que les travaux expérimentaux réalisés par D. L. Greenaway *et al.* [19] ont montré que le TiS₂ est un semi-conducteur et, les TiSe₂ et TiTe₂ sont des semi-métaux, d'autres travaux plus récents effectués par C.J. Carmalt *et al.* [16] ont prouvé que le TiS₂ est un semi-métal. Nos calculs révèlent un caractère semi-métallique dans les TiS₂ et TiSe₂ à la limite d'un caractère métallique, avec des pseudo-gap très faibles. Tandis que le TiTe₂ est un métal. Nos résultats sont en bon accord avec les expériences de C.J.

Carmalt *et al.* [16] pour le TiS₂, et ceux de D. L. Greenaway *et al.* [19]. Les calculs théoriques effectués par Canadell *et al.* [20] par la méthode des bandes rigides (*en anglais : tight-binding*) dévoilent la nature métallique du TiTe₂ qui coïncide avec les résultats de nos calculs par FP-LAPW. Ainsi, une amélioration des procédés expérimentaux et des méthodes de modélisations plus précises sont souhaités afin de mieux comprendre la nature électronique des TiX₂.

IV. 3. 2. Propriétés structurales et électroniques des ZrX₂ :

Tous les composés ZrX₂ cristallisent dans la phase 1T comme montré dans la figure IV. 9. Les résultats expérimentaux et théoriques trouvés dans la littérature prouvent que le ZrS₂ et ZrSe₂ sont des semi-conducteurs, par contre le ZrTe₂ est un métal. Dans cette étude, nous avons voulu confirmer cela par des calculs utilisant l'approximation des potentiels complets « Full Potential- Linearized Augmented Plane Waves ». Les courbes des énergies totales en fonction des volumes pour tous les composés sont illustrées dans la figure IV. 10.

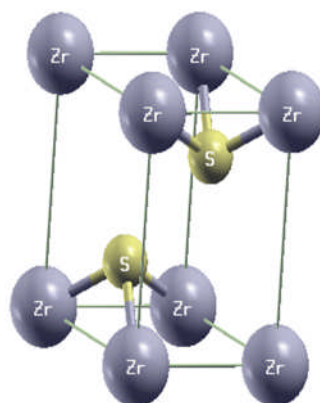


Figure IV. 9 : Structure cristallographique du 1T-ZrS₂.

Après avoir été ajustées par l'équation de Murnaghan [21], elles nous permettront de déterminer plusieurs propriétés comme le paramètre de maille d'équilibre a_0 , le module de compression B_0 et sa dérivée B'_0 . Le tableau IV. 1 résume les propriétés structurales optimisées. Nous pouvons déduire que les valeurs des paramètres de maille obtenues sont en parfait accord avec les travaux réalisés précédemment. Les différences sont dues essentiellement aux différences de méthodes de calculs, notamment l'utilisation de l'approximation GGA qui a tendance à surestimer les paramètres de maille.

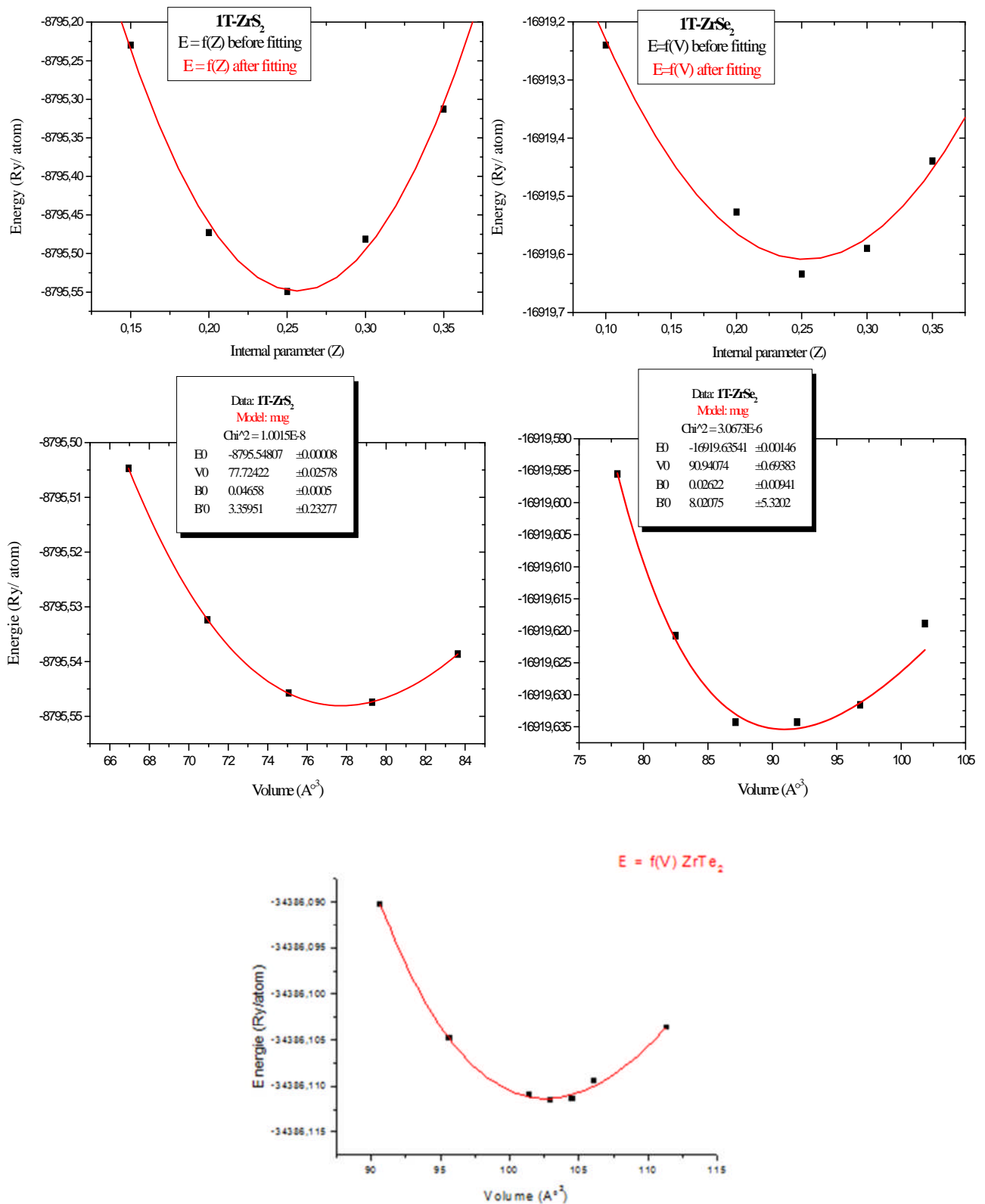


Figure IV. 10 : Courbes de convergences des énergies en fonction des points k, du paramètre interne et des volumes des ZrS₂, ZrSe₂ et ZrTe₂.

Les densités d'états électroniques totales (DOS) et partielles (PDOS) pour les ZrS₂, ZrSe₂ et ZrTe₂ sont données dans la figure IV. 11. Il est clair que pour les deux composés ZrS₂ et ZrSe₂ la liaison est polaire puisqu'il existe des pseudo-gaps au voisinage de l'énergie de Fermi. Le pseudo-gap est plus marqué dans le DOS du ZrS₂ à comparer avec celui du ZrSe₂. Nous pouvons déduire que ces deux chalcogénures sont des matériaux semi-conducteurs. En effet, nous notons une forte hybridation entre les états *d-Zr* et *p-S* au-dessous de l'énergie de Fermi, suggérant une liaison covalente. Le DOS du 1T-ZrSe₂ est assez ressemblant à celui du 1T-ZrS₂. Nous constatons aussi une hybridation plus importante entre les états *d-Zr* et *p-Se* du 1T-ZrSe₂ au-dessous de l'énergie de Fermi que celle du 1T-ZrS₂.

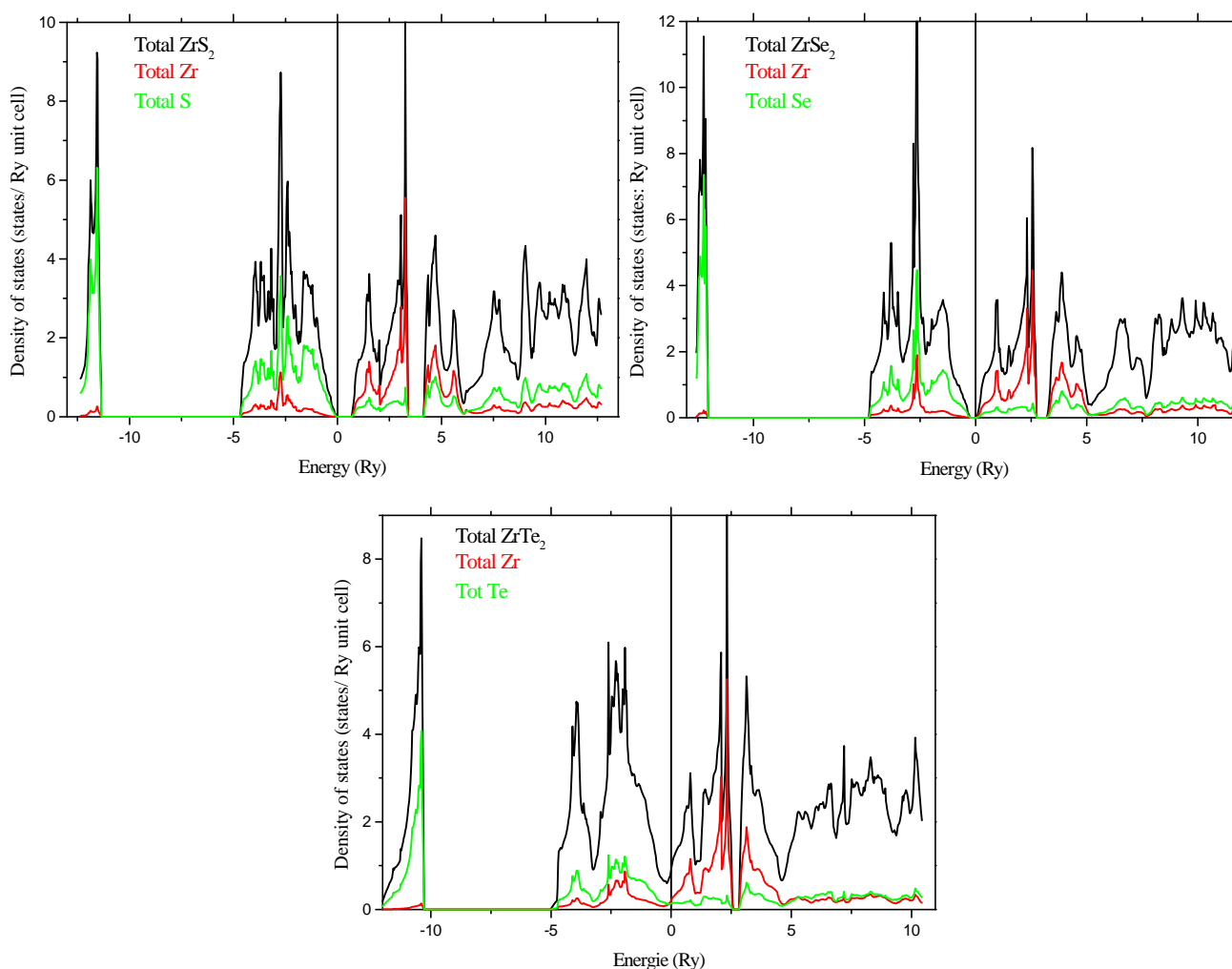


Figure IV. 11 : Densité d'états totales et partielles des : (a) ZrS₂, (b) ZrSe₂ et (c) ZrTe₂.

La densité d'état électronique du ZrTe₂ est différente. Par conséquent, il présente une valeur du DOS non nulle au niveau de Fermi, ce qui induit à une liaison métallique. Aussi, il existe une très forte hybridation entre les états *d-Zr* et *p-Te* du 1T-ZrTe₂. Nous

pouvons conclure qu'à mesure qu'on avance vers le bas dans le tableau périodique (S, Se et Te) les dichalcogénures de zirconium présentent une conductivité électronique croissante. Ces résultats sont conformes aux études théoriques et expérimentales précédentes [22].

En outre, nous supposons que la dispersion d'énergie est différente dans les différentes directions, et ce à cause de la symétrie très particulière de la structure. Ceci souligne le caractère anisotrope des propriétés métalliques. On peut suggérer donc que l'arrangement atomique soit responsable des propriétés fortement anisotropes du fait de la structure en couche des ZrX₂.

Pour vérifier cela, nous avons tracé la densité de charge électronique dans différents plans. Les figures IV. 12 et IV. 13 illustrent la distribution de la charge électronique de valence dans les plans (100), (a) (001) et (b) (101) pour les Zr, ZrS₂, ZrSe₂ et ZrTe₂ respectivement.

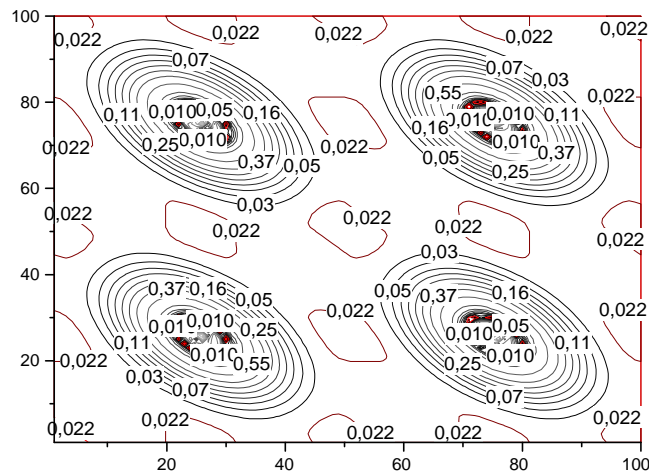


Figure IV. 12 : Densité de charge électronique du Zr dans le plan (100).

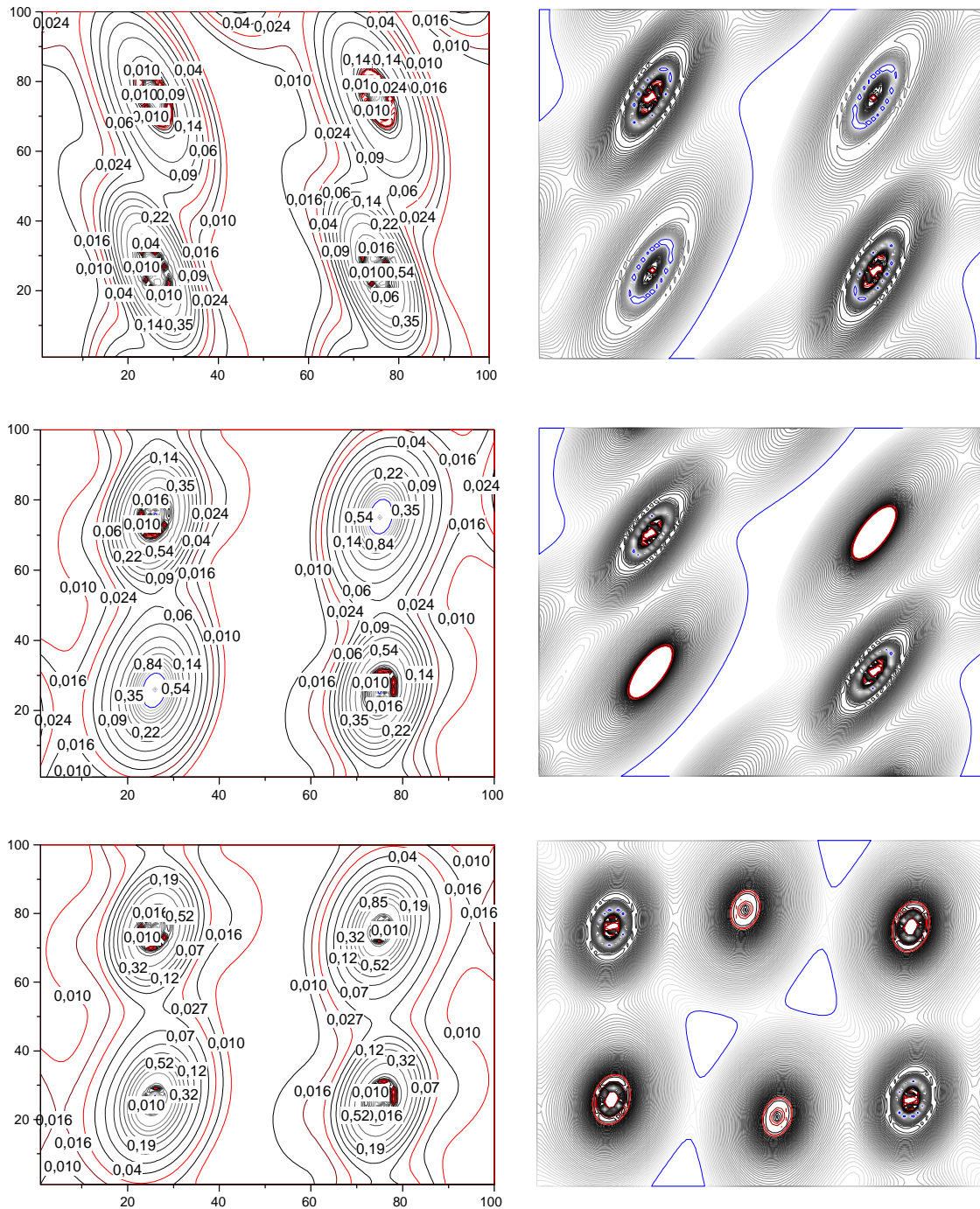


Figure IV. 13 : Densité de charge électronique des ZrS₂, ZrSe₂ et ZrTe₂ dans les plans : (a) (0 0 1) et (b) (101).

Les densités de charges électroniques des ZrS₂, ZrSe₂ et ZrTe₂ montrent des liaisons covalentes bien visibles sur le plan (001), et ce en accord avec l'hybridation observée sur les densités d'états électroniques. D'un autre côté, en observant les densités de charge sur le plan (101), nous remarquons qu'en plus de la covalence un caractère métallique est suspecté dans les deux premiers cas, notamment le ZrS₂ et le ZrSe₂, alors que ce caractère est

nettement plus prononcé dans le dernier, ZrTe₂. Encore, ceci est en accord avec ce qui est visible sur la densité d'états électronique, où le pseudo-gap présent dans les deux premiers composés est occulté dans le troisième.

IV. 3.3. Propriétés structurales et électroniques des VX₂ :

Nous avons optimisé les paramètres de maille de chaque dichalcogénure par le calcul des énergies totales correspondant à la phase 1T- (AX₂, A = V et X = Se, Te) pour différents volumes d'équilibre V₀. Les courbes des énergies totales en fonction des volumes E-V pour une maille conventionnelle considérée tétragonale d'un volume réduit possédant la structure la plus stable 1T sont illustrées dans la figure IV. 14. Elles sont ajustées à l'équation de Murnaghan [21] et les propriétés structurales calculées sont résumées dans le tableau IV. 1. Le VS₂ stœchiométrique étant difficile à concevoir expérimentalement [23], nous nous sommes limités à l'étude du VSe₂ et VTe₂.

Nous pouvons déduire que les résultats de calculs obtenus sont en bon accord avec les travaux expérimentaux et théoriques précédents. Les différences entre ces valeurs sont dues essentiellement aux différences de méthodes de calculs utilisées, notamment l'approximation du gradient généralisé (GGA) qui a tendance à surestimer les paramètres de maille.

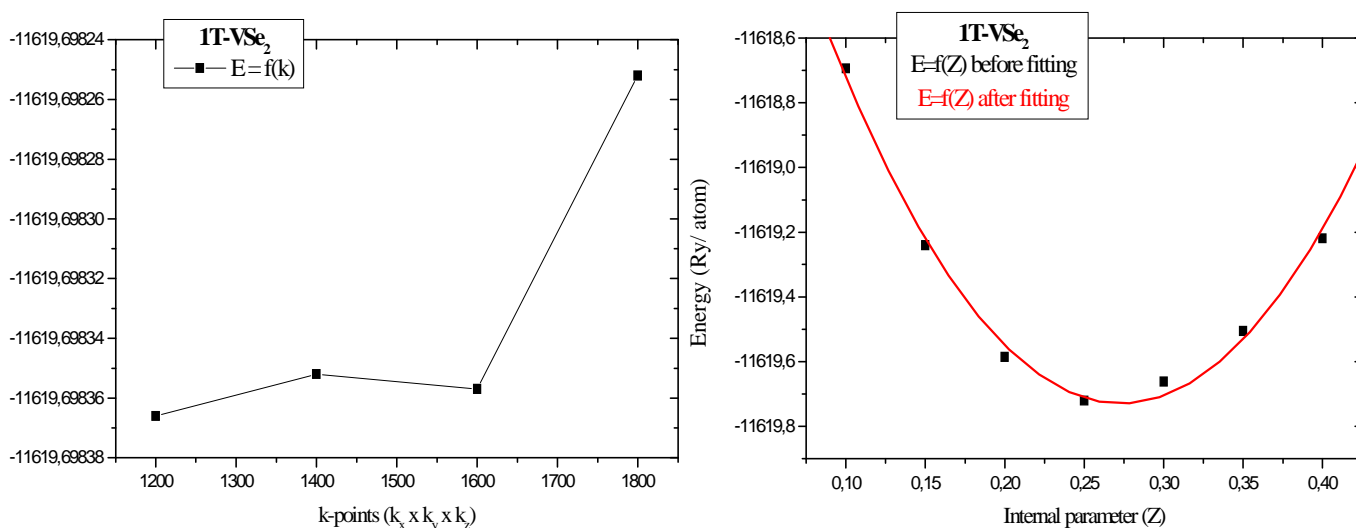


Figure IV. 14 : Courbes de convergences des énergies totales en fonction des points k et du paramètre interne z des VS₂ et VSe₂.

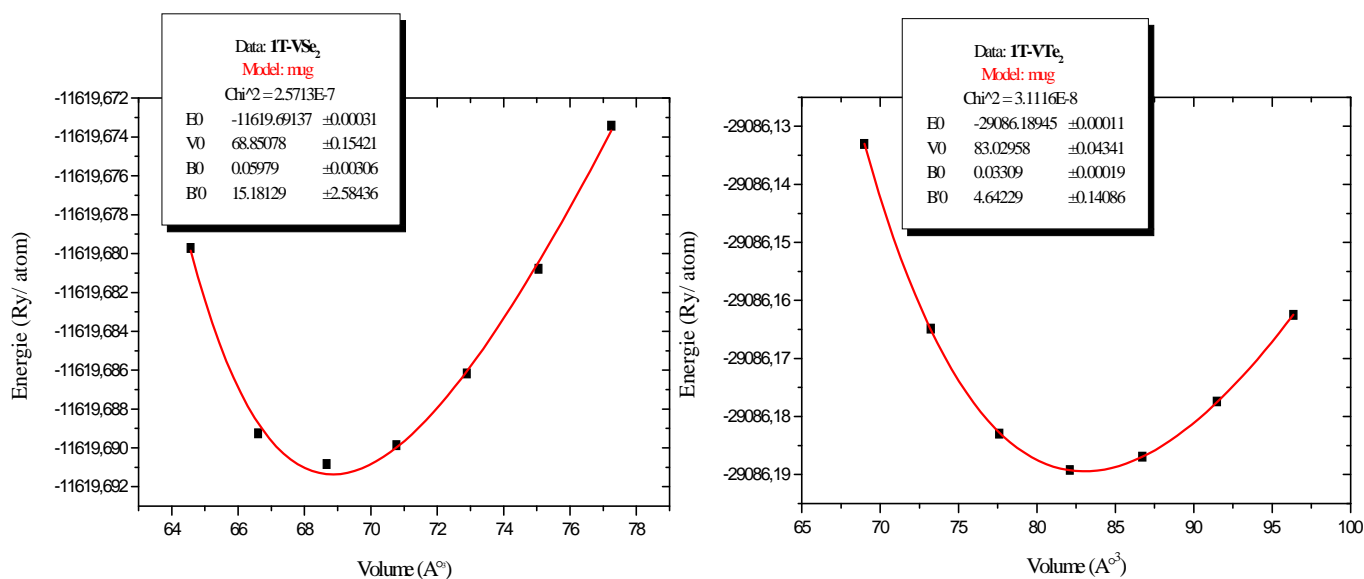


Figure IV. 14 : Courbes de convergences des énergies totales en fonction des volumes des VSe₂ et VTe₂.

Les densités d'états électroniques totales (DOS) et partielles (PDOS) des VSe₂ et VTe₂ sont données dans la figure IV. 15. Au niveau de Fermi, les valeurs des DOS des deux composés sont importantes, justifiant ainsi la nature métallique des liaisons. Une très forte hybridation entre les états d -V et p -Se (p -Te) des 1T-VSe₂ et 1T-VTe₂ est observée en dessous des énergies de Fermi, due à la délocalisation des ions V⁴⁺ dans les deux composés respectifs [24]. Le caractère métallique est plus marquant dans le VTe₂ que le VSe₂, suggérant une conductivité électronique plus élevée au VTe₂. Ces résultats sont conformes aux études théoriques [25] et expérimentales [26] précédentes.

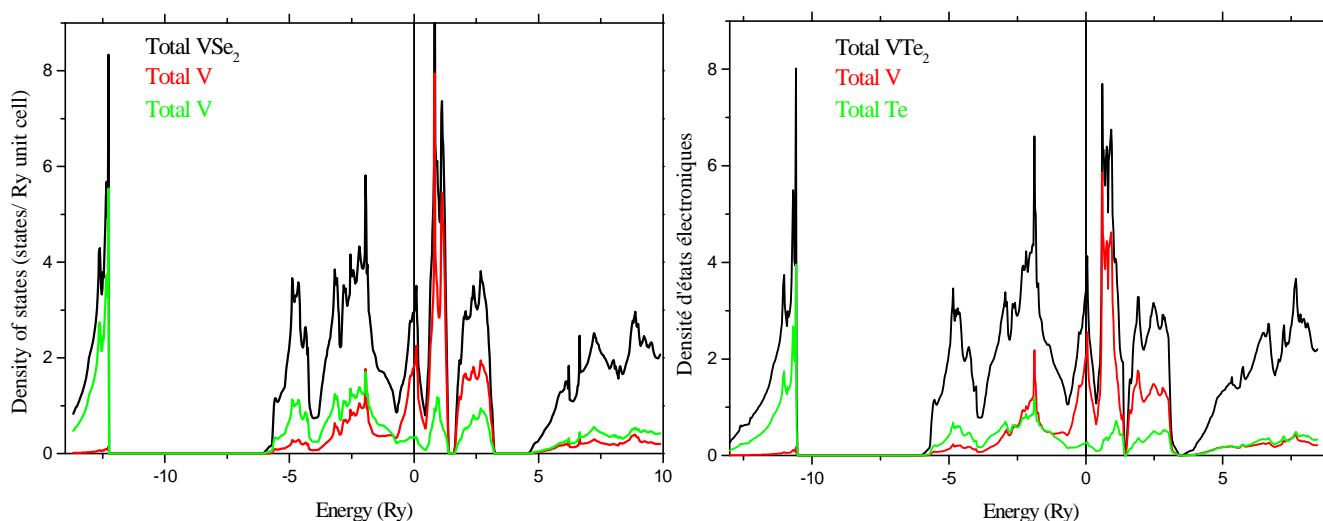


Figure IV. 15 : Densités d'états totales et partielles des VSe₂ (à gauche) et VTe₂ (à droite).

Nous avons tracé ensuite la densité de charge électronique afin d'argumenter la distribution de charge électronique de valence des deux composés VSe₂ et VTe₂ (voir figure IV. 16). Une liaison covalente est bien visible dans le VSe₂ en accord avec la forte hybridation observée dans les densités d'états électroniques. En revanche, pour le VTe₂ nous remarquons un caractère métallique semblable à celui du VSe₂ mais nettement plus prononcé [27], en adéquation avec ce qui est visible sur la densité d'états électroniques, où la valeur du DOS pour le VTe₂ est plus importante que celle du VSe₂. Ceci reflète les propriétés anisotropes des liaisons métalliques.

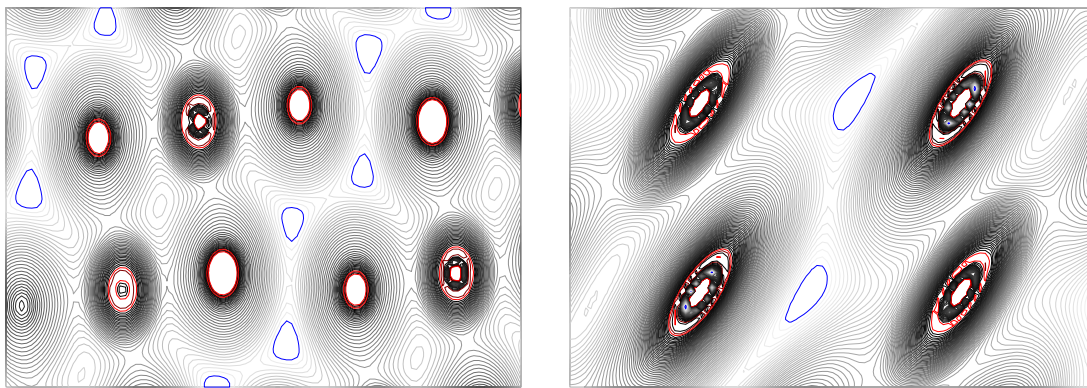


Figure IV. 16 : Densités de charges électroniques des VSe₂ (à gauche) et VTe₂ (à droite) projetées selon le plan (0 0 1).

IV. 3. 4. Propriétés structurales et électroniques des 1T-TaX₂ :

En ce qui concerne les TaX₂, seules les deux composés TaS₂ et TaSe₂ qui cristallisent dans la structure 1T ont été optimisées. Le TaTe₂ hypothétique de structure monoclinique [28] n'a pas été présenté en raison de sa structure différente.

L'optimisation des paramètres de maille des TaX₂ a été faite en suivant la même méthodologie utilisée pour les composés précédents. Les courbes d'optimisation du paramètre interne z et de l'énergie en fonction du volume sont montrées dans la figure IV. 17. Les valeurs des paramètres de maille optimisées sont présentées dans le tableau IV. 1, elles sont en bon accord avec les résultats trouvées dans la littérature [29].

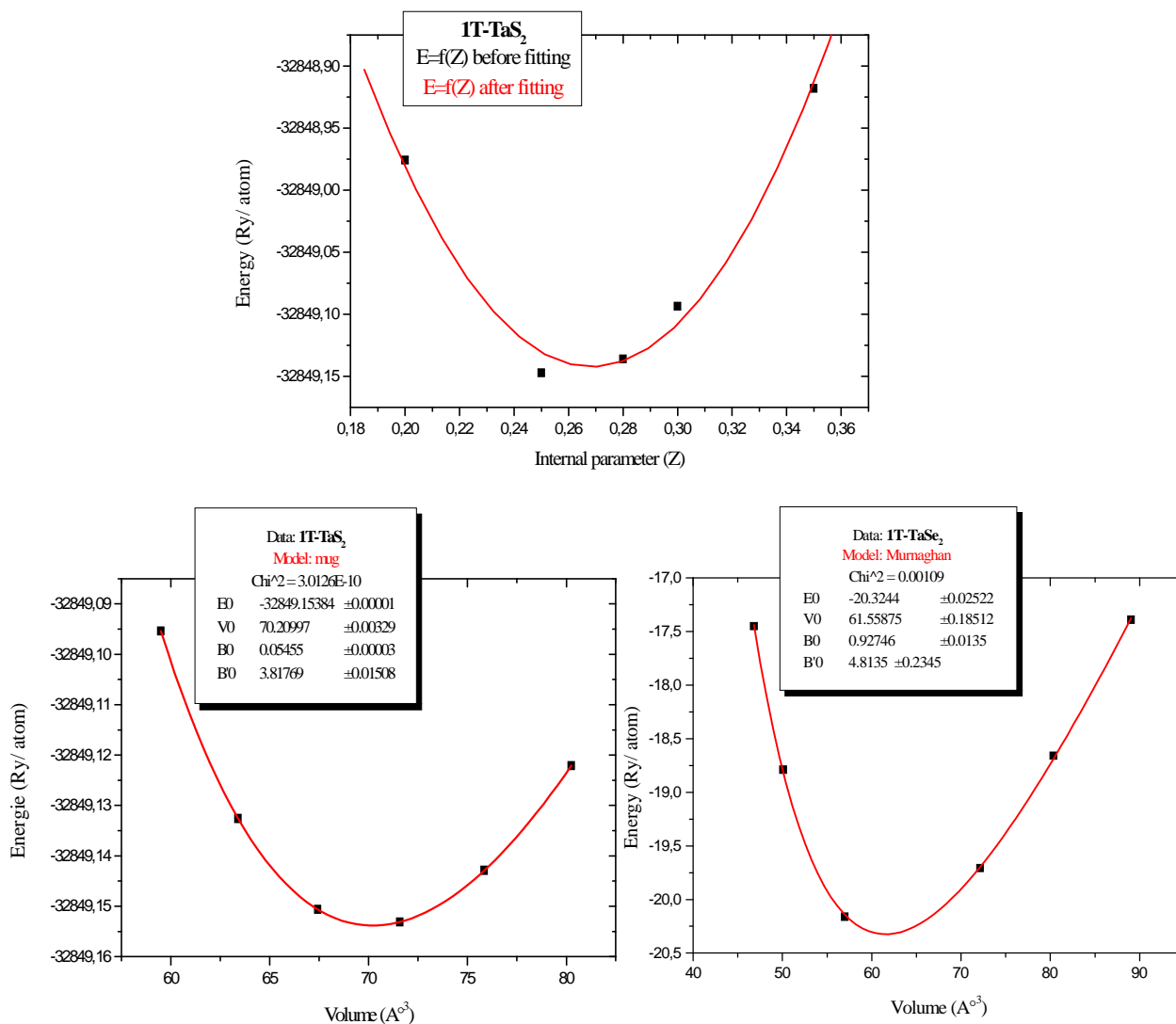


Figure IV. 17 : Courbes de convergences des énergies totales en fonction du paramètre interne z et des volumes des 1T-TaS₂ et 1T-TaSe₂.

Les densités d'états électroniques totales (DOS) et partielles (PDOS) des TaS₂ et TaSe₂ sont présentées dans la figure IV. 18. Il est clair que pour les deux composés la liaison est métallique puisque les DOS aux niveaux de Fermi respectifs prennent des valeurs finies. Aussi, nous observons l'existence d'une forte hybridation entre les états d -Ta et p -S/Se des 1T-TaS₂/1T-TaSe₂ au niveau de Fermi. Ces résultats sont en parfait accord avec les études théoriques et expérimentales précédentes [29].

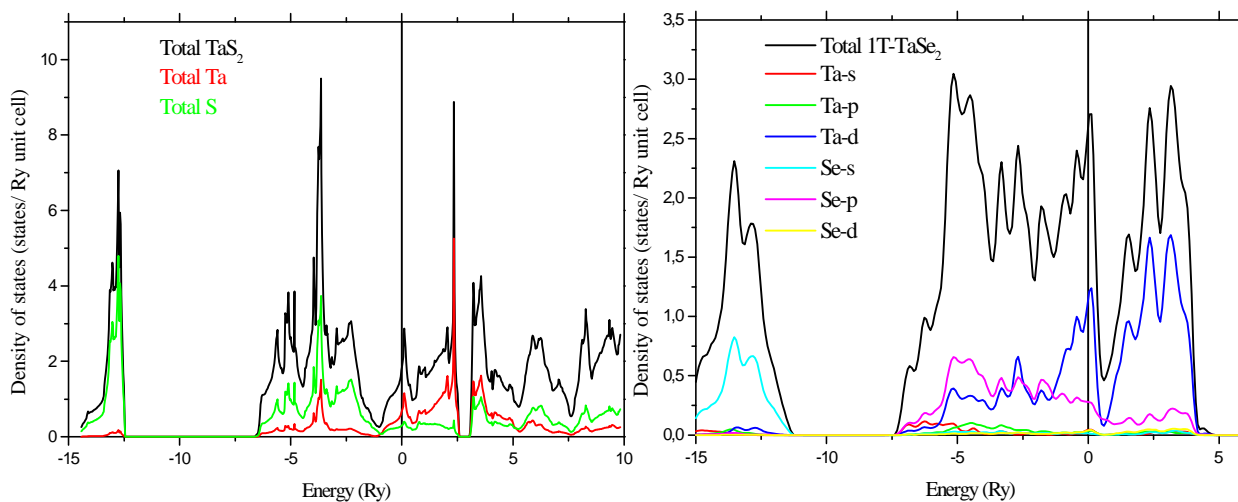


Figure IV. 18 : Densités d'états totales et partielles des 1T-TaS₂ (à gauche) et 1T-TaSe₂ (à droite).

Les densités de charges électroniques montrées dans la figure IV. 19 illustre la distribution de la charge électronique de valence. Une alternance d'atomes de chalcogène S/Se et de tantale Ta est bien apparente, confirmant la structure en couche [X – Ta – X]. L'anisotropie de la liaison métallique est démontrée par la distribution atomique covalente plus importante dans le 1T-TaS₂.

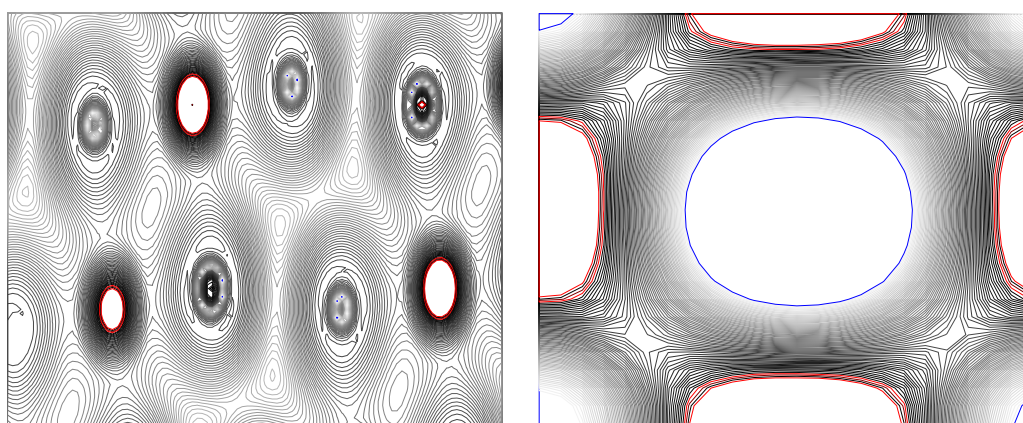


Figure IV. 19 : Densités de charges électroniques des 1T-TaS₂ (à gauche) et 1T-TaSe₂ (à droite) projetées selon le plan (0 0 1).

Tableau IV. 1 : Tableau récapitulatif des paramètres de maille, modules de compression et positions atomiques des métaux de transition et chalcogènes.

Composé	a (Å)	c (Å)	z	B (GPa)	Position du métal de transition M	Position du chalcogène S/Se/Te
TiS ₂	3.391 ^a	5.487 ^a	0.267 ^a	46.1		
	3.408 ^b	5.701 ^b	0.250 ^b			
	3.407 ^c	5.695 ^c	0.250 ^c			
TiSe ₂	3.651 ^a	5.817 ^a	0.271 ^a	34.16		
	3.535 ^b	6.004 ^b	0.250 ^b			
	3.535 ^d	6.011 ^d	----			
	3.519 ^{e2}	6.280 ^{e2}	0.250 ^{e2}			
TiTe ₂	3.762 ^a	6.879 ^a	----	37.52		
	3.766 ^b	6.491 ^b	0.250 ^b			
	3.777 ^f	6.498 ^f	0.262 ^f			
	3.719 ^{e1}	6.657 ^{e1}	0.250 ^{e1}			
	3.752 ^{e2}	6.932 ^{e2}	0.248 ^{e2}			
ZrS ₂	3.663 ^a	5.791 ^a	0.253 ^a	46.58	(0 0 0)	(1/3 2/3 z) (2/3 1/3 z)
	3.662 ^b	5.813 ^b	0.250 ^b			
	3.661 ^g	5.815 ^g	0.238 ^g			
ZrSe ₂	3.779 ^a	6.365 ^a	0.252 ^a	26.22		
	3.77 ^b	6.14 ^b	0.25 ^b			
	3.773 ^g	6.133 ^g	0.25 ^g			
ZrTe ₂	3.937 ^a	6.624 ^a	0.276 ^a	40.80		
	3.95 ^b	6.630 ^b	0.250 ^b			
	3.949 ^g	6.629 ^g	0.255 ^g			
VSe ₂	3.368 ^a	6.068 ^a	0.273 ^a	59.79		
	3.353 ^b	6.101 ^b	0.25 ^b			
	3.355 ^h	6.12 ^h	0.25 ^h			
	3.35 ⁱ	6.12 ⁱ	0.26 ⁱ			
VTe ₂	3.620 ^a	6.335 ^a	0.267 ^a	33.09		
	3.689 ^b	6.405 ^b	0.25 ^b			
TaS ₂	3.466 ^a	5.812 ^a	0.268 ^a	54.55		
	3.360 ^j	5.900 ^j	0.250 ^j			

	3.365 ^k	5.892 ^k	0.257 ^k	
TaSe ₂	3.477 ^j	6.272 ^j	0.260 ^j	92.749

Réf.^a Nos calculs.

Réf.^b [30] DFT.

Réf.^c [10] DFT.

Réf.^d [31] Expérience.

Réf.^{e1} [32] DFT – LDA.

Réf.^{e2} [32] DFT – GGA.

Réf.^f [33] Expérience.

Réf.^g [22] DFT – FPLAPW.

Réf.^h [34] Expérience.

Réf.ⁱ [35] Expérience.

Réf.^j [24] Expérience.

Réf.^k [29] DFT – FPLAPW.

IV. 4. Conclusion :

Dans cette étude des composés binaires MX₂ (M = Ti, Zr, V, Ta ; X = S, Se, Te), nous avons essayé de comprendre la nature des liaisons chimiques responsables de l'ordre structural dans ces dichalcogénures. Nous avons pu constater que ces derniers présentent un comportement anisotropique ce qui justifie l'influence des chalcogènes (S, Se et Te) sur les métaux de transition (Ti, Zr, V et Ta).

IV. 5. Références :

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, ISBN 3-9501031-1-2, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, 2001.
- [2] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 45 (1992) 6671.
- [3] F.D. Murnaghan, Prot. Natl. Acad. Sci. USA 30, 244, (1944).
- [4] M. H. Klaproth, « Analytical Essays Toward Promoting the Chemical Knowledge of Mineral Substances », ed. Cadell and Devices, London (1801).
- [5] A. H. Thompson, F. R. Gamble and C. R. Symon, Mater. Res. Bull., 10 (1975) 915.
- [6] S. Kikkawa, R. Shimanouchi-Futagami and M. Koizumi, Applied Physics A Solids and Surfaces, 49 (1989) 105.
- [7] R. R. Chianelli and M. B. Dines, Inorg. Chem., 17 (1978) 2758.
- [8] M. A. Sriram and P. N. Kumta, Mater. Sci. Eng., B33 (1995) 140.
- [9] M. A. Sriram, K. S. Weil and P. N. Kumta, Appl. Organomet. Chem., 11 (1997) 163.
- [10] M.R. Ryzhikov, V.A. Slepikov, S.G. Kozlova, S.P. Gabuda, V.E. Fedorov, Computational and Theoretical Chemistry 1027 (2014) 125–127.
- [11] T. Butz, R. H. Flaggmeyer, St. Jankuhn, T. Reinert, M.F. da Silva, J.C. Soares and W. Triiger, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 136138 (1998) 253-257.
- [12] V.V. Ivanovskaya, G. Seifert, A.L. Ivanovskii, Semiconductors 39 (2005) 1058.
- [13] C.M. Fang, R.A. de Groot, C. Haas, Phys. Rev. B 56 (1997) 4455.
- [14] D. Vvedensky, K. H. Johnson, V. W. Day and A. H. Thompson, Bull. Am. Phys. Soc., 21 (1976) 263.
- [15] B. G. Silbernagel, Mater. Sci. Eng., 31 (1977) 281.
- [16] Claire J. Carmalt, Ivan P. Parkin and Emily S. Peters, Polyhedron 22 (2003) 1263-1269.
- [17] D.R. Allan, A.A. Kelsey, S.J. Clark, R.J. Angel, G.J. Ackland, Phys. Rev. B 57 (1998) 5106.

- [18] M-H. WHANGBO, “Crystal Structures and Properties of Materials with Quasi-One Dimensional Structures” (J. Rouxel, Ed.), p. 27, Reidel, Dordrecht, The Netherlands, (1986).
- [19] D. L. GREENAWAY and R. NITSCHKE, J. Phys. Chem. Solids Pergamon Press 26 (1965) 1445-1458.
- [20] Enric Canadell, Stéphane Jobic, Raymond Brec and Jean Rouxel, Journal of Solid State Chemistry, 9 (1992) 189-199.
- [21] B. Amrani, Rashid Ahmed, F. El Haj Hassan, 40 (2007) 66-72.
- [22] Ali Hussain Reshak, Sushil Auluck, Physica B 353 (2004) 230–237.
- [23] C.J. Carmalt, T.D. Manning, I.P. Parkin, E.S. Peters, A.L. Hector, Thin Solid Films 469 470 (2004) 495–499.
- [24] Ryan Atkins, Sabrina Disch, Zachary Jones, Ines Haeusler, Corinna Grosse, Saskia F. Fischer, Wolfgang Neumann, Paul Zschack and David C. Johnson, Journal of Solid State Chemistry 202 (2013) 128–133.
- [25] Ali Hussain Reshak and S. Auluck, Physica B 349 (2004) 310–315.
- [26] I.I. Pronin, M.V. Gomoyunova, N.S. Faradzhev, D.A. Valdaitsev and H.I. Starnberg, Surface Science 461 (2000) 137–145.
- [27] Sung-Jin Kim, So-Jung Park, Il Cheol Jeons Changhong Kim, Chonghong Pyun and Kyeong Ae Ye, J. Phys. Chem Solids 58. No. 4 (1997) 659-663.
- [28] T. Sörgel, J. Nuss, U. Wedig, R.K. Kremer and M. Jansen, Materials Research Bulletin 41 (2006) 987–1000.
- [29] A.H. Reshak, Phys. B 373 (2006) 1–7.
- [30] Gregory S. Rohrer, *Structure and Bonding in Crystalline Materials*, ISBN 0-521-66379 2, Cambridge University Press, 2004.
- [31] Benjamin A. Trump, Kenneth J.T. Livi, Tyrel M. McQueen, Journal of Solid State Chemistry 209 (2014) 6–12.
- [32] A.V. Postnikov, M. Neumann, St. Plogmann, Yu.M. Yarmoshenko, A.N. Titov, A.V. Kuranov, Computational Materials Science 17 (2000) 450 – 454.
- [33] Y. Arnaud, M. Chevreton, J. Solid State Chem. 39 (1981) 230.

[34] I.I. Pronin, M.V. Gomoyunova, N.S. Faradzhev, D.A. Valdaitsev, H.I. Starnberg, Surface Science 461 (2000) 137–145.

[35] H.E. Brauer, H.I. Starnberg, L.J. Holleboom, V.N. Strocov, H.P. Hughes, Phys. Rev. B 58 (1998) 10031.

Chapitre V :

Effets du lithium et sodium sur les propriétés structurales, électroniques, topologiques et thermoélectriques des dichalcogénures de métaux de transition MX_2 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) par calculs ab – initio

Sommaire

V.1. Détails de calcul.....	106
V.2. Paramètres structuraux et propriétés électroniques des TaX_2 purs.....	107
V.2. 2. Instabilité structurale des TaX_2	110
V.2. 3. Propriétés électroniques.....	110
V.3. Propriétés structurales et électroniques des composés d'intercalation LiTaX_2	113
V.3. 1. Propriétés structurales.....	113
V.3. 2. Propriétés électroniques.....	114
V.4. Propriétés structurales et électroniques des composés d'intercalation NaTaX_2	116
V.4. 1. Propriétés structurales.....	116
V.4. 2. Propriété électroniques.....	118
V.5. Analyse topologique des propriétés de liaisons.....	120
V.6. Propriétés de transport thermoélectrique.....	122
V.6. 1. Coefficient de Seebeck.....	122
V.6. 2. Résistivité.....	124
V.6. 3. Conductivité électrique.....	125
V.6. 4. Conductivité thermique.....	126
V.6. 5. Figure de mérite.....	127
V. 7. Conclusion.....	129
V.8. Références.....	131

La conception d'un matériau impose, par essence, la définition des propriétés que l'on attend de lui. Dans le cas des chalcogénures de métaux de transition MX_2 , plusieurs propriétés intéressantes liées à l'ouverture et l'anisotropie de leurs structures sont discutées. Ainsi, nous pouvons les repérer dans plusieurs applications : dans le domaine du photovoltaïque pour l'élaboration de cellules photo-électrochimiques sous forme de monocristaux ou de couches minces [1], en optoélectronique [2], en photo-catalyse [3, 4] ou encore en magnéto-optique [5]. Certains de ces matériaux présentent d'excellentes propriétés de lubrification, notamment dans des nanoparticules de WS_2 [1].

Les dichalcogénures de métaux de transition MX_2 constitue une classe de matériaux très prometteuse pour être utilisés en thermoélectricité, particulièrement les matériaux d'intercalation A^+MX_2 , avec A^+ un ion d'un métal alcalin. Dans cette étude, nous cherchons à optimiser les propriétés thermoélectriques des $LiTaX_2$ et $NaTaX_2$ pouvant être utilisés comme matériaux d'électrodes dans des accumulateurs d'énergie électrique. Un stockage d'une grande quantité d'énergie électrique et une durée de vie optimale des batteries sont recherchés. En effet, la qualité du matériau d'électrode est sensiblement altérée au cours des cycles successifs de charge et décharge. Donc un choix approprié du matériau pouvant satisfaire critères cités est primordial.

Dans ce contexte, l'étude de la relation entre les divers paramètres (structure de maille, structure électronique, nature des liaisons chimiques, topologie, taux d'occupation de l'espace, coefficients électriques, etc.) pourrait nous fournir les bases conceptuelles pour mieux comprendre les mécanismes rentrant en jeu dans ces matériaux. Le principe de composés d'intercalations, dans lesquels des ions de métaux alcalins de lithium Li^+ et de sodium Na^+ sont insérés, est alors proposé. La démarche que nous avons adoptée dans ce chapitre consiste à réaliser des calculs ab initio moyennant la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT pour déterminer les propriétés structurales et électroniques. Nous avons utilisé ensuite la théorie semi-classique de Boltzmann pour déterminer les coefficients de transport électriques.

V. 1. Détails de calcul :

Les calculs de premiers principes ont été effectués à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [6] en utilisant une base d'onde plane, implémentée dans le logiciel de simulation VASP (Vienna Ab initio Simulation Package [7, 8]). Des pseudo-potentiels Ultrasoft de Vanderbilt (US-PP) [9, 10] ont été employés pour représenter les interactions entre noyau et électrons de valence. Les configurations électroniques des éléments considérés dans cette étude sont comme suit : le tantale Ta est décrit par $4f^{14}5s^25p^65d^36s^2$ électrons de valence, le soufre S avec $3s^23p^4$, le sélénium Se avec $3d^{10}4s^24p^4$, le lithium Li avec $2s^1$ et le sodium Na avec $2p^63s^1$. La fonction d'échange et corrélation a été évaluée par l'approximation du gradient généralisé (*en anglais : Generalized Gradient Approximation GGA*) paramétrée par la méthode de Perdew-Wang (PW91) [11, 12]. Le test de convergence de l'énergie totale en fonction des points spéciaux k a révélé qu'une grille de $14 \times 14 \times 7$ et une énergie de coupure égale à 490 eV sont suffisantes pour assurer la convergence de l'énergie dans la première zone de Brillouin, selon le maillage de Monkhorst-Pack [13]. Tous les paramètres de maille ont été relaxés (volume et positions atomiques) en respectant le principe de minimisation des forces d' Hellmann Feynman qui utilise l'algorithme du gradient conjugué, de sorte que toutes les forces agissant sur les atomes soient inférieures à $0,001 \text{ eV/\text{Å}}^3$.

L'optimisation structurale s'effectue en minimisant l'énergie totale E en fonction du volume V et le rapport c/a , puisque toutes les structures cristallisent dans une structure hexagonale. Le cycle d'optimisation est reproduit jusqu'à ce que la convergence soit atteinte.

L'ajustement de l'énergie totale en fonction du volume a été réalisé grâce à l'équation d'état de Murnaghan qui nous permette d'obtenir les paramètres de maille d'équilibre et les modules de compression, en température fondamentale. Cela est réalisé par la minimisation de l'énergie totale du cristal. L'équation d'état de Murnaghan est donnée par [14] :

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

où B_0 et B'_0 sont les modules de compression et de sa dérivée respectifs, E_0 est l'énergie totale de l'état fondamental et V_0 est le volume d'équilibre.

Afin de comprendre l'ordre structural des TaX_2 avec précision, nous avons analysé les propriétés des liaisons chimiques d'une manière distincte par une méthode d'analyse topologique de la densité d'électrons (*en anglais : Quantum Topological Theory of Atoms in Molecules QTAM*). Un compromis entre la précision et le coût de calcul a été nécessaire en considérant une grille de Monkhorst-Pack avec un maillage dense pour éviter les problèmes de localisation des points critiques. Les densités électroniques calculées par DFT ont été prises comme fichiers d'entrées pour le programme appelé « critique » [15], un code qui recherche tous les points critiques indépendants. Cette méthode a été décrite précédemment dans les références [16, 17] (voir annexe 1).

La méthode de calcul des propriétés de transport d'un solide cristallin est basée sur la théorie semi-classique de Boltzmann [18] et l'approche des bandes rigides. Cette approche ab initio a réussi à rationaliser et prédire le niveau de dopage optimal de plusieurs composés déjà étudiés [19, 20]. Nos calculs de transport sont effectués à partir de la structure électronique en utilisant la théorie semi-classique de Boltzmann mise en œuvre dans le code BoltzTrap [21]. Le temps de relaxation τ est introduit comme une constante et le dopage est traité en utilisant l'approximation des bandes rigides [22]. En outre, la dépendance en température de la structure de bande d'énergie n'a pas été prise en considération.

V. 2. Paramètres structuraux et propriétés électroniques des TaX_2 purs :

V. 2.1. Propriétés structurales :

Les structures en couches des composés de dichalcogénures de métaux de transition TaX_2 ($X = S, Se$) cristallisant dans les deux phases 1T et 2H sont représentées dans la figure V. 1. Les paramètres de maille a et c , le paramètre interne z , le module de compression B et les positions atomiques de chaque composé optimisés ainsi que les valeurs théoriques et expérimentales sont résumés dans le tableau V. 1. Le volume d'équilibre et l'énergie totale sont obtenus par optimisation complète de la géométrie et sont montrés dans la figure V. 2.

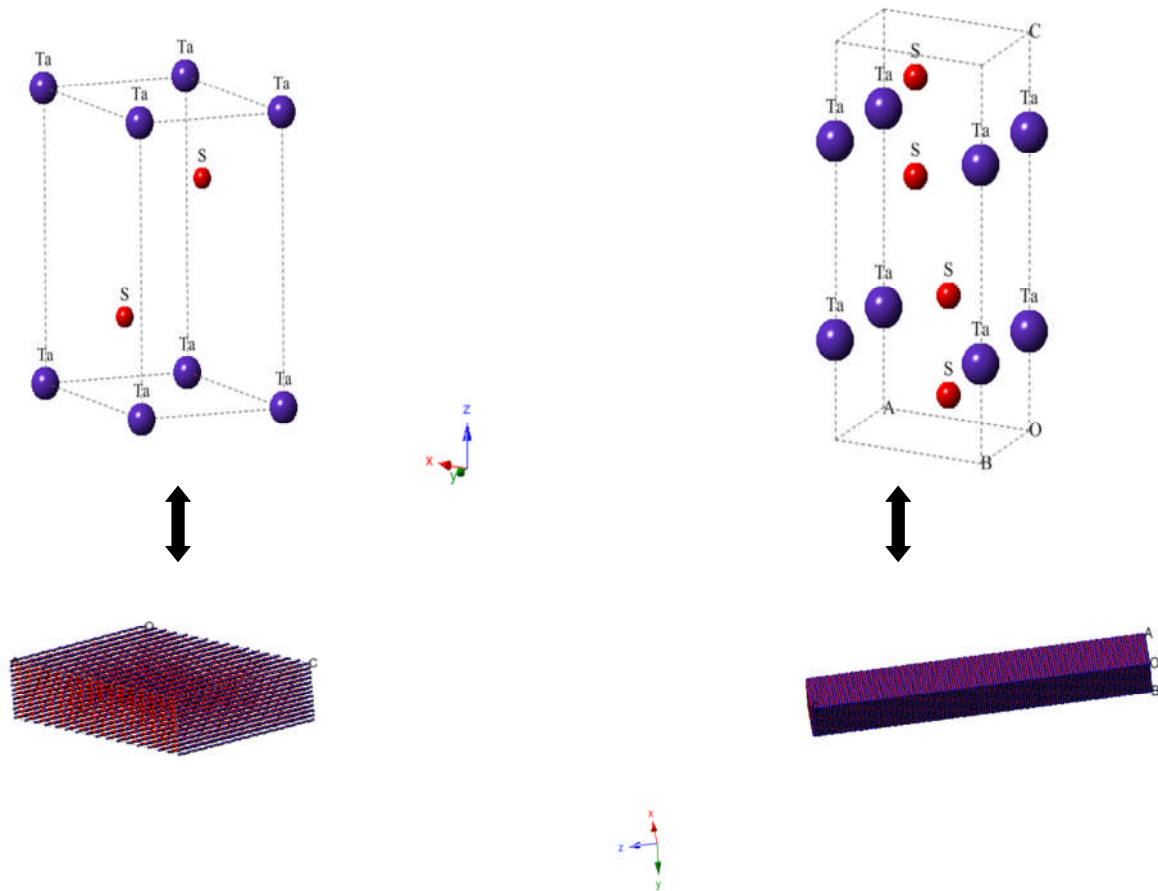


Figure V. 1 : Mailles élémentaires en phase : octaédrique (à gauche) et trigonale prismatique (à droite) du TaS_2 .

Nous pouvons constater que les atomes de chalcogènes S et Se influent d'une manière importante sur les valeurs des paramètres de mailles des TaX_2 . L'association du sélénium (qui possède un rayon ionique plus grand que celui du soufre) avec le tantale, donne naissance à des paramètres de mailles plus élevés dans les $TaSe_2$ à comparer avec les TaS_2 .

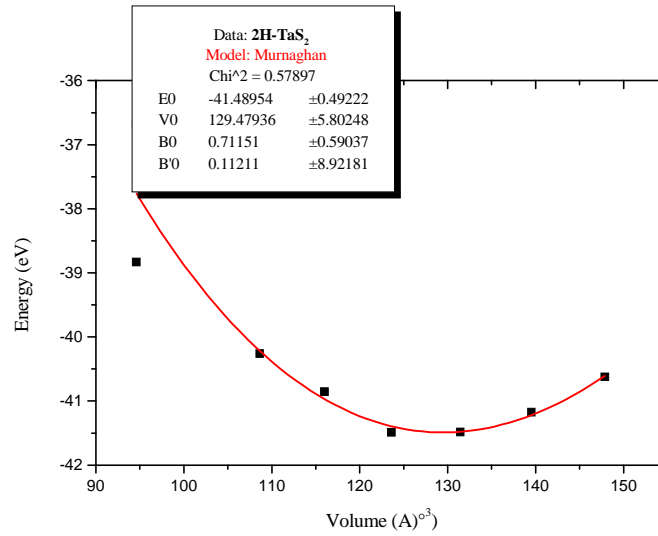


Figure V. 2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du 2H-TaS₂.

En comparant nos résultats de calculs avec les travaux expérimentaux et théoriques précédents, nous pouvons remarquer qu'ils sont en bon accord ; à l'exception de quelques différences dues essentiellement aux différences liées aux méthodes de calculs utilisées. Il convient de noter que les présents calculs ont été effectués par l'approximation US-PP- GGA, qui tend à surestimer les paramètres de mailles. Raison pour laquelle les paramètres de maille théoriques calculés par la LDA sont plus petits [23].

Tableau V. 1 : Paramètres de maille a et c , paramètre interne z , module de compression B et positions atomiques des TaX_2 .

Matériau	a (Å°)	c (Å°)	z	B (GPa)	Position du métal de transition Ta	Position du chalcogène S/Se
1T-TaS ₂	3.921 ^a	6.885 ^a	0.233 ^a	90.764 ^a	(0 0 0)	(1/3 2/3 Z)
	3.360 ^b	5.900 ^b	0.250 ^b			
	3.365 ^c	5.892 ^c	0.257 ^d			
1T-TaSe ₂	3.196 ^a	6.027 ^a	0.242 ^a	148.394 ^a	(0 0 0)	(2/3 1/3 Z)
	3.477 ^c	6.272 ^c	0.261 ^e			
	3.400 ^f	-----				
2H-TaS ₂	3.134 ^a	11.485 ^a	0.132 ^a	155.740 ^a	(0 0 1/4)	(1/3 2/3 Z)
	3.316 ^g	12.070 ^g	0.123 ^d		(0 0 3/4)	(2/3 1/3 Z)
2H-TaSe ₂	3.282 ^a	12.255 ^a	0.111 ^a	133.777 ^a		(1/3 2/3 1/2-Z)
	3.434 ^h	12.696 ^h	0.121 ^c			(2/3 1/3 1/2-Z)

^aNos calculs

^bRef. [23] Littérature

^cRef. [24] Expérience^dRef. [25] DFT- FPLAPW^eRef. [26] DFT- FPLAPW^fRef. [27] DFT - PP-PAW^gRef. [28] Théorique “rigid band model”^hRef. [29] DFT – LMTO-ASA

V. 2.2. Stabilité structurale des TaX_2 :

La structure hexagonale peut être décrite par trois paramètres structuraux : a , c et le paramètre interne z qui détermine les positions relatives des anions et cations le long de l’axe \vec{c} . En accord avec les calculs ab-initio précédemment établis et l’expérience, nous avons constaté que la structure 2H est plus stable que la structure 1T dans les TaS_2 et $TaSe_2$. Ceci est principalement dû aux énergies totales qui sont plus faibles dans la phase 2H comparées à celles des structures 1T (voir figure V. 3). Les résultats expérimentaux prouvent que les TaS_2 et $TaSe_2$ cristallisent dans la structure hexagonale de phase trigonale prismatique 2H, aux conditions ambiantes [30].

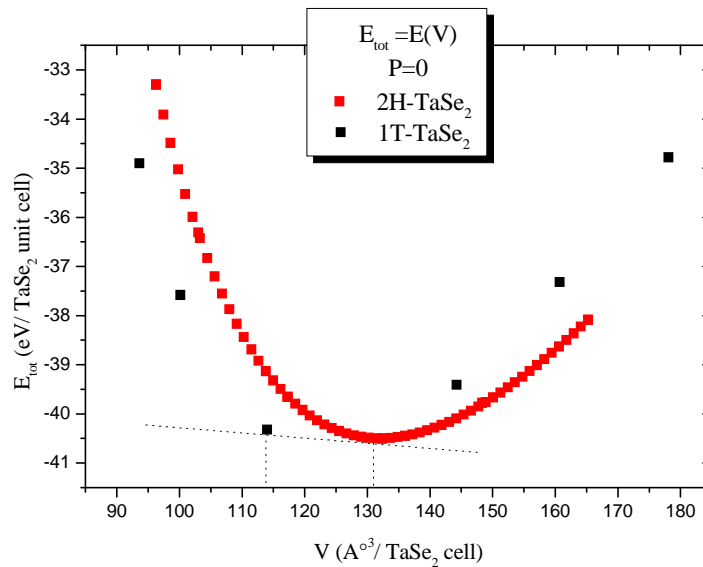


Figure V. 3 : Comparaison de la stabilité entre les structures 1T et 2H des $TaSe_2$.

V. 2.3. Propriétés électroniques :

Les densités d’états électroniques totales (DOS) et partielles (PDOS) projetées entre -15 et 5 eV des TaX_2 cristallisant dans les deux phases 1T et 2H ont été calculées, et sont représentées dans la figure V. 4. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies.

Nous distinguons trois régions différentes :

- La première région située dans l'intervalle des faibles énergies (états du cœur), entre -15 et -13 eV est principalement dominée par les états $3s$ du soufre et $4s$ du sélénium pour les TaS_2 et $TaSe_2$, respectivement.
- La seconde région qui constitue les états de valence proches du niveau de Fermi (entre -5 et 0 eV), marque une forte hybridation entre les états $3p$ et $4p$ anti-liants des chalcogènes S et Se et les états $5d$ liants du tantale, suggérant une liaison covalente à ces composés.
- La troisième région située entre 0 et 5 eV, constitue les états de conduction dominée par les états d délocalisés du métal de transition Ta. La valeur finie de la densité d'états au niveau de Fermi, et l'absence du gap suppose un caractère métallique pour ces composés.

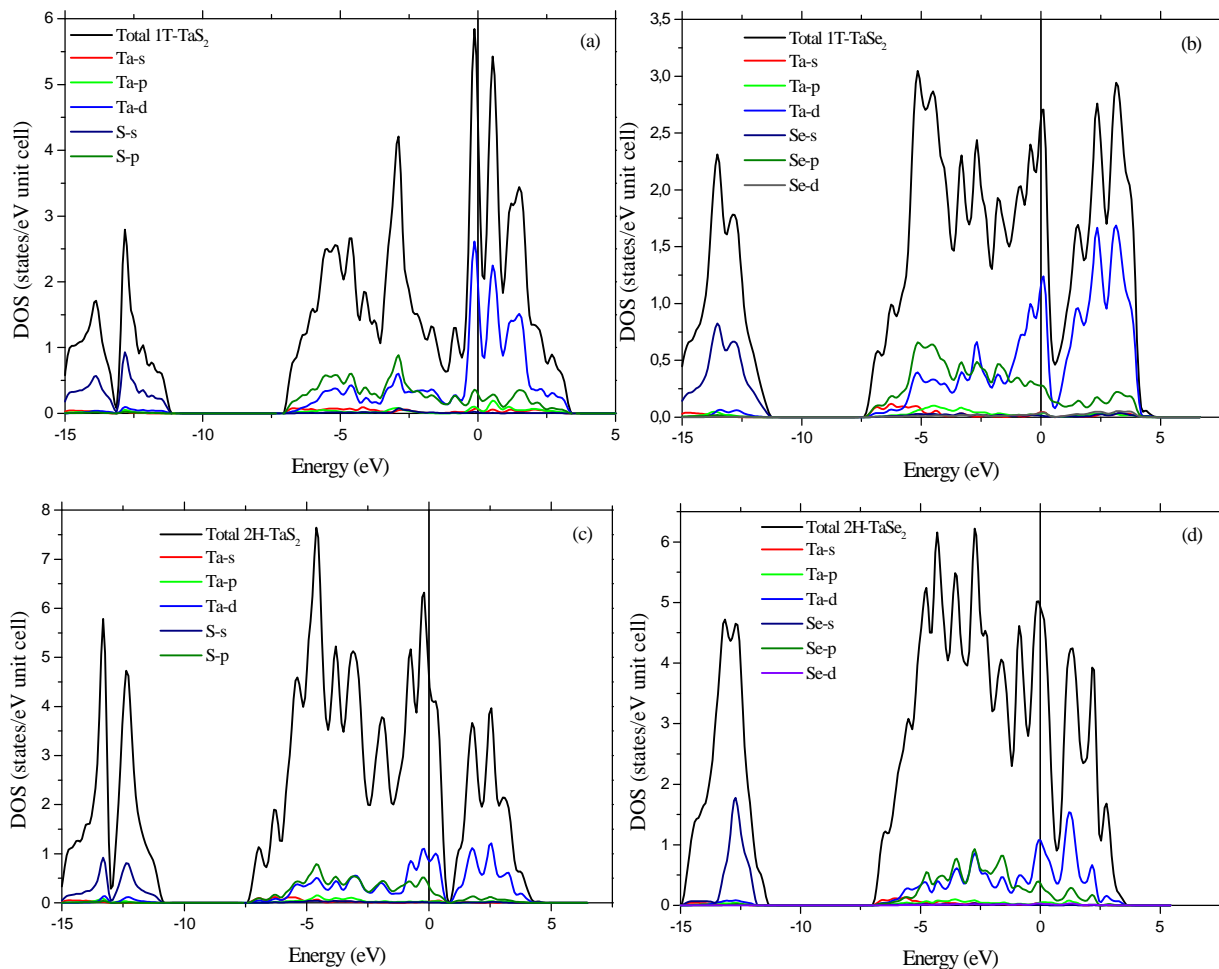


Figure V. 4 : densité d'états totales et partielles des : (a) 1T-TaS₂, (b) 1T-TaSe₂, (c) 2H-TaS₂ et (d) 2H-TaSe₂.

A partir de ces constatations, nous pouvons déduire que ces matériaux possèdent un fort caractère anisotropique lié à la grande variété de liaisons discernées : une mixture de liaisons covalentes et métalliques à des degrés distincts.

La comparaison entre les valeurs des DOS aux niveaux de Fermi des structures 1T et 2H, montrent que les 2H- TaX_2 ont les valeurs les plus élevées (6.3 et 5.0 états/ eV cellule unitaire, pour 2H- TaS_2 et 2H- $TaSe_2$, respectivement). Ces résultats sont en bon accord avec les résultats de calculs par DFT précédemment rapportés par Withers *et al.* [31] et A. H. Reshak [25].

La densité de charge électronique nous informe sur la distribution de charges et par conséquent sur la nature des liaisons entre atomes. Ainsi, pour visualiser ces liaisons, nous avons calculé la densité de charge électronique de valence sous forme de contours iso-énergétiques dans le plan (0 0 1). La figure V. 5 montre l'existence d'un mélange de liaisons covalentes, ioniques et métalliques. Ce qui est en concordance avec ce qui a déjà été établi par les densités d'états électroniques.

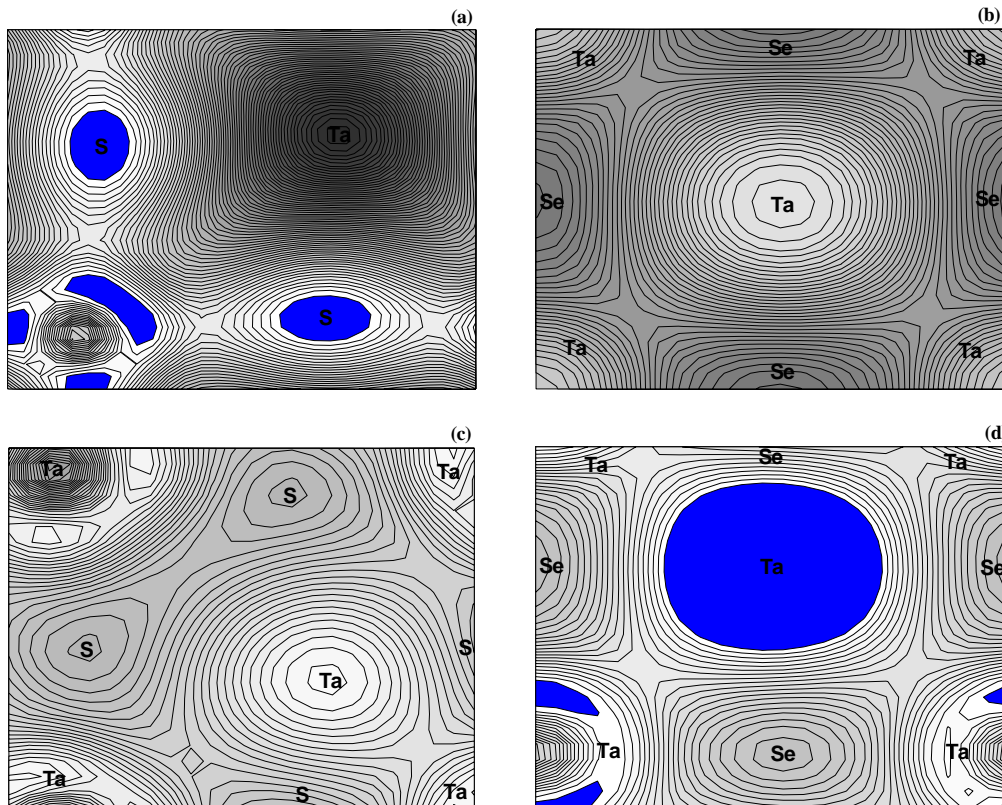


Figure V. 5 : Densités de charges électroniques dans le plan (0 0 1) des : (a) 1T- TaS_2 , (b) 1T- $TaSe_2$ (c) 2H- TaS_2 et (d) 2H- $TaSe_2$.

V. 3. Propriétés structurales et électroniques des composés d'intercalation $LiTaX_2$:

V. 3.1. Propriétés structurales :

Nous nous sommes intéressés dans cette section aux effets d'intercalation des métaux alcalins Li^+ et Na^+ entre les couches des dichalcogénures de métaux de transition TaX_2 . Nous débutons notre étude par la détermination des propriétés structurales et électroniques des $LiTaX_2$.

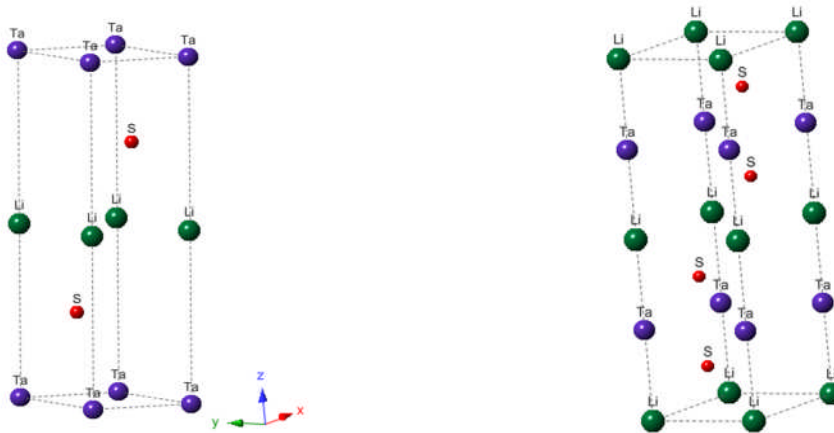


Figure V. 6 : Mailles représentatives des structures d'intercalation $LiTaS_2$ dans les deux phases 1T (à gauche) et 2H (à droite).

La réaction d'intercalation consiste à insérer les ions du métal alcalin entre les couches du matériau hôte, qui provoque généralement une expansion du paramètre de maille selon l'empilement des couches, dans notre cas selon l'axe vertical \vec{c} (figure V. 6). Comme conséquence, les diverses couches du matériau obtenu peuvent se réarranger pour former une autre maille différente, qui pourrait transiter en une nouvelle phase.

Dans cette configuration, il y a lieu d'un excès d'ion A^+ . Le défi est alors d'assurer la stabilité structurale du nouveau chalcogénure d'intercalation afin qu'il puisse garder les mêmes caractéristiques de la maille primitive du composé hôte. Ainsi, il serait envisageable d'améliorer d'autres propriétés, notamment les propriétés thermoélectriques dépendantes de la nature structurale et électronique des $LiTaX_2/NaTaX_2$. Les paramètres de mailles optimisés, les valeurs théoriques et expérimentales ainsi que les modules de compression des $LiTaX_2/NaTaX_2$ sont récapitulés dans le tableau V. 2. Nous pouvons constater à partir de ce tableau qu'il y a eu effectivement un élargissement des paramètres c

de tous les LiTaX₂ par rapport aux paramètres *c* des composés hôtes TaX₂. Nos résultats sont en bon accord avec ceux calculés par d'autres méthodes DFT, ainsi que ceux trouvés par les expérimentateurs. Nous remarquons aussi que le 2H-LiTaS₂ possède le module de compression le plus élevé, suggérant que ce matériau est rigide pouvant avoir des liaisons de nature covalente.

Tableau V. 2 : Paramètres de maille *a* et *c*, paramètre interne *z*, module de compression *B*, positions atomiques des matériaux d'intercalation LiTaX₂.

Matériau :	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>z</i>	<i>B</i> (GPa)	Position du Li	Position du Ta	Position du S/Se
1T-LiTaS ₂	3.260 ^a	6.323 ^a	0.212 ^a	106.171 ^a	(0 0 1/2)		(1/3 2/3 Z)
	3.340 ⁱ	6.476 ⁱ	-----				(2/3 1/3 Z)
1T-LiTaSe ₂	3.393 ^a	6.524 ^a	0.233 ^a	95.902 ^a		(0 0 1/4) (0 0 3/4)	
2H-LiTaS ₂	3.195 ^a	12.328 ^a	0.139 ^a	117.700 ^a	(0 0 0)		(1/3 2/3 Z)
	3.314 ^j	12.785 ^j	0.127 ^d		(0 0 1/2)		(2/3 1/3 Z)
2H-LiTaSe ₂	3.305 ^a	12.745 ^a	0.134 ^a	105.618 ^a			(1/3 2/3 1/2-Z) (2/3 1/3 1/2-Z)

^aNos calculs

^dRef. [25] DFT - FPLAPW

ⁱRef. [32] Expérience

^jRef. [33, 34] Expériences

V. 3. 2. Propriétés électroniques :

Afin de constater l'influence de l'ajout du lithium sur les propriétés électroniques des TaX₂, nous avons calculés les densités d'états électroniques totales (DOS) et partielles (PDOS) de chaque matériau. Les DOS totales et partielles des 1T-LiTaX₂ et 2H-LiTaX₂ sont présentées dans la figure V. 7.

Trois régions sont considérées : La région du cœur, entre -15 et -13 eV montre une dominance de contribution des états *3s* du soufre et *4s* du sélénium. Une deuxième région intermédiaire qui se situe entre -7.5 et 0 eV montre de fortes hybridations entre les états *p* des chalcogènes S/Se et les états *d* du métal de transition Ta, responsables de la formation des pseudo-gaps. Quant à l'énergie de Fermi, elle est localisée dans le pseudo-gap juste au milieu entre les états de valence de cette deuxième région et les états de conduction de la troisième région.

Ainsi, nous remarquons qu'après l'insertion du lithium, les propriétés électroniques ont fortement changées, ce qui a engendré une modification considérable de la nature électronique du matériau, et par conséquent un changement de la nature des liaisons chimiques est attendu. En effet, une baisse importante des valeurs des DOS a été décelée pour tous les $LiTaX_2$, en particulier le $1T-LiTaS_2$ qui présente une valeur de densité d'états électroniques égale à 1.2 états/ eV unité cellulaire, nettement plus inférieure que la valeur de la DOS du composé hôte.

De ce fait, un pseudo-gap s'est formé dans la région intermédiaire entre les états de valence et les états de conduction qui laisse présager un caractère semi-conducteur de ce matériau. Nous supposons donc une conductivité électronique moins importante dans les matériaux d'intercalation $LiTaX_2$ par rapport à celle des TaX_2 .

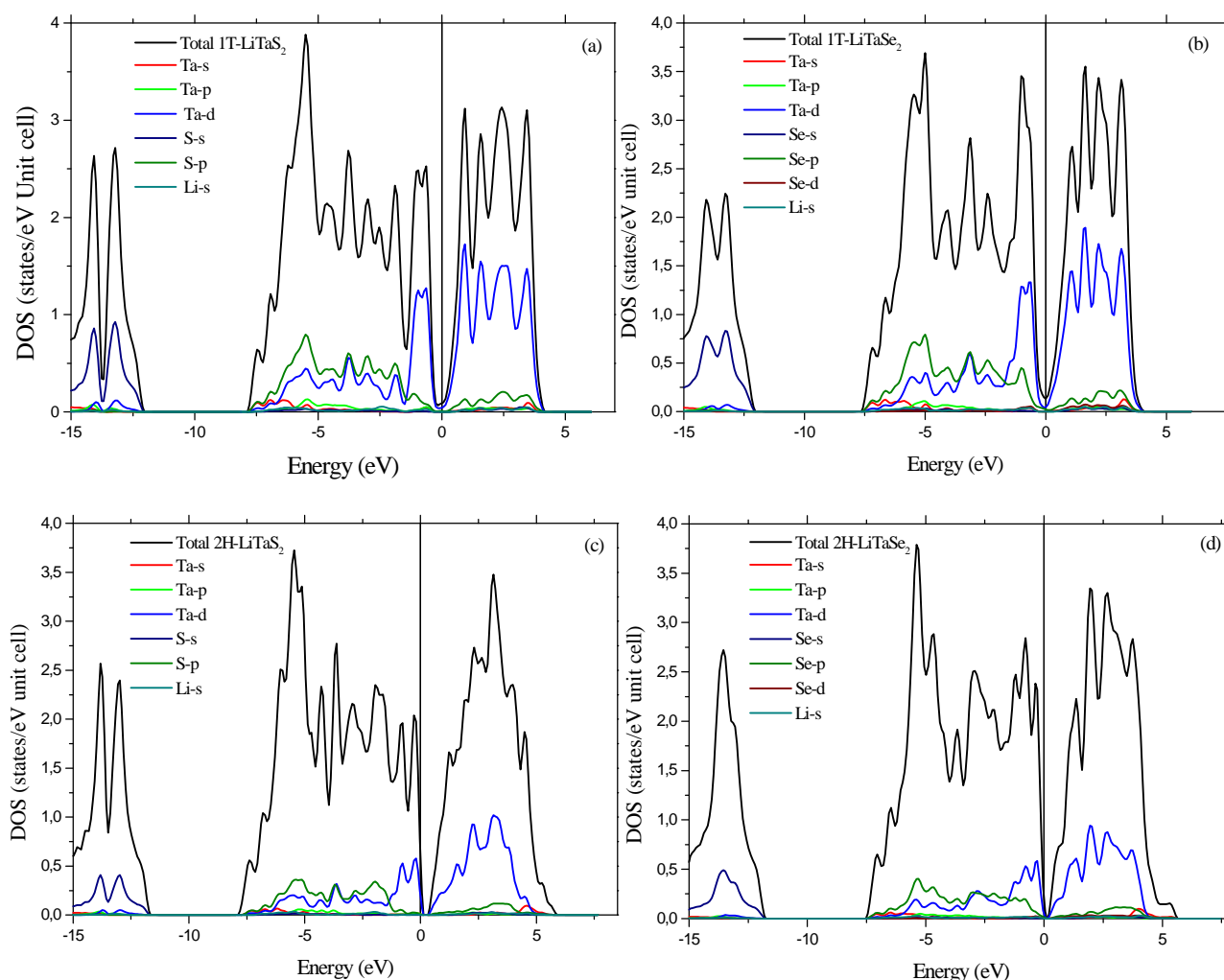


Figure V. 7 : Densité d'états totales et partielles des : (a) $1T-LiTaS_2$, (b) $1T-LiTaSe_2$, (c) $2H-LiTaS_2$ et (d) $2H-LiTaSe_2$.

Nos résultats de calculs sont en bon accord avec les calculs théoriques réalisés par Reshak [25] qui a employé la méthode FP-LAPW, avec ceux de Guo et Liang qui ont utilisé la méthode LMTO [35], et les mesures expérimentales de Bensch *et al.* [36].

Pour mieux distinguer ces différences, nous avons calculé les contours de densités de charges électroniques des $LiTaX_2$ dans les plans $(0\ 0\ 1)$ (figure V. 8). Elles montrent une mixture de liaisons covalentes, ioniques et métalliques. Bien que le lithium ait un effet considérable sur les propriétés structurales et électroniques de ces matériaux, son effet sur les densités de charges électroniques n'est pas clairement observé. Pour cela nous avons procédé à une analyse topologique, que nous allons détailler par la suite.

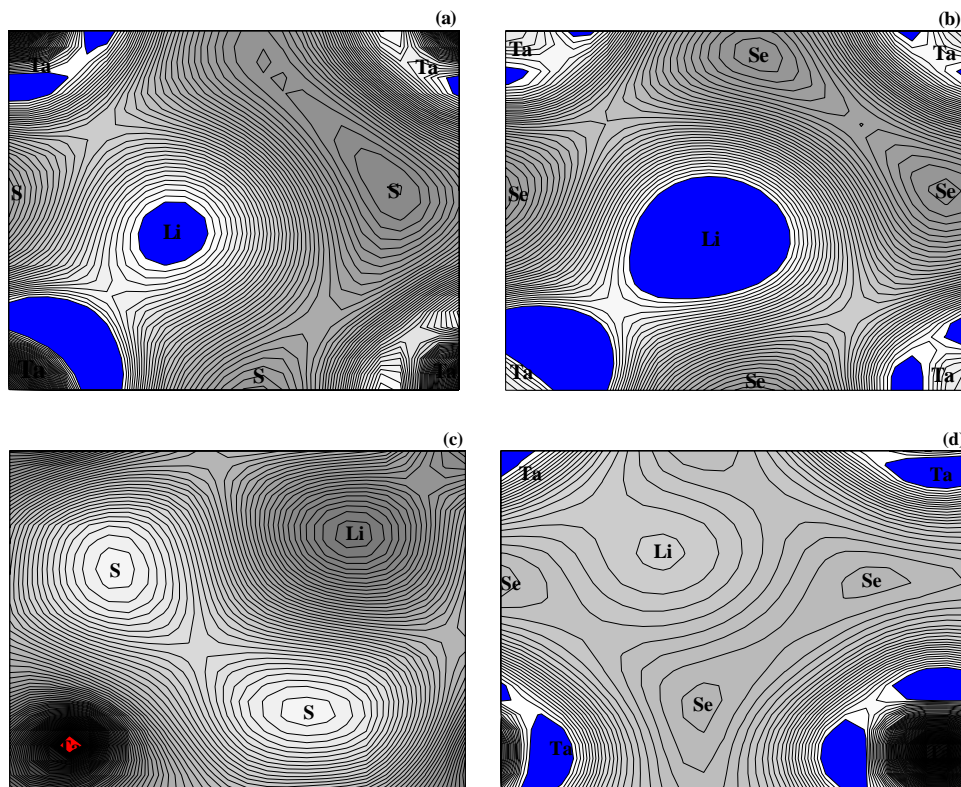


Figure V. 8 : Densités de charges électroniques dans le plan $(0\ 0\ 1)$ des : (a) 1T- $LiTaS_2$,

(b) 1T- $LiTaSe_2$ (c) 2H- $LiTaS_2$ et (d) 2H- $LiTaSe_2$.

V. 4. Propriétés structurales et électroniques des composés d'intercalation NaTaX₂:

V. 4.1. Propriétés structurales :

Les deux polytypes 1T et 2H du TaS₂ intercalés par le sodium ont été étudiés par des expériences (EXAFS : *Extended X-ray Absorption Fine Structure*) [33] et des monocouches de sodium sur des cathodes thermo-ioniques [37]. Les monocristaux des TaS₂ de phases 1T et 2H utilisés dans cette expérience ont été conçus au *laboratoire du cristal de Hahn-Meitner-Institut (HMI)* [38]. Les études théoriques sur les composés d'intercalation Na⁺TaS₂ sont rares, de ce fait nous nous sommes proposés de fournir des résultats par modélisation ab-initio afin de les comparer avec les Li⁺TaX₂.

Les structures des mailles élémentaires des NaTaX₂ sont représentées dans la figure V. 9. Les paramètres de mailles et les modules de compression optimisés sont présentés dans le tableau V. 3, ainsi que les valeurs théoriques et expérimentales.

Contrairement aux paramètres de maille des LiTaX₂, ceux des NaTaX₂ sont restés pratiquement constants ont changé d'une manière significative, probablement à cause de la taille du sodium plus grande que celle du lithium. Le 1T-NaTaSe₂ révèle une valeur du module de compression égale à 165.937 (GPa), la plus élevée parmi toutes les valeurs se trouvant dans le tableau. Ceci suggère que ce matériau est le plus dur, c'est-à-dire le plus fragile, supposant des liaisons covalentes entre les atomes de ce dichalcogénure. D'une façon globale, nos résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

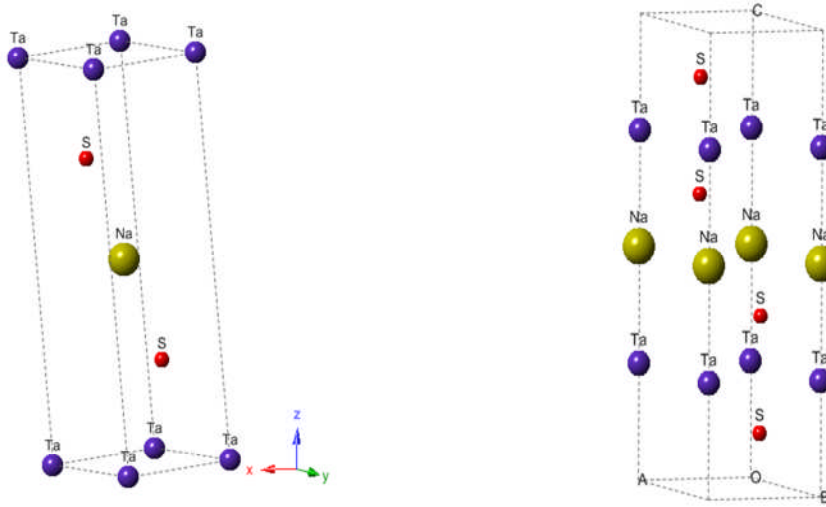


Figure V. 9 : Mailles représentatives des structures d'intercalation $NaTaS_2$ dans les deux phases 1T (à gauche) et 2H (à droite).

Tableau V. 3 : Paramètres de maille a et c , paramètre interne z , module de compression B , positions atomiques des matériaux d'intercalation $NaTaX_2$.

Matériau :	a (Å)	c (Å)	z	B (GPa)	Position du Na	Position du Ta	Position du S/Se
1T- $NaTaS_2$	3.872^a	6.495^a	0.208^a	75.955^a			
	3.360^j	5.900^j	-----		$(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$	$(0 \ 0 \ 0)$	
1T- $NaTaSe_2$	3.478^a	6.109^a	0.236^a	165.937^a			$(1/3 \ 2/3 \ Z)$ $(2/3 \ 1/3 \ Z)$
2H- $NaTaS_2$	3.271^a	11.909^a	0.109^a	154.163^a			$(1/3 \ 2/3 \ 1/2-Z)$
	3.320^g	12.100^g	-----		$(0 \ 0 \ 1/2)$	$(0 \ 0 \ 1/4)$	$(2/3 \ 1/3 \ 1/2-Z)$
2H- $NaTaSe_2$	3.434^a	12.336^a	0.106^a	113.497^a			$(0 \ 0 \ 3/4)$

^aNos calculs

^jRef. [39, 21] Expérience

^gRef. [40] Expérience

V. 4. 2. Propriétés électroniques :

Après calculs des densités d'états électroniques totales (DOS) et partielles (PDOS), nous pouvons remarquer que le caractère métallique persiste dans les composés d'intercalation $NaTaX_2$ avec une légère diminution des valeurs des DOS au niveau de Fermi

(voir figure V. 10). Contrairement aux $LiTaX_2$ dans lesquels une diminution importante est notée. Si nous nous permettons de faire une comparaison entre les effets sur les propriétés électroniques du Li^+ et du Na^+ sur les TaX_2 , nous constatons que les modifications faites après intercalation par lithium sont plus marquantes, en accord avec les valeurs des paramètres de maille calculées, qui sont restées constantes après insertion de sodium et sensiblement changées après insertion de lithium.

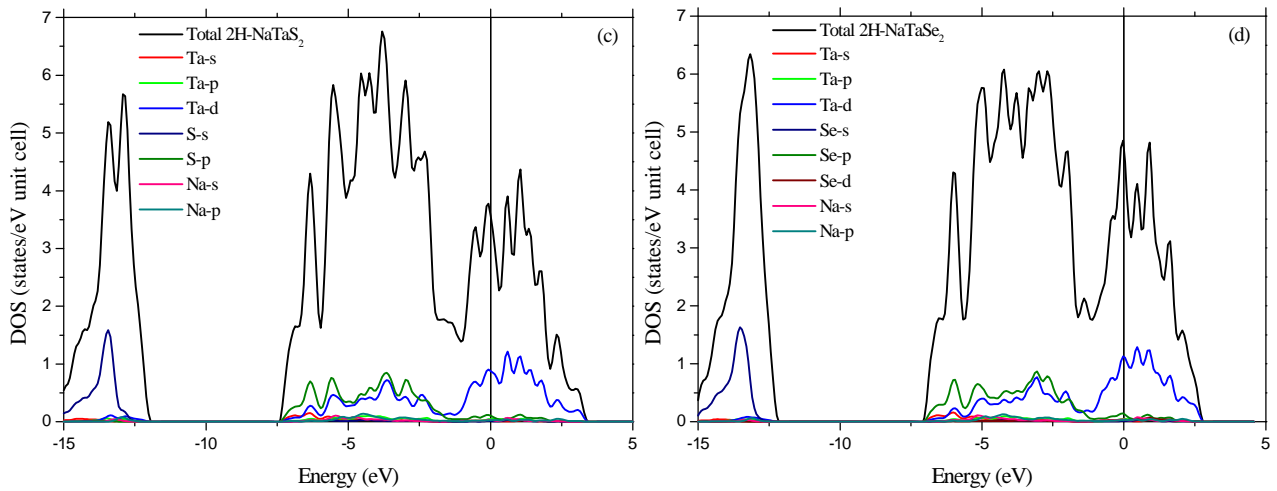


Figure V. 10 : Densité d'états totales et partielles des : (a) 1T-NaTaS₂, (b) 1T-NaTaSe₂, (c) 2H-NaTaS₂ et (d) 2H-NaTaSe₂.

Trois régions sont ainsi considérées : une région du cœur entre -15 et -13.5 eV dans laquelle nous observons une contribution des orbitales $3s$ et $4s$ du soufre et du sélénium dans les $NaTaS_2$ et $NaTaSe_2$, respectivement. La deuxième région est celle des états de valence qui se situent dans l'intervalle -7.5 jusqu'à 0 eV, dans laquelle une forte hybridation est constatée entre les orbitales p des chalcogènes S/Se et les orbitales d du Ta. Une légère hybridation entre les états s du Na, les états d du Ta et les états p des chalcogènes S/Se est aussi observée. La troisième région se situe après le niveau de Fermi, elle englobe les états délocalisés d'électrons de valence qui participent à la conduction.

Les densités de charges électroniques présentées dans la figure V. 11 confirment ces constatations. Des liaisons à caractère métallique sont observées dans tous les $NaTaX_2$, et une liaison covalente polaire est suggérée entre les atomes du Na et du S dans les 1T-NaTaS₂ et 1T-NaTaSe₂. Aussi, une liaison covalente est supposée exister entre les atomes du Na et du

Ta dans le $2H-NaTaS_2$ suggérant un partage égal d'électrons entre les ions Na^+ et Ta^+ . Ces résultats sont appropriés au caractère anisotrope de la liaison métallique des TaX_2 , qui a été considérablement amplifié par l'insertion du sodium.

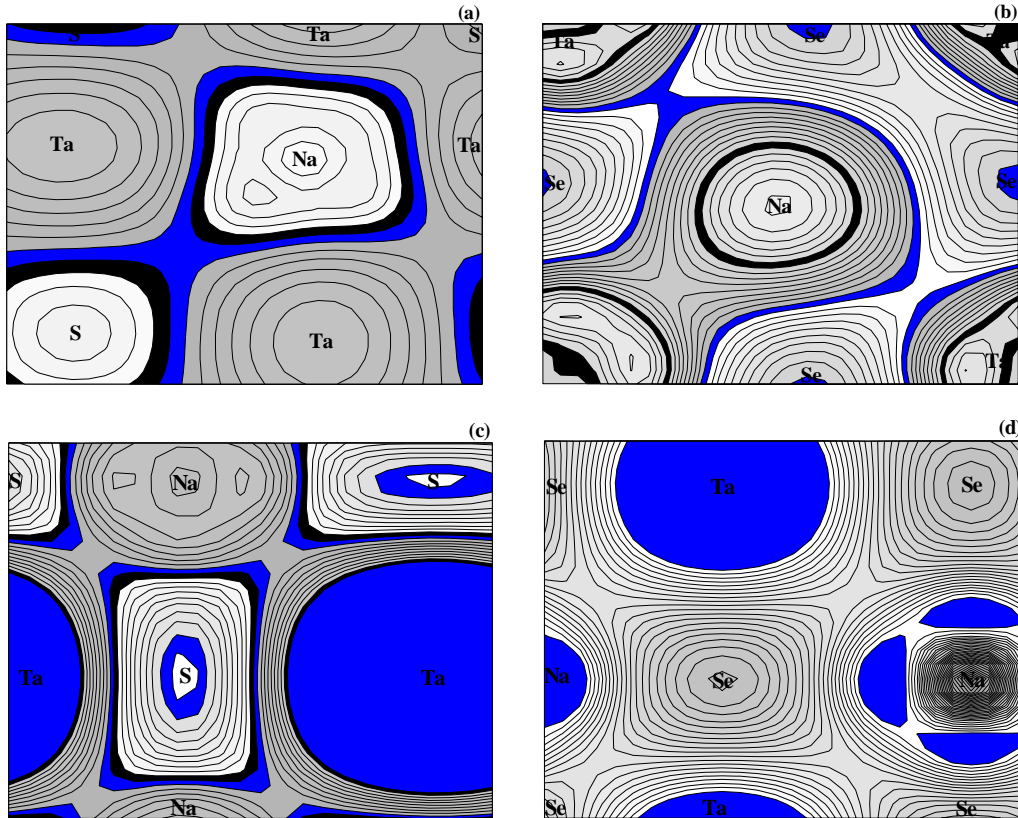


Figure V. 11 : Densités de charges électroniques dans le plan (0 0 1) des : (a) $1T-NaTaS_2$, (b) $1T-NaTaSe_2$ (c) $2H-NaTaS_2$ et (d) $2H-NaTaSe_2$.

V. 5. Analyse topologique des propriétés de liaisons :

Afin de mieux comprendre la nature de l'ordre chimique et par conséquent la nature des liaisons entre atomes dans les dichalcogénures d'intercalations $LiTaX_2/NaTaX_2$, nous avons analysé la densité de charge électronique en utilisant une approche de chimie quantique QAIM : la théorie quantique des atomes dans les molécules. Ainsi, un aperçu plus détaillé sur la nature des liaisons chimiques est réalisé par analyse topologique de la densité de charges électroniques [16, 41].

Cette dernière donne une image plutôt quantitative de la liaison chimique des composés et fournit un cadre mathématique pratique qui nous permet une caractérisation précise des liaisons par le calcul de certaines propriétés physiques récapitulées dans le tableau V. 4. Les détails sur cette approche sont résumés dans l'annexe 1.

Cette méthode nous a permis de déterminer le degré d'ionicité α , défini par le rapport entre la charge atomique $Q(\Omega)$ et les états nominaux d'oxydation $OS(\Omega)$ [42] :

$$\alpha = \frac{1}{N} \sum_{\Omega} \frac{Q(\Omega)}{OS(\Omega)} \quad (V. 2)$$

L'indice α a été établi pour décrire le degré d'ionicité du cristal [41], $1 - \alpha$ est donc le degré de covalence.

Le Tableau V. 4 regroupe toutes les contributions des charges atomiques ainsi que leurs électronégativités de Pauling correspondantes. Nous pouvons remarquer que le degré d'ionicité varie peu pour tous les composés d'intercalations A^+TaX_2 . Après calcul du degré de covalence, égal à $1 - \alpha$ nous constatons que le caractère covalent le plus prononcé est attribué au $2H-LiTaSe_2$. Le lithium et le sodium agissent de la même manière sur les composés d'intercalations, concernant cette propriété. Toutefois, le caractère covalent des A^+TaSe_2 est subtilement plus prononcé que celui des A^+TaS_2 probablement en raison de la différence d'électronégativité entre les chalcogènes (soufre et le sélénium) et les métaux alcalins (lithium et sodium). D'un autre côté, la covalence des structures $2H$ est légèrement plus élevée que celles des matériaux cristallisant dans la structure $1T$.

Le transfert de charges peut être déterminé par intégration de la densité d'électrons à l'intérieur des bassins atomiques. Pour cela, on a comparé la charge topologique $Q(\Omega)$ et l'état d'oxydation nominal pour un atome $OS(\Omega)$, ce qui nous a permis d'évaluer le taux de transfert de charge de l'atome dans les structures, défini par [43]:

$$C(\Omega) = 1 - \frac{OS(\Omega) - Q(\Omega)}{OS(\Omega)} \quad (V. 3)$$

Tableau V. 4 : Propriétés atomiques des LiTaX₂ et NaTaX₂. Avec Q la charge topologique, χ l'électronégativité de Pauling, α le degré d'ionicté, $C(\Omega)$ le transfert de charges et f_{Ω} l'affinité de charge.

Atome	Q	χ	α	$C(\Omega)$	f_{Ω}
1T-LiTaS ₂			62.82%		1.09%
Li	+0.867	0.98		0.867	
Ta	+1.349	1.5		0.269	
S	-1.376	2.58		0.688	
1T-LiTaSe ₂			59.74%		6.59%
Li	+0.869	0.98		0.869	
Ta	+1.383	1.5		0.277	
Se	-1.244	2.55		0.622	
1T-NaTaS ₂			57.39%		1.08%
Na	+0.814	0.93		0.814	
Ta	+1.427	1.5		0.285	
S	-1.196	2.58		0.598	
1T-NaTaSe ₂			53.08%		8.24%
Na	+0.767	0.93		0.766	
Ta	+1.015	1.5		0.203	
Se	-1.153	2.55		0.576	
2H-LiTaS ₂			52.90%		4.76%
Li	+0.576	0.98		0.576	
Ta	+1.238	1.5		0.248	
S	-1.293	2.58		0.646	
2H-LiTaSe ₂	+0.611	0.98	49.49%	0.611	10.96%
Li	+1.047	1.5		0.209	
Ta	-1.156	2.55		0.579	
Se					
2H-NaTaS ₂			55.73%		4.23%
Na	+0.829	0.93		0.829	
Ta	+1.114	1.5		0.222	
S	-1.177	2.58		0.588	
2H-NaTaSe ₂			51.46%		4.92%
Na	+0.819	0.93		0.819	
Ta	+0.939	1.5		0.188	
Se	-1.051	2.55		0.525	

Il existe un troisième indice topologique proposé comme une mesure globale du degré de métallicité: l'affinité de la densité électronique, définie par [42]:

$$f_{\Omega} = \frac{\rho_c^{min}}{\rho_c^{max}} \quad (V. 4)$$

où ρ_c^{min} est la densité électronique minimale (elle correspond nécessairement à un point critique) et ρ_c^{max} est la densité électronique maximale parmi les points critiques de liaison. Ce degré est proche de 1 pour des composés métalliques, et proches de 0 pour les composés à liaisons localisées [42].

Le degré de métallicité f_{Ω} est faible pour tous les composés d'intercalations répertoriés dans le tableau V. 4. Sa valeur presque nulle confirme que la liaison dans ces matériaux est plutôt iono-covalente que métallique avec un faible transfert de charge. Toutefois, le 2H-LiTaSe₂ présentant une valeur de $\alpha < 50\%$ (égale à 49.49%) suggère l'existence d'une liaison différente : covalo-ionique, suggérant un transfert de charge des métaux alcalins vers le sélénium relativement plus élevé par rapport aux autres matériaux étudiés.

Une complémentarité entre ces différentes quantités : α , $C(\Omega)$ et f_{Ω} est mentionnée. Ces quantités nous permettent en effet de déduire que ces matériaux sont iono-covalents avec un faible caractère métallique, typiques aux propriétés anisotropiques des chalcogénures de métaux de transition. Le 2H-LiTaS₂ présente une singularité avec une supposition d'existence d'une liaison covalente entre ses atomes. De plus la conformité avec les profils des densités d'états électroniques et les contours de densités de charges électroniques calculés, révèle de la robustesse de cette analyse topologique.

V. 6. Propriétés de transport thermoélectrique :

La thermoélectricité permet de transformer la chaleur en électricité. Dans ce cas, c'est le flux de chaleur qui entraîne un déplacement des porteurs de charge et donc l'apparition d'un courant électrique.

V. 6. 1. Coefficient Seebeck :

Le coefficient Seebeck, également appelé « pouvoir thermoélectrique » dérive de la conductivité électrique, il est calculé en utilisant l'équation suivante :

$$S = -L^{(1)}/(eTL^{(0)}) \quad (\text{V. 5})$$

avec $L^{(x)}$ est le nombre de Lorentz: $L^{(x)} = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E}\right) g(E) v(E)^2 \tau(E) (E - E_f)^x$,

f_0 est la fonction de distribution de Fermi ($= \{1 + \exp([E - E_f]/k_B T)\}^{-1}$),

E_f est l'énergie de Fermi, $v(E) = 1/\hbar \times \nabla_k E(k)$ est la vitesse de l'électron,

$g(E)$ est la densité d'états électroniques, e est la charge de l'électron, τ est le temps de relaxation total et T est la température absolue.

La figure V. 12 représente l'évolution du coefficient de Seebeck en fonction de la température. Le signe positif du coefficient de Seebeck pour les LiTaX₂ et NaTaX₂ suggère une conduction du matériau faite par des trous, par conséquent ce matériau est de type p. En revanche, le signe négatif du coefficient de Seebeck observé dans le 2H-LiTaS₂ révèle que la conduction a été faite par des porteurs de charge négatifs (les électrons), donc ce matériau est de type n. L'amplitude de la pente du coefficient de Seebeck indique un degré prononcé de métallicité/ou de covalence des 1T-NaTaS₂ et 2H-LiTaS₂. Cela peut être attribué au fait que le soufre soit plus électronégatif que le sélénium, de sorte que le soufre puisse adhérer plus d'électrons dans la structure que le sélénium. En effet, le rayon ionique du Se²⁻ (1,98 Å) supérieur à celui du S²⁻ (1,84 Å) engendre une distance entre les couches des séléniures LiTaSe₂/NaTaSe₂ plus grande que celle des sulfures LiTaS₂/NaTaS₂, ce qui rend ces derniers plus électronégatifs, et par conséquent ils subsistent plus réducteurs que les séléniures.

En outre, le comportement de type n du 2H-LiTaS₂ est principalement renforcé par le transfert de charge du cation Li⁺ du lithium vers le 2H-TaS₂, confirmé par une valeur de -340 μV/ K à 300 K. Une variation similaire du coefficient de Seebeck en fonction de la température est constatée pour le 1T-NaTaS₂ causée par la perte d'un électron par l'atome de sodium, mais avec un signe positif égal à +550 μV/ K à température ambiante. Bremholm *et al.* [44] ont obtenu une valeur de -146 μV/ K pour le PbSe₂ dopé par Bi³⁺ à une température de 400 K. Les autres composés présentent des valeurs très basses (ou négligeables), environ 0,01 μV/ K en raison des faibles concentrations des porteurs à température ambiante. Par ailleurs, les atomes de Li et Na étant plus légers que l'atome du Ta se déplacent facilement

entre les couches des TaX_2 , ce qui leur confère une mobilité importante, c'est à dire une diffusivité chimique élevée en fonction de leurs concentrations. Cette propriété est essentiellement recherchée pour améliorer les performances des cellules électrochimiques.

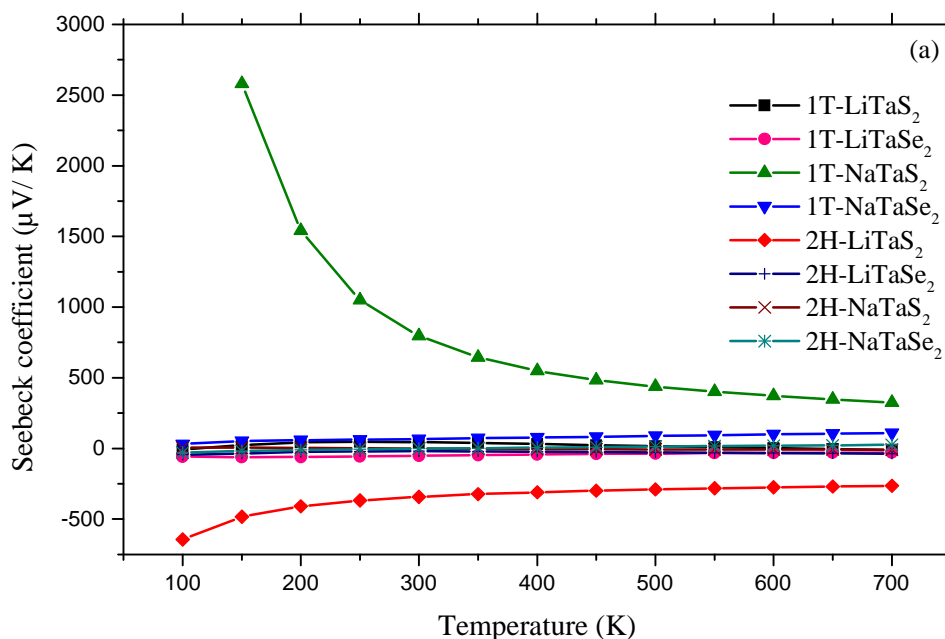


Figure V. 12 : Evolution du coefficient de Seebeck des $LiTaX_2$ et $NaTaX_2$ en fonction de la température.

Il convient de noter que les petites valeurs absolues des coefficients de Seebeck de ces matériaux indiquent qu'ils possèdent des taux de dopage modérés et un petit écart par rapport à la stœchiométrie. La variation assez particulière des propriétés de transport avec la température peut être liée à la possibilité que ces matériaux soient situés à la frontière de deux régimes différents observés dans le $1T-NaTaS_2$ et le $2H-LiTaS_2$ aux températures inférieures à 300 K, dévoilant des comportements de type p et de type n, respectivement.

Ainsi, les densités d'états électroniques s'avèrent être très utiles pour clarifier l'origine de ce comportement. En effet, la DOS près du maximum de la bande de valence est plus importante que celle qui se situe à proximité du minimum de la bande de conduction, engendrant un coefficient de Seebeck plus élevé dans les $1T-NaTaS_2$ et $2H-LiTaS_2$ [45, 46-48]. La grande asymétrie de la DOS près du niveau de Fermi est généralement considérée comme l'une des caractéristiques des matériaux thermoélectriques [49].

V. 6. 2. Résistivité :

La figure V. 13 représente la variation de la résistivité électrique en fonction de la température. Tous les composés possèdent une résistivité très faible proche du $0,01 \mu W m s$, typique au caractère métallique. Le 1T-NaTaS₂ fait l'exception, il montre un comportement anormal à basse température indiquant une interaction électron-électron. Ce matériau rejoint le même comportement des autres au-dessus de la température ambiante.

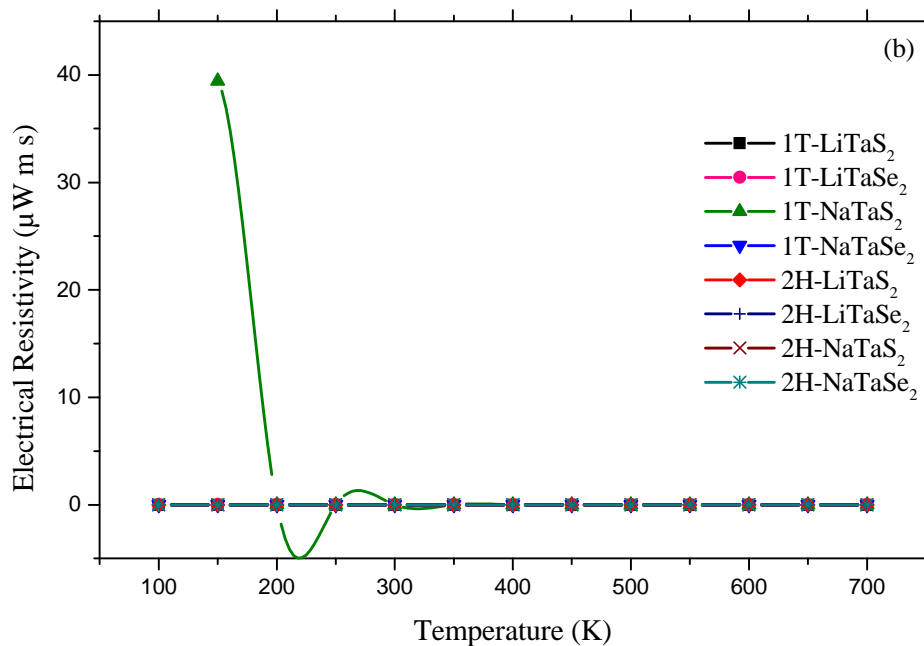


Figure V. 13 : Evolution de la résistivité électrique des $LiTaX_2$ et $NaTaX_2$ en fonction de la température.

La résistivité électrique est une caractéristique de conduction extrinsèque. Tandis qu'à une température plus élevée le nombre de porteurs excités thermiquement augmente l'énergie du pseudo-gap du (semi)-métal. Ainsi, aux températures croissantes le nombre de porteurs dus aux impuretés ionisées augmente et la conduction intrinsèque commence à prédominer.

V. 6.3. Conductivité électrique:

La conductivité électrique σ est calculée à partir de l'équation suivante :

$$\sigma = e^2 L^{(0)} \quad (\text{V. 6})$$

e étant la charge de l'électron et L le nombre de Lorentz défini dans la section précédente.

Les courbes de conductivité électrique en fonction de la température sont illustrées dans la figure V. 14. La conductivité électrique augmente linéairement avec la température, puis se stabilise aux températures les plus élevées. Les plus faibles valeurs de σ sont observées pour le 1T-NaTaS₂ et le 2H-LiTaS₂, en bon accord avec leur caractère semi-conducteur constaté dans leurs densités d'états électroniques respectives.

Le 2H-NaTaS₂ acquière la plus importante valeur de σ , correspondant à un comportement de matériau métallique ou d'un semi-conducteur fortement dopé. La forme droite de ces courbes indique que la conduction est effectuée par des processus activés thermiquement.

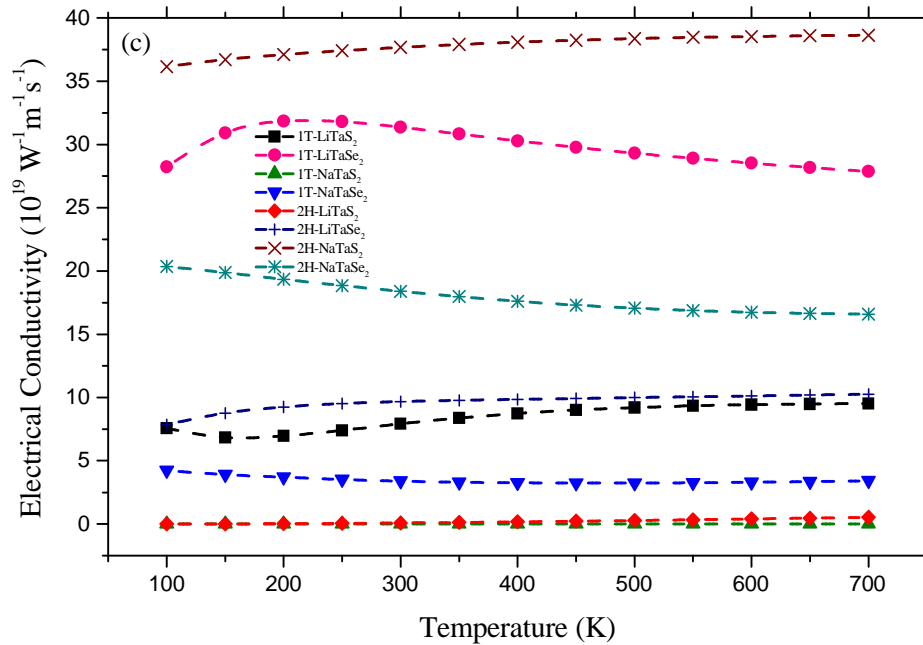


Figure V. 14 : Evolution de la conductivité électrique des LiTaX₂ et NaTaX₂ en fonction de la température.

V. 6.4. Conductivité thermique :

La conductivité thermique κ est calculée par la relation suivante :

$$\kappa = 1/(TL^{(2)}) - S^2\sigma T \quad (\text{V. 7})$$

Les termes de cette équation étant définis dans les sections précédentes.

La conductivité thermique est composée de deux termes, un terme qui dépend du paramètre de maille et un terme électronique, sachant que chaque terme possède une dépendance différente en température. A température ambiante, la conductivité thermique est principalement affectée par la structure du réseau (plus de 98%) [50]. La figure V. 15 montre que la conductivité thermique des LiTaX₂ et NaTaX₂ augmente linéairement avec la température d'une manière monotone pour tous les dichalcogénures d'intercalation, similairement attendu pour un comportement de matériaux métalliques.

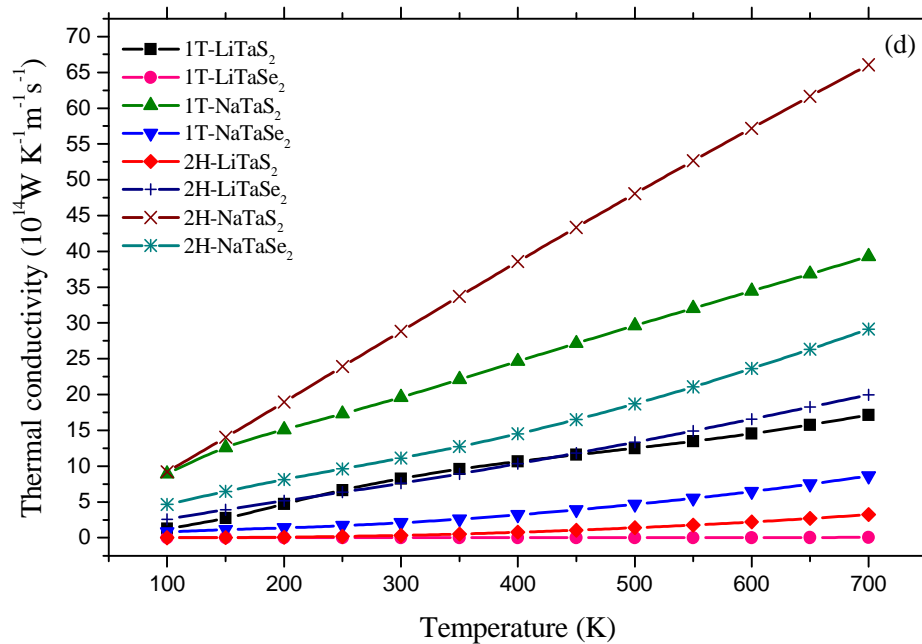


Figure V. 15 : Evolution de conductivité thermique des LiTaX₂ et NaTaX₂ en fonction de la température.

Les plus faibles valeurs de la conductivité thermique sont attribuées aux 1T-LiTaSe₂ et 2H-LiTaS₂ à température ambiante. Dans le 1T-LiTaSe₂, la faible valeur reste constante jusqu'à 700 K, tandis qu'elle augmente légèrement avec la température dans le 2H-

$LiTaS_2$. Excepté ces deux matériaux, tous les autres possèdent une conductivité thermique plus élevée qui augmente continuellement avec la température à cause de l'effet généré par l'intercalation des métaux alcalins Li et Na. De ce fait, aux basses températures la contribution de la maille prédomine, mais avec l'accroissement de température la contribution électronique devient prépondérante, ce qui est probablement causé par l'amélioration de la diffusion des phonons, amplifiée par addition du lithium ou du sodium.

V. 6. 5. Figure de mérite :

La figure de mérite ZT est calculée en utilisant l'équation suivante :

$$ZT = S^2 \sigma T / \kappa \quad (V. 8)$$

La variation de la figure de mérite en fonction de la température est présentée dans la figure V. 16. Le $1T-LiTaSe_2$ a un comportement distinct, sa figure de mérite atteint une valeur maximale de 0.55 à 150 K, diminue rapidement (une chute en exponentielle) à partir de cette température, et devient nulle au-dessus de 300 K. Un comportement similaire est constaté pour tous les matériaux à température ambiante, sauf pour les $1T-NaTaSe_2$ et $2H-LiTaS_2$.

Les courbes de figures de mérites sont croissantes pour ces deux derniers matériaux dans toute la gamme de température. La valeur la plus élevée de $ZT = 1.1$ est obtenue pour le $2H-LiTaS_2$, en raison de sa faible conductivité thermique principalement.

Cette valeur distinguée de ZT révèle que le $2H-LiTaS_2$ présente les meilleures caractéristiques destinées aux applications thermoélectriques parmi tous les dichalcogénures d'intercalations étudiés. Gascoin *et al.* [51] ont mesuré les propriétés thermoélectriques des $Mo_3Sb_{7-x}Te$, $x = 1.6$ à 1000 K et ont trouvé une ZT égale à 0.8, aussi une valeur maximale de ZT égale à 0.015 à 1000 K pour Mo_3Te_4 a été mesurée par Kurosaki *et al.* [52].

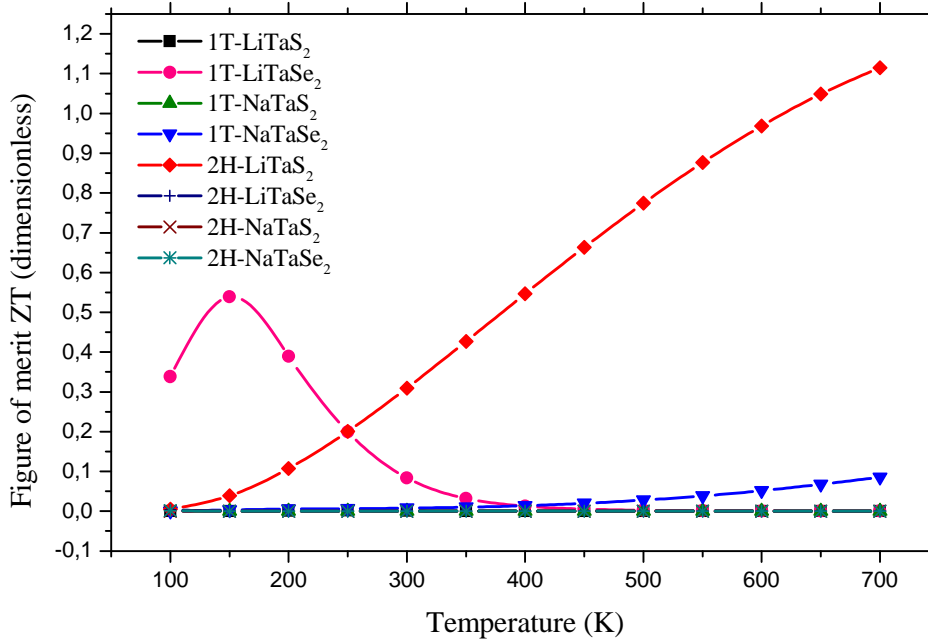


Figure V. 16 : Evolution de la figure de mérite des $LiTaX_2$ et $NaTaX_2$ en fonction de la température.

L'expression du facteur de mérite $ZT = S^2\sigma T/\kappa$ résume à elle seule la difficulté à optimiser les propriétés de transport d'un matériau thermoélectrique. Intuitivement, il paraît difficile pour un matériau de posséder simultanément une bonne conductivité électrique et une mauvaise conductivité thermique, caractéristique des isolants. Idéalement, un bon matériau thermoélectrique devrait ainsi posséder tout à la fois, la conductivité électrique d'un métal et la conductivité thermique d'un verre.

Le numérateur du facteur de mérite : $S^2\sigma$ (σ est la conductivité électrique, inverse de la résistivité électrique : $\sigma = 1/\rho$) est nommé facteur de puissance. En génération d'électricité par effet thermoélectrique, la puissance utile sera d'autant plus grande que le facteur de puissance sera grand. Malheureusement, le coefficient de Seebeck et la conductivité électrique ne sont pas indépendants l'un de l'autre, et varient de manière opposée avec la concentration en porteurs de charges (concentration d'électrons ou de trous) : les meilleurs pouvoirs thermoélectriques seront obtenus dans des matériaux de faible concentration en porteurs, tandis que les meilleures conductivités électriques le seront dans

des matériaux à forte concentration de porteurs. Par compromis, les meilleurs matériaux thermoélectriques appartiendront donc à la classe des semi-conducteurs.

Le second facteur important dans l'expression du facteur de mérite ZT (en sus du facteur de puissance) est la conductivité thermique : un matériau aura des propriétés thermoélectriques optimales pour une faible conductivité thermique. En effet, de manière intuitive, une bonne conductivité thermique tendrait à s'opposer à l'établissement du gradient thermique : la chaleur traverserait le matériau sans rencontrer de résistance. L'optimisation des matériaux nécessitera donc de chercher à diminuer la conductivité thermique, sans dégrader la conductivité électrique. Seule la contribution des vibrations du réseau devra donc être diminuée, et pas la contribution due aux porteurs de charges (électrons ou trous).

V. 7. Conclusion:

La thermoélectricité est maintenant considérée comme un moyen alternatif très prometteur pour produire de l'énergie électrique "propre" à partir d'une chaleur résiduelle [53]. Les propriétés thermoélectriques peuvent être optimisées par une substitution ou un dopage dans le matériau considéré, ce qui signifie que sa structure cristalline doit être apte à subir les changements engendrés par l'insertion de ces éléments. Dans ce contexte, nous avons effectué des calculs ab initio sur les dichalcogénures de métaux de transition TaX_2 ($X = S, Se$) intercalés par lithium ou sodium. Notre objectif était de discerner des candidats potentiels pouvant être utilisés dans la fabrication de batteries. Il est clair que le Li et Na jouent des rôles très importants dans les réactions d'intercalations (ou d'oxydoréduction). La morphologie des matériaux hôtes, leurs propriétés électroniques, topologiques et de transport sont considérablement modifiées par l'insertion de ces métaux alcalins.

Dans cette étude, nous avons tenté de comprendre la dépendance entre ces propriétés. Les résultats révèlent que la structure d'intercalation dépend de la taille des cations alcalins insérés, de l'électronégativité et de la concentration des porteurs de charges. Toutes ces propriétés physiques sont en relation étroite avec l'anisotropie de la structure du réseau hôte, qu'elle soit constituée d'une seule maille 1T ou deux mailles 1T juxtaposées (c'est-à-dire une maille 2H).

Des modifications structurales et électroniques non négligeables du composé hôte ont été mentionnées. Des transitions semi-conductrices et/ou (semi-) métalliques ont pu être

suggérées à partir des courbes de résistivités électriques aux basses températures, en cohérence avec les profils de densité états électroniques et les liaisons chimiques examinées par analyse topologique. Nous avons obtenu une $ZT = 1,1$ à 700 K pour le $2H-LiTaS_2$, une autre valeur pertinente de ZT égale à 0.1 est trouvée pour le $1T-NaTaSe_2$.

D'après ces résultats, nous déduisons qu'une meilleure performance thermoélectrique peut être possible si les concentrations des porteurs pourraient être contrôlées. Par ailleurs, davantage d'efforts devraient être consacrés pour réduire la conductivité thermique au voisinage de la température ambiante, notamment pour le $1T-NaTaSe_2$ qui pourrait substituer le matériau de cathode de la batterie Li-ion. Le sodium plus abondant que le lithium offre une opportunité intéressante pour la conception d'accumulateurs Na-ion. Ces matériaux sont employés dans de nombreux domaines, telles que les applications biomédicales, en nanotechnologies et dans les accumulateurs de véhicules hybrides.

V. 8. Références :

- [1] Booser ER. CRC Handbook of Lubrication (*Theory and Practice of Tribology*), vol 1: *Theory and Design*. Boca Raton: CRC Press, (1984).
- [2] S. Balwant, A. Mahendra, P.S. Sankar, Indian J. Pure Appl. Phys. 46 (2008) 722– 726.
- [3] P.G. Moses, B. Hinnemann, H. Topsoe, J.K. Norskov, J. Catal. 248 (2007) 188.
- [4] J.P. Wilcoxon, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 7334.
- [5] V.V. Shchennikov, S.V. Ovsyannikov, N.Yu. Frolova, J. Phys. D Appl. Phys. 36 (2003) 2021–2026.
- [6] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140 (1965) (4A) A1133–A1138.
- [7] G. Kresse, J. Furthmuller, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169.
- [8] G. Kresse, D. Joubert, Phys. Rev. B 59 (1999) 1758.
- [9] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41 (1990) 7892.
- [10] Z. Caili, H. Peide, L. Jinmin, C. Mei, Y. Lingyun, L. Yanping, L. Xuguang, X. Bingshe, J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 095410.
- [11] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [12] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46 (1992) 6671.
- [13] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1972) 5188.
- [14] B. Amrani, Rashid Ahmed, F. El Haj Hassan, “*Structural, electronic and thermodynamic properties of wide band gap $Mg_xZn_{1-x}O$ alloy*”, Computational Materials Science **40** (2007), 66-72.
- [15] A. Otero-de-la-Roza, M.A. Blanco, A.M. Pendas, V. Luana, Comput. Phys. Commun. 180 (2009) 157.
- [16] T. Ouahrani, A. Otero-de-la-Roza, A.H. Reshak, R. Khenata, H.I. Faraoun, B. Amrani, M. Mebrouki, V. Luana, Phys. B 405 (2010) 3658.
- [17] A. Otero-de-la-Roza, V. Luana, J. Chem. Theory Comput. 6 (2010) 3761–3779.
- [18] P.B. Allen, J.R. Chelikowsky, S.G. Louie (Eds.), Quantum Theory of Real Materials, Kluwer, Boston, 1996, pp. 219–250.
- [19] W. Wei, Z.Y. Wang, L.L. Wang, H.J. Liu, R. Xiong, J. Shi, H. Li, X.F. Tang, J. Phys. D: Appl. Phys. 42 (2009) 115403.
- [20] C. Sevik, T. Cagin, Appl. Phys. Lett. 95 (2009) 112105.
- [21] G.K.H. Madsen, D.J. Singh, Comput. Phys. Commun. 175 (2006) 67.

- [22] M.G. Holland, Phys. Rev. 132 (1963) 2461.
- [23] G.S. Rohrer, *Structure and Bonding in Crystalline Materials*, Cambridge University press, UK, (2004).
- [24] S. Sharma, L. Nordstrom, B. Johansson, Phys. Rev. B 66 (2002) 195101.
- [25] A.H. Reshak, Phys. B 373 (2006) 1–7.
- [26] A.H. Reshak, S. Auluck, Physica B 358 (1) (2005) 58–165.
- [27] Y. Ding, Y. Wang, J. Ni, L. Shi, S. Shi, W. Tang, Phys. B 406 (2011) 2254–2260.
- [28] G.Y. Guo, W.Y. Liang, J. Phys. C: Solid State Phys. 20 (1987) 4315–4334.
- [29] S. Sharma, S. Auluck, M.A. Khan, Pramana, J. Phys. 54 (1999) 431.
- [30] Sangeeta Sharma, S Auluck and M A Khan, Indian Academy of Sciences 54, No. 3 (2000) 431–440.
- [31] Ray Leslie Withers, Carlos Otero-Diaz, Adrian Gomez-Herrera, A.R. Landau Canvas, Albert Propane, Herman J.P. van Midden, Lassen Nomen, J. Solid State Chem. 178 (2005) 3159–3168.
- [32] W. Ralph, G. Wyckoff, Crystal Struct. 6 (1969) 1.
- [33] S. Aminpirooz, L. Becker, H. Rossner, E. Holub-Krappe, Phys. B 208–209 (1995) 573–574.
- [34] M.S. Whittingham, Prog. Solid State Chem. 12 (1978) 41.
- [35] G.Y. Guo, W.Y. Liang, J. Phys. C: Solid State Phys. 20 (1987) 4315–4334.
- [53] Wolfgang Bensch, Thomas Bredow, Hubert Ebert, Paul Heitjans, Sylvio Indris, Sergiy Mankovsky, Martin Wilkening, Prog. Solid State Chem. 37 (2009) 206–225.
- [36] J.P. Heremans, V. Jovovic, E.S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, Science 321 (2008) 554.
- [37] S. Aminpirooz, L. Becker, H. Rossner, A. Schellenberger, E. Holub-Krappe, Surf. Sci. 331–333 (1995) 501–505.
- [38] S. Wang, G. Zheng, T. Luo, X. She, H. Li, X. Tang, J. Phys. D: Appl. Phys. 44 (2011) 475304.
- [39] P. Lavela, J. Morales, L. Sanchez, J.L. Tirado, J. Power Sources 68 (1997) 704.
- [40] P. Mori-Sanchez, A. Martin Pendas, V. Luana, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 14721.
- [41] X.R. Wang, M.F. Yan, H.T. Chen, J. Mater. Sci. Technol. 25 (2009) 419.
- [42] P. Mori-Sanchez, A. Martin Pendas, V. Luana, J. Am. Chem. Soc. 124 (2002) 14721–14723.
- [43] M. Bremholm, Y.S. Hor, R.J. Cava, Solid State Sci. 13 (2011) 38–41.

- [44] J.P. Heremans, V. Jovovic, E.S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, *Science* 321 (2008) 554.
- [45] H.Y. Lu, H.J. Liu, L. Pan, Y.W. Wen, X.J. Tan, J. Shi, X.F. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 142101.
- [46] X. Gao, K. Uehara, D.D. Klug, S. Patchkovskii, J.S. Tse, T.M. Tritt, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 125202.
- [47] D.J. Singh, M.H. Du, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 075115.
- [48] M.S. Diakhate, R.P. Hermann, A. Mochel, I. Sergueev, M. Sondergaard, M. Christensen, M.J. Verstraete, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 125210.
- [49] Wu Wentao, Wu Kechen, Ma Zuju, Sa Rongjian, *Chem. Phys. Lett.* 537 (2012) 62–64.
- [50] A. Yusufu, K. Kurosaki, A. Kosuga, T. Sugahara, Y. Ohishi, H. Muta, S. Yamanaka, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 061902.
- [51] F. Gascoin, J. Rasmussen, G.J. Snyder, *J. Alloys Comp.* 427 (2007) 324–329.
- [52] K. Kurosaki, A. Kosuga, S. Yamanaka, *J. Alloys Comp.* 351 (2003) 208–211.
- [53] L.E. Bell, *Science* 321 (2008) 1457–1461.

Le disulfure de tantale 1T-TaS₂ est un composé lamellaire qui cristallise dans la structure hexagonale (octaédrique) type CdI₂, à 800°C. Aux basses températures, inférieures à 180 K, la périodicité des ondes de densités de charges (CDW) forme une phase commensurable avec le réseau hôte de type CdI₂ et ainsi une maille unitaire plus grande. Cette super-cellule est triclinique, constituée d'un plan basal de $\sqrt{13}a_0 \times \sqrt{13}a_0$ et un seul feuillet dans le plan vertical selon l'axe \vec{c} . Une transformation de phase a été observée par Takashi Ishiguro et Hiroshi Sato [1] dans ce système, à la fois due au refroidissement à partir d'une phase incommensurable (IC) et au réchauffement par une phase commensurable (C) en utilisant la microscopie électronique à transmission.

Les résultats ont révélés que dans la région intermédiaire entre les deux phases incommensurable (IC) et commensurable (C), le caractère de transformation est différent. Clerc *et al.* [2] ont étudié les mécanismes possibles impliqués dans l'apparition des phases de densités de charges (CDW) dans le 1T-TaS₂ par des mesures expérimentales par résolution de photoémission et des calculs théoriques moyennant la théorie de la fonctionnelle de densité électronique (DFT). Masashi Arita *et al.* [3] ont également utilisé la méthode de résolution d'angle par photoémission des spectres de 1T-TaS₂ pour comprendre la structure de bandes de valence dans les deux phases incommensurable (IC) et commensurable (C).

La structure de bandes, les densités d'états électroniques et les propriétés optiques anisotropes des TaS₂ et TaSe₂ cristallisant dans les deux phases 1T et 2H ont été calculées en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) par Ali Hussain Reshak et Auluck [4]. Ju-Jin Kim *et al.* [5] ont utilisé la dépendance en température moyennant la spectroscopie à effet tunnel pour clarifier la réelle nature de la densité d'états du 1T-TaS₂ près de la transition non-commensurable (NC) – commensurable (C). Le spectre à effet tunnel a montré une brusque apparition d'un pseudo-gap au niveau de Fermi (E_F) au-dessus de la température de transition NC – C, en raison d'une transition de Mott.

On a également constaté une augmentation brutale de la tension thermoélectrique entre une pointe W et l'échantillon au voisinage de la température de transition, ce qui indique une transition métal – isolant. La dépendance en température de la distribution angulaire des photoélectrons pour ces dichalcogénures de métaux de transition à proximité de l'énergie de Fermi révèle une forte influence de la phase CDW sur les états électroniques [6]. Les courbes de dispersion des ondes de densités de charges induites par les phonons ont été mesurées dans ce système par diffusion inélastique des atomes d'hélium le long des deux directions

cristallographiques symétriques et CDW [7]. La preuve est démontrée par un couplage fort des phases CDW et des ondes de Rayleigh. Balaguru *et al.* [8, 9] ont employé le modèle de Born-von Karman pour calculer les propriétés thermiques des 1T-TaSe₂ et 2H-TaSe₂ dans les deux phases CDW normale et commensurable. Etant donné que la phase CDW comprend des modulations couplées de la densité d'électrons de conduction et les positions atomiques, il se produit un intervalle d'énergie (un gap) à la surface de Fermi. Plus précisément, les états situés au-dessous de la surface de Fermi ont des énergies basses tandis que celles situées au-dessus de la surface de Fermi ont des énergies élevées.

A basse température, presque tous les états de basses énergies sont remplis, tandis que ceux qui sont au-dessus sont vides. L'énergie totale de l'état déformé est supérieure par rapport à l'énergie de l'état normal non déformé [10, 11]. Ce comportement est typique à l'altération drastique de la surface de Fermi, qui se répercute sur la conductivité électrique du 1T-TaS₂. Même s'il existe beaucoup de travaux expérimentaux sur les propriétés thermiques des TaX₂, les travaux théoriques sur ces propriétés pour ce genre de matériaux restent limités. Dans cette partie, le calcul des coefficients de transport des TaX₂ purs est rapporté. Les corrélations entre supraconductivité, ondes de densité de charge et transition métal-isolant dans les TaX₂ (X = S, Se) cristallisant dans les deux phases 1T et 2H ont ainsi été discutées.

VI. 1. Détails de calculs :

De manière générale, l'étude du transport dans les multicouches a fait l'objet de nombreux travaux et ce de multiples façons. En effet, les problèmes de transport peuvent être abordés à partir de plusieurs formalismes hiérarchisés comme suit :

- Les méthodes de fonction de Green hors-équilibre (NEGF) [12-15] et les méthodes ab-initio [16, 17] constituent les méthodes les plus complètes permettant de décrire la physique d'un système hors-équilibre. Ces méthodes, généralement numériques, sont très générales et donnent accès aux différentes fonctions de Green (méthode NEGF) ou aux fonctions d'onde (méthode ab-initio) permettant ainsi de calculer toutes les observables d'intérêt (valeurs moyennes ou corrélation).
- Les méthodes précédentes sont extrêmement riches et applicables que le régime de transport soit linéaire ou non. En pratique, il est commode que seul le régime linéaire soit d'intérêt et il existe alors des approches adaptées à ce régime courant de transport.

La théorie de la réponse linéaire [18, 19] permet ainsi de calculer des coefficients de réponse linéaire traduisant la réaction du système sous l'action d'une perturbation donnée. Plus particulièrement, la formule de Kubo-Greenwood [20-23] relie le tenseur non local de conductivité à la fonction de Green retardée, et le formalisme de Landauer-Buttiker [24, 25, 18] fournit une interprétation intuitive de la conductance d'un système.

- Les formalismes présentés jusqu'à maintenant constituent des approches quantiques du transport qui sont en particulier bien adaptées pour étudier la transition balistique-diffusive puisqu'ils permettent de décrire la physique à des échelles inférieures au libre parcours moyen, en tenant compte de la nature ondulatoire des particules. En particulier, ces modèles tiennent compte des effets d'interférences quantiques qui dans certains cas peuvent être moyennées à zéro. Lorsqu'il en est ainsi, on se trouve dans un régime incohérent et les approches classiques du transport sont alors adaptées. On trouve alors deux techniques qui sont liées l'une à l'autre: l'équation cinétique de Boltzmann [19, 26] qui décrit la dynamique de la fonction de distribution à une particule dans l'espace des phases et les approches macroscopiques ([27-32] qui utilisent des équations de transport portant directement sur les quantités macroscopiques que l'on cherche à déterminer (courant, densité, ...). Ces deux approches sur lesquelles nous sommes basées pour déterminer les coefficients de transport, permettent de rendre compte des propriétés de transport en l'absence d'effets quantiques majeurs. $f_0 = \{1 + \exp([E - E_f]/k_B T)\}^{-1}$

Les coefficients thermoélectriques, tels que : le coefficient de Hall, coefficient de Seebeck, conductivités électrique et thermique sont obtenus en utilisant la théorie de transport semi-classique de Boltzmann [33] implémentée dans le code BoltzTrap (les détails de son utilisation sont mentionnés dans l'annexe 2). La théorie de transport de Boltzmann a prouvé sa validité dans de nombreuses applications où les coefficients de transport calculés peuvent être facilement comparés avec les résultats expérimentaux.

VI. 2. Résultats et interprétation :

VI. 2. 1. Chaleur spécifique :

La dépendance de la chaleur spécifique (capacité calorifique) en température entre 0 et 700 K est présentée dans la figure VI. 1. Une discontinuité de la chaleur spécifique se situant au niveau des basses températures entre 70 et 180 K est observée, elle suggère une transition de phase du premier ordre. Nous pouvons lier ce comportement à la forte interaction entre électrons et phonons, responsable de la formation des phases d'ondes de densité de charge commensurables (*en anglais* : *Commensurate Charge Density Waves CCDW*). Ce résultat est bon accord avec la valeur expérimentale de la capacité calorifique du 2H-TaS₂, trouvée par Craven and Meyer [34] qui ont employé la méthode calorimétrique du courant alternatif (AC).

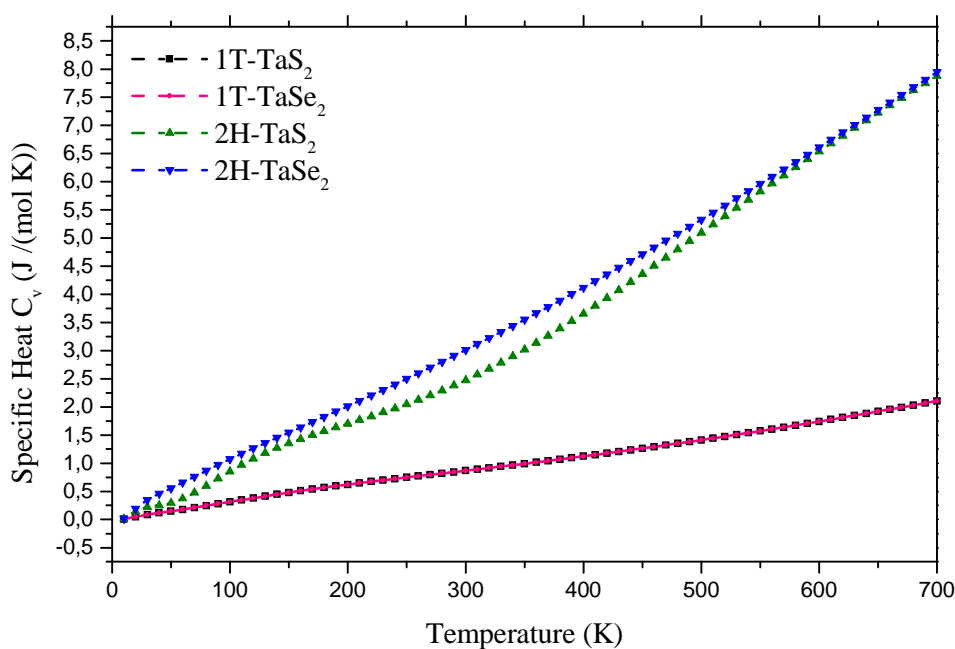


Figure VI. 1 : Evolution de la chaleur spécifique des TaX_2 en fonction de la température.

L'expression de la chaleur spécifique en l'absence de toute contribution magnétique est donnée par :

$$C_p = C_e + C_{lat} = \gamma T + \beta T^3 \quad (\text{VI. 1})$$

où C_e et C_{lat} sont les contributions électronique et de la maille dans la chaleur spécifique respectivement, γ et β sont les coefficients respectifs. La température de Debye a été calculée à partir de β en utilisant la relation [35]:

$$\beta = \frac{12nR\pi^4}{5\theta_D^3} \quad (\text{VI. 2})$$

où n est le nombre d'atomes par molécule et R est la constante des gaz parfaits.

VI. 2.2. Coefficient de Hall :

La figure VI. 2 représente la variation du coefficient de Hall des TaX₂ en fonction de la température. Les valeurs de R_H sont positives pour les 1T-TaX₂ et négative pour le 2H-TaSe₂. Ces composés montrent une faible dépendance en température, indiquant un caractère métallique typique de conduction par les trous et par électrons, respectivement. Les valeurs de R_H sont petites et invariables en fonction de la température pour tous les composés révélant un faible transfert de charge, à l'exception du 2H-TaS₂. Dans ce composé, deux régions sont distinguées : la première à basse température $\sim 90\text{K}$ où le 2H-TaS₂ possède un comportement anormal révélé par un changement de signe du coefficient de Hall, probablement dû à l'ordre magnétique ; puis R_H se stabilise à partir de 300 K dans la seconde région.

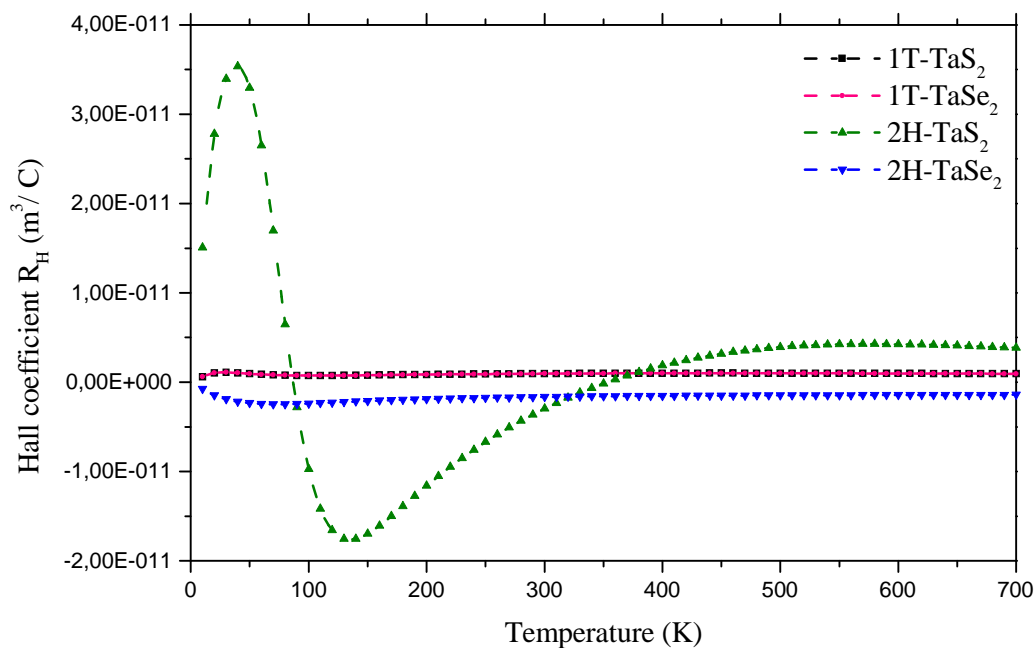


Figure V. 2 : Evolution du coefficient de Hall des TaX₂ en fonction de la température.

En effet, un faible degré d'ordre magnétique est également présent dans ce composé à proximité des basses températures caractérisant une probabilité d'existence d'une supraconductivité. La figure V. 3 illustre cette dépendance de la susceptibilité magnétique en température pour tous les TaX₂. Dans cette gamme de température, le coefficient de Hall change rapidement de signe, d'une conduction de type p à une conduction de type n. La seconde région commence à partir de 300 K, dans laquelle le coefficient de Hall est positif avec une petite valeur qui demeure constante jusqu'aux hautes températures.

Le coefficient de Hall peut également être calculé à partir de la conductivité électrique. La diminution de R_H proportionnellement avec la température, en dessous de 300 K pour le 2H-TaS₂ indique que ce composé est un semi-conducteur plutôt qu'un métal, ce qui est anormal. Cette constatation suggère une apparition d'ondes de densité de charge CDW. Des résultats semblables ont été trouvés par A.H. Tompson *et al* pour 2H-TaS₂ avec $R_H = +2.2 \times 10^{-10} \text{m}^3 \text{C}^{-1}$ à 300 K [36].

VI. 2. 3. Susceptibilité magnétique de Pauli et supraconductivité :

La susceptibilité de Pauli peut être calculée par la relation suivante :

$$\chi = \mu \times \mu_B^2 \int_{-\infty}^{+\infty} g(E) \left\{ \frac{\partial f_0}{\partial E} \right\} dE \quad (\text{VI. 3})$$

où μ est le potentiel chimique, μ_B est le magnéton de Bohr. La dépendance de la susceptibilité magnétique en température est montrée dans la figure VI. 3.

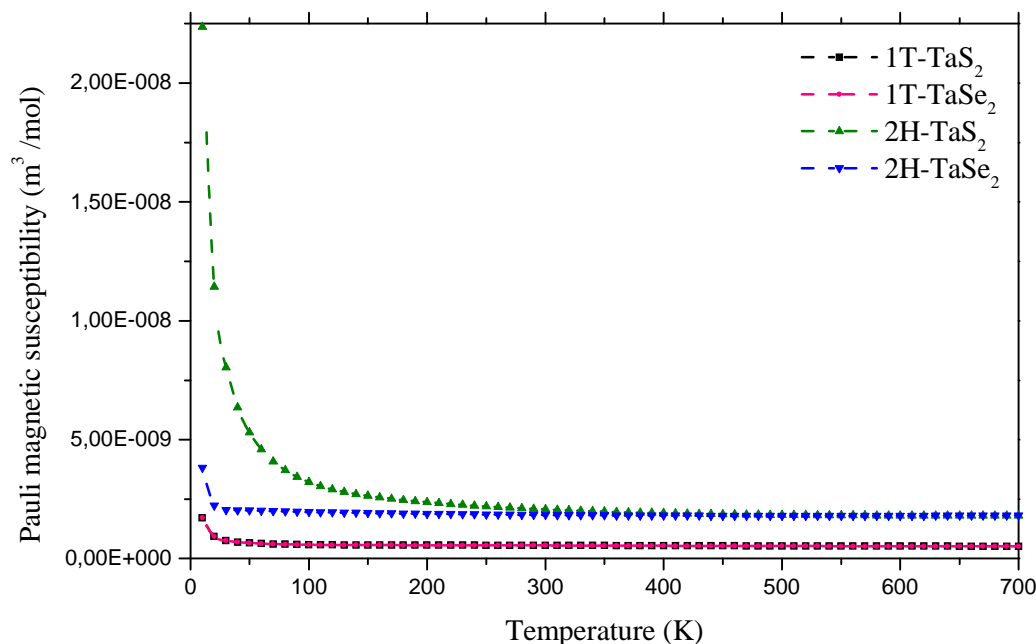


Figure VI. 3 : Evolution de la susceptibilité magnétique de Pauli des TaX₂ en fonction de la température.

La valeur de χ augmente quand la température diminue selon la loi de Curie-Weiss ($\chi \sim 1/T$). Aux hautes températures, une faible dépendance de χ en température est observée pour tous les composés. Nous pouvons voir dans la figure VI. 3 que la température de transition supraconductrice environne les ~ 3 K avec des intensités différentes pour chaque composé. Une supraconductivité a été mesurée par J.P. Tidman *et al.* pour 2H-TaS₂ à 0.8 K.

VI. 2. 4. Mobilité de Hall :

La figure VI. 4 représente la variation en température de la mobilité de Hall pour tous les TaX₂ :

$$\mu_H = R_H \times \sigma \quad (\text{VI. 4})$$

avec R_H est le coefficient de Hall et σ est la conductivité électrique. Les plus petites valeurs de μ_H suggèrent l'existence de nombreux facteurs de diffusion dans les TaX₂ : les impuretés, les sites vacants, les dislocations, les joints de grains, etc. Une singularité a été remarquée dans 2H-TaS₂ qui montre une conduction mixte par électrons et trous, en comparaison avec les autres composés. La présence de niveaux donneurs peut être à l'origine de cette conductivité, en supposant l'existence d'un grand nombre de sites vacants. En effet, le calcul

des bandes d'énergies clarifient l'origine de ces difficultés. La petite ou grande concentration des trous observée dans le 2H-TaS₂ peut indiquer qu'un nombre restreint de sites vacants de Ta persiste même dans le composé stœchiométrique. À haute ou à basse température, la mobilité élevée et la faible densité des trous compensent la contribution des électrons dans la conductivité de Hall.

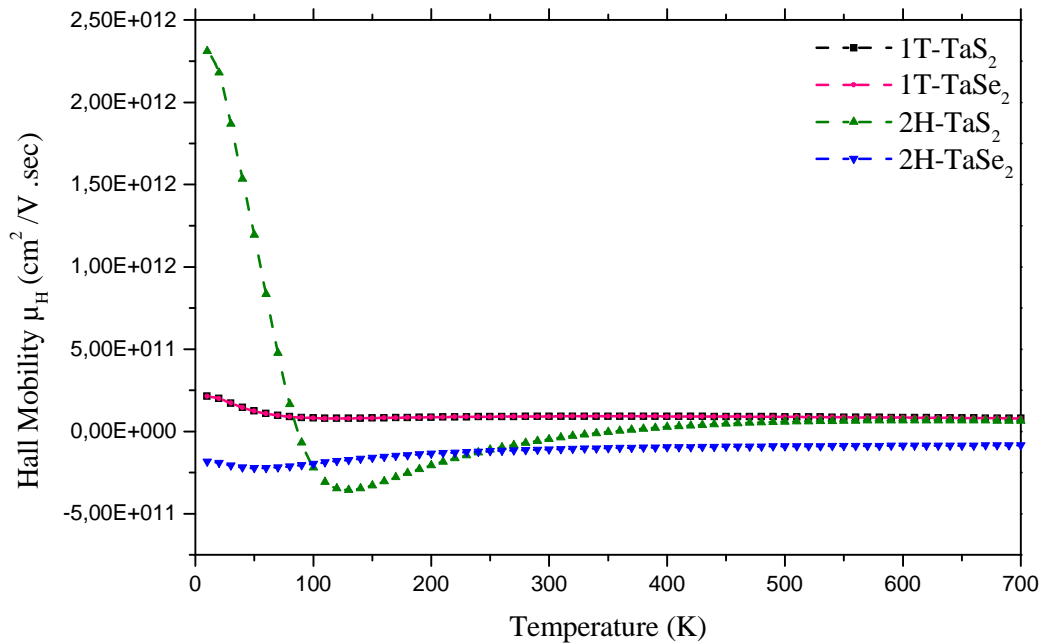


Figure VI. 4 : Evolution de la mobilité de Hall des TaX_2 en fonction de la température.

A partir de la loi de Weidmann – Franz, nous remarquons qu'il est évident que le transport de chaleur soit essentiellement due à la contribution du réseau dans toute la gamme de température étudiée. Toutefois, aux basses températures une absence de toute loi en température est constatée. Ce comportement est généralement attribué, soit à l'interaction électron-phonon ou à la diffusion des dislocations statiques. Pour les structures en couches, telles que nous étudions, il faut aussi tenir compte de l'anisotropie de distribution des phonons. Une telle approche a été réalisée pour le graphite par Dreyfus et Maynard [37].

VI. 2. 5. Concentration de porteurs de charges :

La concentration des porteurs de charges n en fonction de la température représentée dans la figure VI. 5, est calculée en supposant un seul type de porteur de charge.

Pour des constantes de Hall à température ambiante, n est obtenue en utilisant la relation :

$$R_H = 1/n.e \quad (\text{VI. 5})$$

où e est la charge de l'électron et n est la concentration des porteurs de charges. Les valeurs des concentrations de charges calculées sont données par 21.34, 7.56 et -31.20 cm⁻³ pour les 1T-TaX₂, 2H-TaS₂ et 2H-TaSe₂ respectivement.

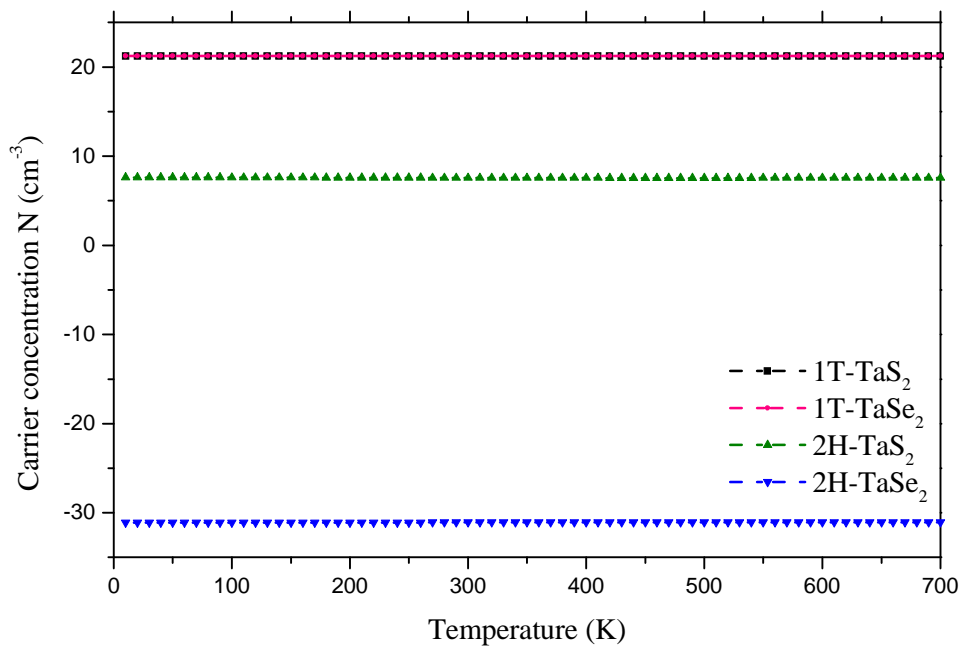


Figure VI. 5 : Evolution de la concentration des porteurs de charges des TaX₂ en fonction de la température.

Les valeurs positives indiquent que le transport de charges a été effectué par des trous dans les 1T-TaX₂ et le 2H-TaS₂, et par des électrons dans le 2H-TaSe₂. Ces petites valeurs de concentrations restant constantes dans toute la gamme de température de 0 à 700 K, suggérant que ces composés sont de nature métallique. Néanmoins, la plus faible valeur de n est attribuée au 2H-TaS₂, indiquant un faible caractère métallique pour ce matériau, en parfaite concordance avec ses états de densité de charges électroniques calculés.

VI. 2. 6. Coefficient Seebeck :

Afin de comprendre le mécanisme de conduction d'une manière plus précise, les coefficients Seebeck ont été calculés dans toute la gamme de température, de 0 à 700 K pour tous les TaX_2 (voir figure VI. 6). Une large crête a été observée dans la région de transition entre 70 et 180 K. Trois régions de transitions sont ainsi décelées : aux basses températures, dans l'intervalle [0.7, 10] K, nous observons une coexistence de la supraconductivité et la phase CDW commensurable. Une deuxième région montrant l'apparition d'une phase CDW presque commensurable (NCCDW) à 180 K, puis une CDW commensurable (CCDW) à 70 K. Enfin, une dépendance linéaire en température est notée au-dessus de la transition CDW incommensurable à 300 K jusqu'à 700 K dans la troisième région.

Aux plus basses températures, de fortes influences des transitions de phases CDW sur les états électroniques existent. Etant donné que la phase CDW comprend des modulations couplées de la densité d'électrons de conduction et les positions atomiques, il se produit une énergie de gap à la surface de Fermi due aux effets des phonons.

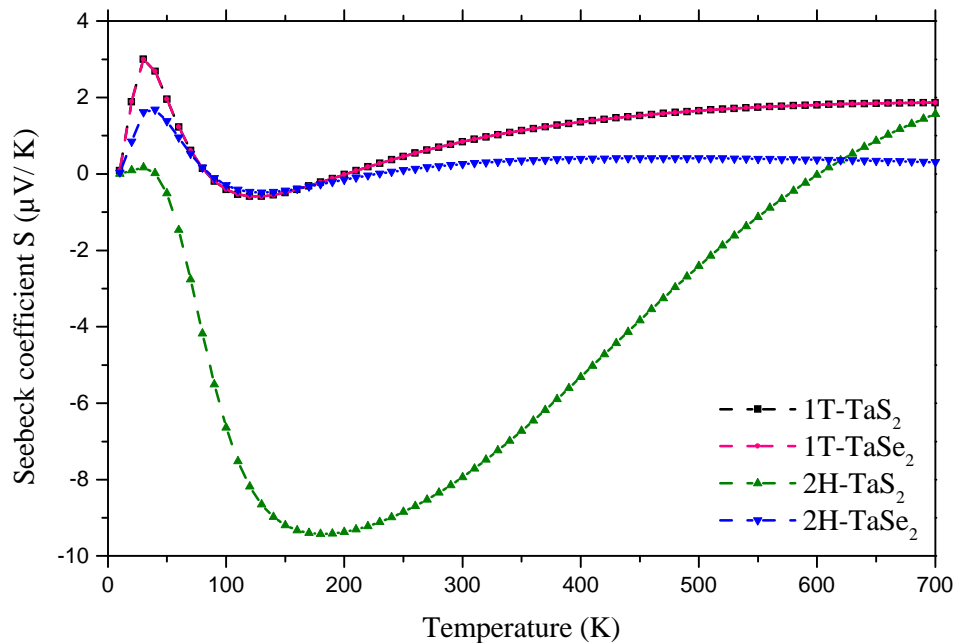


Figure VI. 6 : Evolution du coefficient Seebeck des TaX_2 en fonction de la température.

Ces anomalies sont plus distinctives par rapport à celles observées dans la résistivité électrique et la susceptibilité magnétique de Pauli. En outre, la CDW des composés est plus sensible aux changements des densités d'états électroniques (DOS) à la surface de Fermi. Les changements des densités de porteurs illustrés par les courbes du coefficient de Hall prouvent cette caractéristique dans la région de transition.

Ces discontinuités sont causées par la forte interaction entre les porteurs de charges libres et les phonons. Le coefficient de Seebeck positif révèle une dominance des trous comme porteurs de charge, alors que le signe négatif est approprié aux électrons comme porteur de charge dominants.

A haute température, tous les composés présentent des valeurs positives du coefficient de Seebeck, se produisant si les électrons de haute énergie localisés dans la bande d du tantale sont plus mobiles à comparer avec les électrons qui se trouvent dans la bande de basse énergie. La plus grande valeur du coefficient de Seebeck est discernée au 2H-TaS₂ égale à $-94 \mu\text{V}/\text{K}$ à 180 K, atteint son maximum puis décroît continument jusqu'à 300 K.

Nos calculs sont en bon accord avec les résultats expérimentaux du PbSe₂ avec un facteur de puissance égale à $+99 \mu\text{V}/\text{V}$ à 400 K étudié par M. Bremholm *et al.* [38], aussi avec ceux de Balaguru *et al.* [39, 40] qui ont utilisé le modèle de Born von Karman, et ceux présentés par A.H. Tompson *et al.* pour le 2H-TaS₂, avec une valeur du coefficient de Seebeck égale à $-7 \mu\text{V}/\text{K}$ [36].

VI. 2. 7. Résistivité électrique :

Nous avons calculé la résistivité des TaX₂ entre 0 et 700 K le long du plan le plus dense selon l'axe \vec{c} . La résistivité diminue progressivement en fonction de la température, se qui correspond à des transitions CDW et supraconductrices jusqu'aux plus basses températures. Sous l'effet de la température, les impuretés et les déformations à l'intérieur du cristal peuvent faciliter la distorsion du réseau (transition d'ondes de densité de charge CDW). Friend *et al.* [41] ont montré que sous l'effet d'une pression hydrostatique, les transitions CDW se déplacent vers les hautes températures.

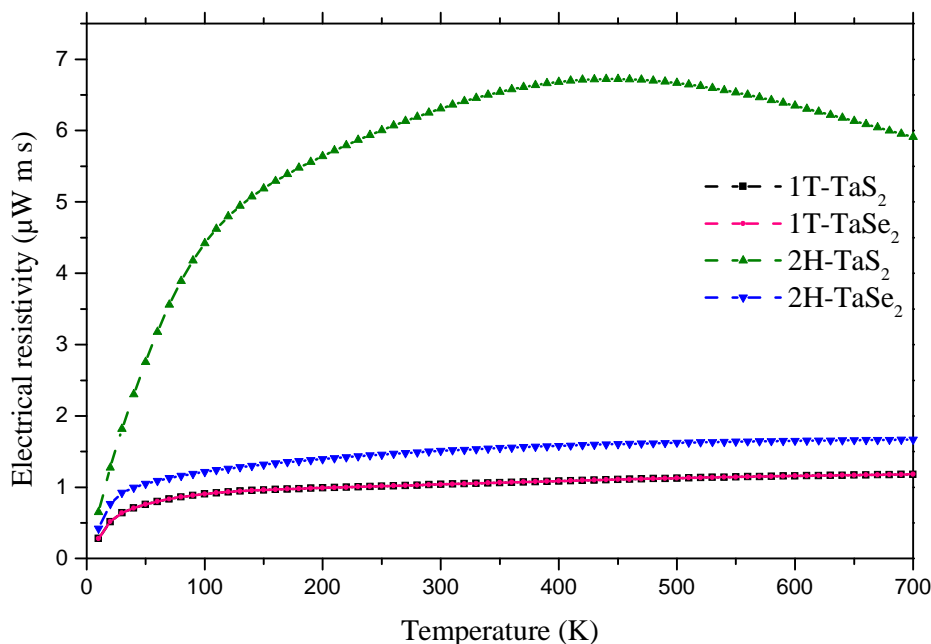


Figure VI. 7 : Evolution de la résistivité des TaX_2 en fonction de la température.

Les déformations et les impuretés à l'intérieur des cristaux provoquent le plus grand chevauchement de la bande étroite d du tantale avec les bandes $s-p$ du soufre/sélénium, en même temps qu'une augmentation de la température au début de la CDW. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus par L.J. Li *et al.* [42, 43, 37]. Une valeur de résistivité égale à $1.5 \times 10^{-6} \Omega m$ a été trouvée par A.H. Tompson *et al.* pour le 2H-TaS₂ [36]. Une augmentation rapide de la résistivité marquant la transition CDW a été mesurée à 75 K et 80 K par E. Doni *et al.* [44] et O. Seifarth *et al.* [45] pour 2H-TaS₂ et 2H-TaSe₂ respectivement, en très bon accord avec nos résultats.

D'autre part, le soufre étant plus électronégatif que le sélénium rend la structure du TaS₂ plus ionique que celle du TaSe₂, de sorte qu'une plus grande résistivité électrique et un coefficient de Seebeck plus élevé soient prévus pour le 2H-TaS₂. Cette anisotropie suggère que ces matériaux sont bidimensionnels, comme déjà montré dans les structures cristallines et les densités d'états électroniques [43]. Cette dépendance de la résistivité en température révèle que les déformations et les impuretés (sites vacants et dislocations) jouent un rôle important dans ce comportement.

VI. 2. 7. 1. Une transition onde de densité de charge du 1^{er} ordre :

Comme évoqué dans la section précédente, dans ces composés l'ordre de la CDW est controversé. Dans les calculs de résistivité, en dessous de $\sim 80K$, une augmentation brutale de 30% de la résistivité témoigne de la réduction de la densité d'états au niveau de Fermi induite par l'apparition de la CDW. De plus, ce saut s'accompagne d'un saut de chaleur spécifique et d'une discontinuité de la conductivité thermique. Mais ces deux faits ne sont pas suffisants pour discriminer entre une transition du premier ordre et du second ordre. En revanche, la présence d'une hystérèse est une caractéristique des transitions du premier ordre. Dans les composés TaX_2 une hystérèse partielle a été observée par nos calculs, elle apparaît sur l'ensemble des sauts de résistivité. Nous avons donc, pour la première fois démontré la nature « premier ordre » de la transition CDW dans les TaX_2 par des calculs ab initio.

En effet, dans les dichalcogénures lorsque la température diminue, l'apparition de la CDW se fait dans l'ordre : normal-incommensurable-commensurable. Comme nous l'avons vu en introduction : à haute température, éventuellement au-dessus de la température ambiante, la transition normale-incommensurable est faiblement du premier ordre du point de vue théorique [46] (argument de symétrie), tandis qu'elle est du second ordre expérimentalement et jusqu' à preuve du contraire (absence d'hystérèse). A basse température, la transition incommensurable-commensurable est du premier ordre théoriquement et expérimentalement [46, 47].

VI. 2. 7. 2. CDW et résistivité à haute température :

Nous avons donc cherché s'il n'existe pas d'autres transitions CDW dans ce composé au-dessus de la température ambiante. Pour cela, nous avons effectué des calculs de résistivité à haute température jusqu'à 700 K sur les TaX_2 . Aucune autre anomalie de résistivité n'est observée aux hautes températures.

Ces calculs, aux hautes températures et à pression hydrostatique $P = 0$ Kbar, ont montrés l'absence d'autres anomalies en résistivité. La CDW a récemment été attribuée à un mécanisme de Peierls [46].

VI. 2. 8. Conductivité électrique :

Les courbes de conductivité électrique en fonction de la température, illustrées dans la figure VI. 8 sont identiques pour tous les dichalcogénures de métaux de transition TaX₂, et deviennent linéaires en dessus des transitions de phases.

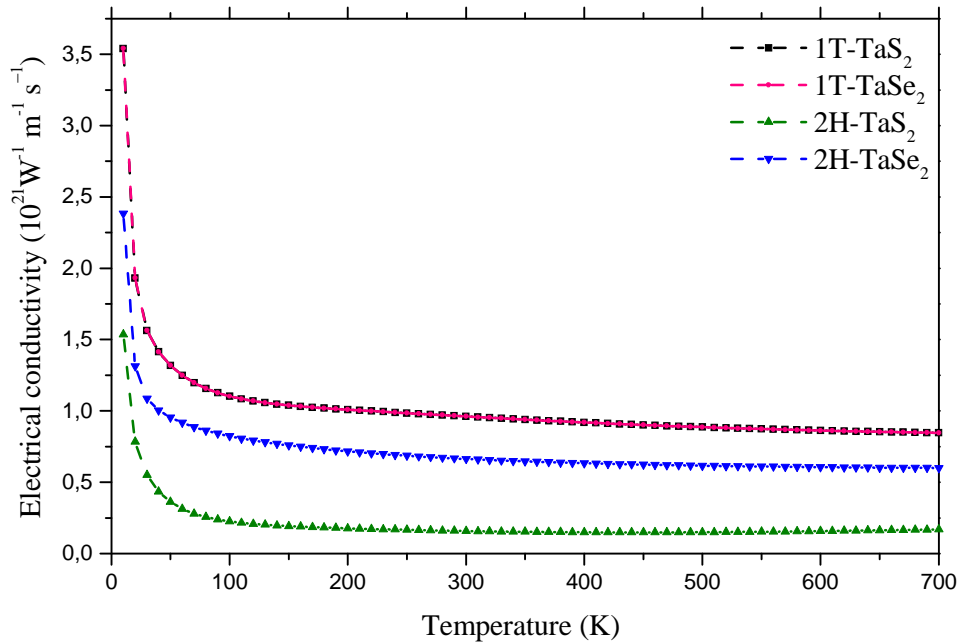


Figure VI. 8 : Evolution de la conductivité électrique des TaX₂ en fonction de la température.

Des transitions supraconductrices ont été observées à 3 K, 2.2 K et 0.8 K pour les 1T-TaX₂, 2H-TaS₂ et 2H-TaSe₂, respectivement. Fleming et Colman [48] ont rapporté que la température supraconductrice critique du TaS₂ a été optimisée à environ 3.5 K pour le 2H-Fe_{0.05}TaS₂.

Cette chute exponentielle de la conductivité électrique est probablement due à une modification drastique des énergies au niveau de Fermi. Nous pouvons voir que les deux régimes caractérisant la conductivité en fonction de la température sont les suivants : (1) $0 < T < 100$ K, une diminution brutale et importante de la conductivité de tous les composés est observée, suggérant une transition de phase métal – semi-conducteur, (2) à $T \geq 100$ K la conductivité diminue légèrement lorsque la température augmente. Une telle variation est caractéristique d'un comportement métallique. Ce résultat confirme les observations expérimentales faites par Karecki et Clayman [31] et celles de Ju-Jin Kim *et al.* [49] montrant

qu'à la température de transition, une transition métal – isolant/ métal – semi-conducteur est produite. La transition métal – métal peut résulter d'un chevauchement direct des orbitales métalliques. Cependant, une interaction indirecte entre les atomes du métal est également possible. Il est conçu que la présence d'une polarisation très faible chargée positivement autour des atomes métalliques conduit à une interaction métal – métal. Dans les composés isolants ioniques, les anions servent de polarisation moyenne. Cela mène à un groupement d'atomes du métal dans les couches ou dans des chaînes du composé avec des anions fortement polarisables. Dans les composés métalliques, comme les TaX₂, les électrons de conduction permettent une polarisation moyenne. L'instabilité des électrons de conduction dans la chaîne linéaire et les composés en couches conduit à la formation d'onde de densité de charges et l'association de groupement d'atomes du métal [50].

VI. 2.9. Conductivité thermique :

Les courbes de conductivité thermique en fonction de la température sont présentées dans la figure VI. 9 pour tous les TaX₂. A la température de transition, une ample augmentation de la conductivité thermique a été notée dans la région intermédiaire entre les phases CDW commensurable et CDW normale. Une augmentation linéaire et progressive de la conductivité thermique en fonction de la température prouve que ces matériaux sont métalliques. Cela est principalement dû à l'augmentation du nombre de phonons, considérés comme les plus affectés par la transition. La conductivité thermique κ_{total} des solides peut être décrite par la relation :

$$\kappa_{total} = \kappa_{lat} + \kappa_{el} \quad (\text{VI. 6})$$

où κ_{lat} est la contribution du réseau, κ_{el} est la contribution électronique à la conductivité thermique totale, qui sont calculées en utilisant la relation de Wiedmann – Franz – Lorenz.

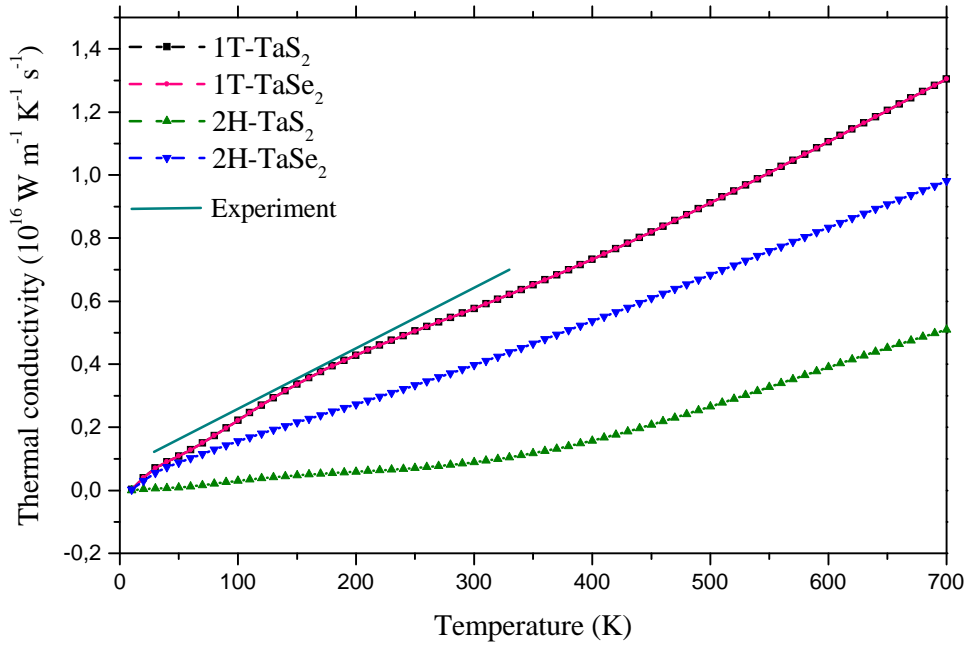


Figure VI. 9 : Evolution de la conductivité thermique des TaX₂ en fonction de la température.

A basse température, la contribution du réseau domine. Par contre, à haute température la contribution électronique devient prédominante. Ces valeurs sont comparables à celles trouvées dans les matériaux thermoélectriques, tels que le Bi₂Te₅ ($\kappa = 2.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) [51] et le résultat expérimental de Moncton *et al.* [52].

VI. 2. 10. Figure de mérite :

La variation de la figure de mérite en fonction de la température a également été tracée pour tous les TaX₂ étudiés dans la figure VI. 10. La figure de mérite ZT a été calculée en utilisant les valeurs de la résistivité électrique, coefficient de Seebeck et la conductivité thermique, par la relation suivante :

$$ZT = S^2 \sigma T / \kappa \quad (\text{VI. 7})$$

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

Une valeur de ZT optimale a été trouvée pour le 2H-TaS₂, égale à 1.27 à 175 K. En dessus de la température ambiante, de très faibles valeurs des figures de mérites sont

mentionnées, en raison des faibles valeurs du coefficient de Seebeck et de la conductivité électrique, ainsi que la valeur élevée de la conductivité thermique.

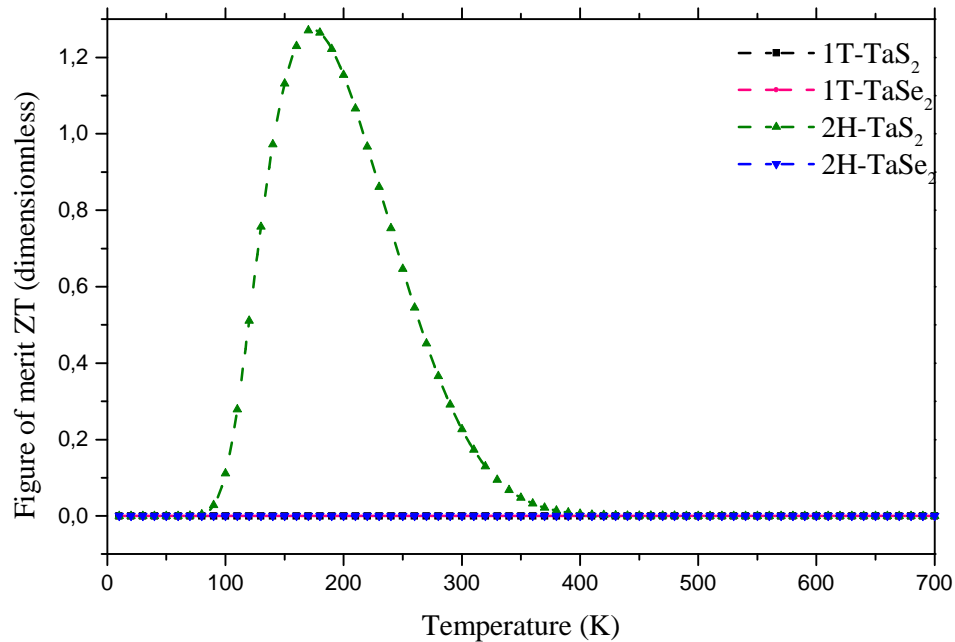


Figure VI. 10 : Evolution de la figure de mérite des TaX_2 en fonction de la température.

Afin d'utiliser les TaX_2 dans des applications thermoélectriques actuelles, il est nécessaire d'optimiser les propriétés de transport électriques de ces matériaux. D'un autre côté, nous pouvons améliorer la valeur de ZT par dopage ou en augmentant le nombre de porteurs de charges. Lorsque la concentration en porteurs de charges augmente, le coefficient de Seebeck devrait un peu diminuer pour augmenter la conductivité électrique ; ainsi un maximum de puissance ($S^2\sigma$) est attendu pour une certaine concentration en porteurs de charges (10^{19} porteurs/ cm^3 pour les semi-conducteurs à large bande) [51].

VI. 3. Conclusion :

Les dichalcogénures de métaux de transition sont des matériaux bidimensionnels présentant des états d'ondes de densité de charge (CDW) et, pour certains, un état supraconducteur. Le composé 1T-TaS₂ est de plus un isolant de Mott à basse température ce qui, par couplage à la CDW, donne naissance à une phase incommensurable complexe, prototype d'un réseau de discommensurations. La découverte récente de la supraconductivité

sous pression dans ce composé [52], ainsi que sa probable coexistence avec cette phase complexe nous ont incitées à élargir notre étude sur les TaX₂ cristallisant dans les deux phases 1T et 2H par modélisation ab initio. Notre but était alors de constater des ressemblances phénoménologiques, ou découvrir dans le cas échéant, de nouveaux comportements dus à la forte anisotropie de ces composés. Nous montrons l'existence de nouvelles phases CDW, présentes jusqu'à ~ 80K, dans lesquelles la supraconductivité semble également s'accommoder.

Les calculs de la résistivité à haute et basse température montrent une hystérèse partielle au voisinage de la transition CDW. Ceci est preuve forte de la nature premier ordre de la transition. L'existence de cette phase peut être le résultat d'une transition métal-isolant, appelée transition de Peierls engendrée par des interactions électrons-phonons.

Un comportement singulier est observé dans le 2H-TaS₂ pour lequel la résistivité présente une nouvelle transition à température inférieure à 400 K, dont l'origine reste une question ouverte. Nous présageons que l'existence de cette phase peut être le résultat d'un mécanisme excitonique ou d'une distorsion de type Jahn- Teller, engendrés par un abaissement de l'énergie des électrons de cœur qui peuvent apporter un déplacement d'atomes et par conséquent entraîner une distorsion drastique de la maille de ce composé.

VI. 4. Références :

- [1] Takashi Ishiguro, Hiroshi Sato, Phys. Rev. B 44 (1991) 2046.
- [2] F. Clerc, M. Bovet, H. Berger, L. Despont, C. Koitzsch, M.G. Garnier, P. Aebi, Physica B: Condens. Matter 351 (2004) 245.
- [3] Hiroshi Masashi Arita, Kenya Negishi, Faqiang Shimada, Akihiro Xu, Yukiharu Ino, Kentaro Takeda, Akio Yamazaki, Shan Kimura, Saiko Qiao, Minoru Negishi, Hirofumi Sasaki, Namatame, Masaki Taniguchi, Physica B: Condens. Matter 351 (2004) 265.
- [4] Ali Hussain Reshak, S. Auluck, Physica B: Condens. Matter 358 (2005) 158.
- [5] Inger Ju-Jin Kim, Ekvall, Hakon Olin, Phys. Rev. B 54 (1996) 2244.
- [6] M. Boehme, L. Kipp, M. Skibowski, Solid State Commun. 112 (1999) 101.
- [7] G. Benedek, G. Brusdeylins, F. Hormann, P. Ruggerone, J.P. Toennies, Surf. Sci. 304 (1994) 185.
- [8] R. John Bosco Balaguru, S. Alfred Cecil Raj, N. Lawrence, Phys. Status Solidi (b) 223 (2001) 779.
- [9] R. John Bosco Balaguru, S. Alfred Cecil Raj N. Lawrence, Int. J. Mod. Phys. B 16 (2002) 4111.
- [10] R.E. Peierls, in: *Quantum Theory of Solids*, Oxford Press (1955) 108.
- [11] H. Frohlich, Proc. R. Soc. A 223 (1963) 296.
- [12] M. J. McLennan et Al, PRB 43 (1991) 17.
- [13] J. Rammer, *Quantum field theory of non equilibrium states*, Cambridge University Press (2007).
- [14] S. Datta, H. Ahmad, M. Pepper and A. Broers, *Electronic Transport in Mesoscopic systems*, Cambridge University Press (1997).
- [15] Y.V. Nazarov and Y.M. Blanter, *Quantum transport introduction to nanoscience*, Cambridge University Press (2009).
- [16] P. M. Haney et Al, PRB 75 (2007) 174428.
- [17] N. Charpentier et J. Cl'eroquin, PRB 78 (2008) 100202(R).
- [18] H. Bruus and K. Lensberg, *Many body quantum theory in condensed matter physics An introduction*, Oxford Graduate Texts (2007).

- [19] N. Pottier, *physique statistique hors équilibre Processus irréversibles linéaires, Savoirs actuels*, EDP sciences/CNRS Editions (2007).
- [20] A. Vedyayev et Al, J. Mag and Mag Mat 172 (1997).
- [21] A. Vedyayev et Al, J. Mag and Mag. Mat 184 (1998) 145-154.
- [22] G. Bergmann, PRL 94, (2005) 106801.
- [23] E. Akkermans et G. Montambaux, *Physique mésoscopique des électrons et des photons, Savoir actuels*, EDP sciences/CNRS Editions (2004).
- [24] R. Landauer, IBM J. Res. Dev. 1 (1957) 223.
- [25] D. S. Fisher ; P. A. Lee, PRB 23 No 12 (1981) 6851-6854.
- [26] J.M. Rax, *Physique des plasmas*, Sciences sup. Dunod Paris (2005).
- [27] D. Vasileska et Al, Journal of Computational and Theoretical Nanoscience 1.5 (2008) 132.
- [28] J. P. McKelvey and J. C. Balogh, PR 137, No 5A (1965).
- [29] Kausar Banoo, *Direct Solution of The Boltzmann transport equation in nanoscale Si devices*. 136 p, Faculty of Purdue University (2000).
- [30] T. Valet and A. Fert, PRB 48, No 10 (1993) 7099-7113.
- [31] J. Coirier, *Mécanique des milieux continus*, Dunod Paris (2001).
- [32] L. Landau et E. Lifchitz, *Mécanique des fluides (tome 6)*, Editions Mir Moscou (1971).
- [33] J.M. Ziman, *Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids* (Oxford University Press, USA, 2001).
- [34] R.H. Craven, S.F. Meyer, Phys. Rev. B, 16 (1977) 4583.
- [35] C.S. Yadav, A.K. Rastogi, Solide State Communications 150 (2010) 648-651.
- [36] A.H. Thompson, R.F. Gamble and F.R. Koehler Jr, Phys. Rev. B5 (1972) 2811.
- [37] B. Dreyfus and R. Maynard, J. of Phys. 28 (1967) 955.
- [38] M. Bremholm, Y.S. Hor, R.J. Cava, Solid State Sciences 13 (2011) 38-41.
- [39] John Bosco Balaguru Rayppan, S. Alfred, Cecil Raj, N. Lawrence, Physica B 405 (2010) 3172-3175.
- [40] R John Bosco Balaguru, S. Alfred, Cecil Raj, N. Lawrence, Int. J. Mod. Phys. B 16 (2002) 4111.

- [41] R.H. Friend, A.R. Beal, A.D. Yoffe, *Phil. Mag.* 35 (1977) 1269.
- [42] J.P. Tidman, O. Singh, A.E. Curzon, R.H. Friend, *Phil. Mag.* 30 (1974) 1191.
- [43] Souheyr Meziane, Houda Feraoun, Tarik Ouahrani, Claude Esling, *Journal of Alloys and Compounds* 581 (2013) 731–740.
- [44] E. Doni and R. Girlanda, *Electronic Structure and Electronic Transitions in Layered Materials*, ed. V. Grasso, 1986 (Dordrecht).
- [45] O. Seifarth, S. Gliemann, M. Skibowski, L. Kipp, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 137-140 (2004) 675-679.
- [46] W. L. McMillan, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 1187–1196.
- [47] B. Sipos et al., *Nature Materials* 7.12 (2008) 960–965.
- [48] R.M. Fleming, R.V. Colman, *Phys. Rev. Lett.* 34 (1975) 1502.
- [49] X.D. Zhu, Y.P. Sun, X.B. Zhu, X. Luo, B.S. Wang, G.Li, Z.R. Yang, W.H. Song, J.M. Dai, *J. Cryst. Growth* 311 (2008) 218.
- [50] C. Haas, *Journal of Solid State Chemistry* 57 (1985) 82-96.
- [51] Paz Vaqueiro, Gerard G Sobany, Fabien Guinet, Patricia Leyva-Bailen, *Solid State Sciences* 11 (2009) 1077-1082.
- [52] D.E. Monton, J.D. Axe, F.J. Disalvo, *Phys. Rev. B* 16 (1977) 801.

Conclusion générale et perspectives

La demande toujours plus grande en systèmes de stockage électrochimique stimule la recherche et le développement d'accumulateurs capables de contenir toujours plus d'énergie. Dans ce contexte, plusieurs instituts de recherches et entreprises investissent massivement dans le développement des accumulateurs du futur, appelés à intervenir dans de nombreux domaines, tels que : la sécurité, l'aérospatiale, la médecine, les véhicules électriques ou encore l'équipement militaire.

Malgré les progrès spectaculaires réalisés, l'utilisation des batteries à bord d'un véhicule tout électrique par exemple, reste une problématique tant à cause du prix et du temps de charge des batteries que de leur économie modeste. Le véhicule « tout électrique » ne pourra donc réellement concurrencer les véhicules thermiques que lorsque la technologie Li-ion sera parvenue à maturité pour des applications à puissance, avec limitation des coûts et amélioration de la sécurité ; ou lorsqu'une technologie alternative, comme des batteries Na-ion ou les piles à combustibles pourra se substituer aux systèmes classiques d'accumulateurs. Au cours de ce chapitre, les différentes technologies de fabrication de générateurs électriques sont décrites, nous nous intéressons particulièrement au matériau actif contenu dans l'électrode négative de la batterie au lithium/sodium.

L'objectif principal de ce travail a concerné le développement et l'application des méthodes ab-initio pour modéliser des matériaux thermoélectriques ayant des applications prometteuses. La plupart des résultats sont comparés directement aux mesures expérimentales. Un certain nombre d'investigations théoriques ont été stimulées par des travaux expérimentaux publiés ou en cours de préparation. L'optimisation et la prédiction des structures géométriques et électroniques ont été effectuées avec deux codes : le code Wien2k pour le calcul des propriétés des dichalcogénures de métaux de transition MX_2 purs, et le code VASP pour calculer les propriétés des matériaux d'intercalation A_xMX_2 . Les propriétés de transport quand à elles, ont été déterminées par le logiciel BoltzTrap, dont les détails d'utilisation sont résumés dans l'annexe 2. La combinaison de ces approches fournit une description cohérente des propriétés thermoélectriques, à condition que la constante du temps soit relaxée selon un choix d'expressions adaptées.

Dans cette étude, les mécanismes de base et les quantités thermoélectriques ont été examinés. Les fondements théoriques et méthodologiques de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été présentés. La structure électronique est construite grâce aux valeurs propres données par les équations de Kohn et Sham qui sont implémentées dans le

code VASP. L'analyse topologique par la méthode appelée «*Atoms in Molecules (AIM)*» a été employée pour l'identification de la nature des liaisons chimiques des composés lamellaires.

Une partie est ensuite consacrée à la compréhension des rôles d'ordre structural et la structure électronique dans l'optimisation des propriétés thermoélectriques. L'analyse des liaisons chimiques indique l'existence d'une mixture de liaisons covalentes-ioniques-métalliques. Le métal alcalin inséré contribue à l'apparition de lacunes dans la densité d'états électroniques au niveau de Fermi. Par conséquent, l'ouverture d'un pseudo-gap est observée due à une hybridation entre les états d du métal de transition et les états p du métal alcalin. Cette hybridation est responsable du caractère covalent dans les composés d'intercalation.

Le calcul des coefficients de transport des $\text{LiTaX}_2/\text{NaTaX}_2$ révèle des valeurs de coefficients de Seebeck et conductivités électriques peu élevées. Tandis que les conductivités thermiques augmentent avec la température. Un contrôle de la concentration des porteurs de charges est à cet effet souhaité. Les meilleurs pouvoirs thermoélectriques seront obtenus dans des matériaux de faible concentration en porteurs, tandis que les meilleures conductivités électriques le seront dans des matériaux à forte concentration de porteurs. Par compromis, les meilleurs matériaux thermoélectriques appartiendront donc à la classe des semi-conducteurs. Nous avons obtenu des figures de mérites optimales égales à 1.27 à 175 K, et 1.1 à 700 K pour le 2H-TaS_2 et 2H-LiTaS_2 , respectivement. Un autre matériau intrigant est le 1T-NaTaSe_2 qui présente une valeur de $ZT = 0.1$, plus basse que celle du 2H-LiTaS_2 mais qui pourrait être améliorée en abaissant sa conductivité thermique. Une solution est alors proposée, celle d'un co-dopage avec lithium et sodium en veillant à contrôler leurs concentrations.

En dernière partie, nous nous sommes intéressés aux propriétés thermoélectriques des TaX_2 à basse température. Des transitions métal-isolant suite à l'apparition des phases d'ondes de densité de charge CDW, et des phases supraconductrices ont été rencontrées.

Dans la grande catégorie des transitions de phases métal-isolant, la transition de Mott est toujours largement étudiée. Les composés MX_2 à CDW constituent une autre catégorie de matériaux subissant une transition métal-isolant. Une phase isolante de Mott apparaît superposée à un état CDW commensurable dans le 1T-TaS_2 et 1T-TaSe_2 . Une coexistence de phases CDW et supraconductivité est soupçonnée dans ces matériaux à basses températures. La physique de cette transition comporte toujours des zones d'ombre, et la

poursuite des études sur ce sujet pourrait permettre de comprendre également des éléments de la physique des supraconducteurs.

En conclusion, un travail théorique important reste à faire pour comprendre les mécanismes redox liés à l'insertion des métaux alcalins A^+ dans les matrices covalentes utilisées comme matériaux d'électrode. Une des raisons majeures de cette lacune réside dans la difficulté de traiter des systèmes périodiques complexes dans lesquels coexistent des liaisons de natures très différentes. Les traitements quantitatif et qualitatif des effets de polarisation induits par les petits cations métalliques sur la structure électronique du matériau hôte constituent également un défi difficile à relever par les méthodes de physique quantique. Enfin, nous pouvons citer les effets cinétiques prépondérants dans ce type de processus dans un état hors équilibre, en l'occurrence les transitions CDW et supraconductrice.

Actuellement, il existe deux grandes questions auxquelles de nombreuses études sur les dichalcogénures essayent d'apporter des éléments de réponse. La première porte sur le mécanisme à l'origine de la CDW. Au-delà de la théorie originelle de Peierls, plusieurs théories ont été proposées : *nesting* caché, couplage fort, condensation d'excitons ... Les grandes variations des résultats expérimentaux concordent au moins pour dire que le mécanisme de la CDW n'est sans doute pas unique dans toute la famille des dichalcogénures MX_2 .

La seconde question porte sur l'origine de la présence d'un dôme supraconducteur à proximité d'une instabilité électronique. Contrairement aux autres familles de supraconducteurs où se trouve ce type de diagrammes de phase générique, il n'y pas de magnétisme dans la famille des MX_2 . Ceci devrait à priori simplifier le problème et aider à la compréhension dans les autres familles de composés.

Les deux questions sont peut être liées. Cela fait des MX_2 un ensemble potentiel de systèmes modèles, d'une part pour les propriétés thermoélectriques mais aussi pour les mécanismes de la CDW et la supraconductivité.

Résumé :

La thermoélectricité est un nouveau domaine de recherche pouvant fournir une énergie alternative propre, pour réduire la dépendance en énergies fossiles traditionnelles. D'un point de vue technologique, le challenge se résume à choisir des matériaux de puissance qui stockent une quantité d'énergie électrique optimale. Les dichalcogénures de métaux de transition MX_2 dans lesquels des métaux alcalins de lithium/sodium sont intercalés, s'avèrent être des candidats potentiels pour cette application. L'analyse de leurs structures topologiques témoigne de la grande variété de leurs liaisons chimiques, et par conséquent de l'ordre structural anisotrope. La combinaison entre les propriétés structurales, électroniques et de transport déterminées par calculs ab-initio révèle que 2H-LiTaS_2 est le matériau le plus favorable pour la fabrication de batteries Li-ion. Enfin, une coexistence d'ondes de densité de charges CDW et supraconductivité a été constatée dans les TaX_2 purs à basse température. Nos résultats ont été confrontés à ceux obtenus dans l'expérience, une bonne concordance a été trouvée.

Mots clés : Thermoélectricité ; Dichalcogénures de métaux de transition MX_2 ; 2H-LiTaS_2 ; batteries Li-ion ; CDW.

Abstract :

Thermoelectricity is a new field of research which can provide a clean alternative energy, to reduce the dependence in traditional fossil energies. From a technological point of view, the challenge is summarized to choose power materials which store optimal quantity of electrical energy. The transition metal dichalcogenides MX_2 intercalated by lithium/sodium alkaline metals, prove to be potential candidates for this application. The analysis of their topological structures testifies to the large variety of their chemical bonds, and consequently to the anisotropic structural order. The combination between the structural, electronic and transport properties determined by ab-initio calculations, reveals that 2H-LiTaS_2 is the most favorable material for manufacturing of Li-ion secondary batteries. Lastly, a coexistence of charge density waves CDW and supraconductivity were noted in pure TaX_2 at low temperature. Our results were confronted with those obtained in the experiment, a good agreement was found.

Keywords: Thermoelectricity ; Transition metal dichalcogenides MX_2 ; 2H-LiTaS_2 ; Li-ion secondary batteries ; CDW.

Annexe 1

L'élaboration des concepts d'analyse topologique développés par Bader [1] et par Silvi et Savin [2] repose essentiellement sur la recherche d'un moyen de caractériser d'une façon rigoureuse les liaisons ou les paires électroniques non liantes dans les molécules et les solides.

L'introduction de la notion de liaison chimique a pour origine les travaux de Lewis [3]. La théorie de la valence de Lewis est basée sur le postulat que la paire d'électrons constitue l'acteur principal de la liaison chimique. Le principe d'exclusion de Pauli a permis, une dizaine d'années plus tard, de rationaliser l'existence d'un appariement des électrons au sein d'une liaison. L'avènement de la mécanique quantique en 1927 a ensuite fourni des preuves formelles de l'existence des liaisons sur la base des approches de type orbitales moléculaires (OM) ou de type « *Valence Bond* » (VB). Ces approches ont par la suite été modifiées de façon à élaborer une théorie prédictive en matière de réactivité, i.e. règles de Woodward-Haffmann et théorie des Orbitales Frontières. Cependant, ces diverses procédures étaient dépendante de la méthode de calcul utilisée dans la mesure où elles étaient basées sur les différentes approximations réalisées pour calculer la fonction d'onde approchée, par exemple en développant les orbitales moléculaires sur une base d'orbitales atomiques. Une approche plus rigoureuse consistait de ce fait à rechercher cette information directement sur la base de la distribution de la densité électronique dans l'espace, qui doit permettre de rendre compte de manière directe et cartographique des effets de liaison chimique. La théorie des loges de Daudel [4] a constitué l'une des premières tentatives de partition de l'espace en volumes maximisant la probabilité d'y trouver un nombre donné d'électrons. Cependant, cette première approche s'est heurtée à la difficulté de déterminer les frontières de ces volumes. Bader [1] a par la suite proposé une procédure de partition de l'espace relativement satisfaisant, basée sur le gradient de la densité électronique $\nabla\rho(\vec{r})$. Dans cette méthodologie appelée « *Atoms in molecules* » (AIM), l'identification des régions de l'espace caractérisées par un gradient de la densité électroniques nul ($\nabla\rho(\vec{r}) = 0$) permet la construction des surfaces appelées « surfaces de flux nul » qui partagent l'espace en bassins atomiques. Au sein de ce formalisme, le laplacien de la densité électronique $\nabla^2\rho(\vec{r})$, traduisant l'accumulation ou la déplétion de densité de charge locale, est par ailleurs utilisé pour extraire des informations importantes concernant la liaison chimique et la réactivité atomique. Silvi et Savin [2] ont ensuite défini une fonction dérivant de la fonction de localisation électronique proposée par Becke et Edgecombe [5]. Cette fonction, baptisée « ELF » (*Electron Localisation Function*), tient compte explicitement de la nature fermionique des électrons et

mesure l'influence de la répulsion de Pauli sur le comportement des électrons. Elle permet ainsi de déterminer le degré d'appariement des électrons et de localiser les régions de l'espace qui sont dominées par un comportement de paire électronique.

L'étude de la topologie des champs scalaires construits à partir de la fonction d'onde, tels que la densité électronique $\rho(\vec{r})$ ou la fonction ELF, notée $\eta(\vec{r})$, a ainsi permis d'atteindre l'objectif longtemps recherché d'une caractérisation des phénomènes de liaison chimique au moyen de calculs quantiques indépendants de la méthode utilisée pour déterminer $\rho(\vec{r})$. La notion d'analyse topologique est essentiellement reliée à celle de vecteurs gradients des champs scalaires $\nabla\rho(\vec{r})$ et $\nabla\eta(\vec{r})$. Chaque ligne des vecteurs gradients de ces champs débute ou se termine en un point critique du champ scalaire, i.e. en un point où son gradient est nul. La section suivante fournit un aperçu des potentialités offertes par l'approche topologique AIM.

La théorie « *Atoms in Molecules* » :

La densité de charge, $\rho(\vec{r})$, est une quantité physique qui possède une valeur finie en chaque point de l'espace. Il s'agit d'un champ scalaire défini dans l'espace tridimensionnel. Les propriétés topologiques d'un tel champ scalaire sont caractérisées en termes de nombre et de catégorie de ses points critiques. Les points critiques correspondent à des points stationnaires du vecteur gradient du champ associé à la densité de charge, i.e. $\nabla\rho_c(\vec{r}) = 0$. Un point critique est caractérisé par deux grandeurs : son rang w , et sa signature σ , i.e. il est défini par le couple (w, σ) .

Le rang d'un point critique est égal au nombre de valeurs propres non nulles de la matrice Hessienne de $\rho_c(\vec{r})$ $\nabla^2\rho_c(\vec{r})$, i.e. au nombre de courbures non nulles $\rho(\vec{r})$ au point critique.

La signature correspond à la somme algébriques des signes des valeurs propres, i.e. des signes des courbures de $\rho(\vec{r})$ au point critique.

Les trois valeurs propres principales de la matrice Hessienne de $\rho_c(\vec{r})$, $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ caractérisent les courbures le long des trois directions orthogonales mutuelles au niveau du point critique.

A quelques très rares exceptions près, les points critiques des distributions de charge des molécules ou solides ayant des configurations nucléaires géométriques stables sur le plan énergétique ou étant proches de ces configurations stables sont tous de rang trois.

Dans l'espace tridimensionnel, quatre catégories de point critiques de rang trois non dégénérés peuvent exister :

- i) $(w, \sigma) = (3, -3)$: toutes les courbures sont négatives et $\rho(\vec{r})$ est un maximum local en $\vec{r}_c \rightarrow$ le point critique correspond à un maximum local de $\rho(\vec{r})$ au point \vec{r}_c ;
- ii) $(w, \sigma) = (3, +3)$: toutes les courbures sont positives et $\rho(\vec{r})$ est un minimum local en $\vec{r}_c \rightarrow$ le point critique correspond à un minimum local de $\rho(\vec{r})$ au point \vec{r}_c ;
- iii) $(w, \sigma) = (3, -1)$: deux courbures sont négatives et $\rho(\vec{r})$ est un maximum local en \vec{r}_c dans le plan défini par les axes correspondant à ces deux courbures ; $\rho(\vec{r})$ est un minimum en \vec{r}_c le long du troisième axe qui est perpendiculaire à ce plan \rightarrow le point critique correspond à une première catégorie de point selle de $\rho(\vec{r})$ au point \vec{r}_c ;
- iv) $(w, \sigma) = (3, +1)$: deux courbures sont positives et $\rho(\vec{r})$ est un minimum local en \vec{r}_c dans le plan défini par les axes correspondant à ces deux courbures ; $\rho(\vec{r})$ est un maximum en \vec{r}_c le long du troisième axe qui est perpendiculaire à ce plan \rightarrow le point critique correspond à une deuxième catégorie de points selle de $\rho(\vec{r})$ au point \vec{r}_c .

Du point de vue topologique, un point critique $(3, -3)$, qui correspond à un maximum local, est un attracteur tridimensionnel du champ et le lieu géométrique de tous les points dont les lignes de gradient du champ se terminent en ce site définit le bassin d'attraction du point critique. Les attracteurs tridimensionnels de la densité électronique sont usuellement situés sur des positions nucléaires et leurs bassins sont ainsi fréquemment appelés bassins atomiques, notés Ω^{ρ} (figure 1a). Les noyaux agissent en effet comme des attracteurs ponctuels de la densité électronique. Cela signifie que les électrons sont distribués à travers l'espace en conséquence du champ attractif exercé par les noyaux. Cependant, il se peut qu'exceptionnellement, des attracteurs $(3, -3)$ non associés à un noyau existent [1, 6]. Ils sont appelés maxima non nucléaires. Dans le cas le plus général d'attracteurs correspondant à des positions nucléaires, deux bassins atomiques voisins, Ω_a^{ρ} et Ω_b^{ρ} , sont nécessairement séparés par une surface interatomique, S_{ab}^{ρ} , caractérisée par un flux local nul du vecteur gradient de la densité. Ces surfaces sont ainsi dites « surfaces de flux nul » et sont définies par l'équation : $\nabla \rho(\vec{r}_s) \cdot \vec{n}_{ab}^{\rho}(\vec{r}_s) = 0 \forall r \in S_{ab}^{\rho}(\vec{r}_s)$ dans laquelle $\vec{n}_{ab}^{\rho}(\vec{r}_s)$ représente un vecteur unitaire normal à la surface en \vec{r}_s .

Chaque autre point critique du champ est situé sur ces surfaces interatomiques et chaque fois que deux bassins atomiques partagent une portion de séparatrice, un point de selle critique $(3, -1)$ apparaît dans cette surface séparatrice signalant la présence d'une liaison chimique entre les deux bassins. Ces points sont par conséquent appelés points critiques de

liaison. Deux lignes de gradient et de champ uniques débutent en ces points et se terminent sur les deux noyaux liés. L'union de ces deux lignes est appelée chemin de liaison.

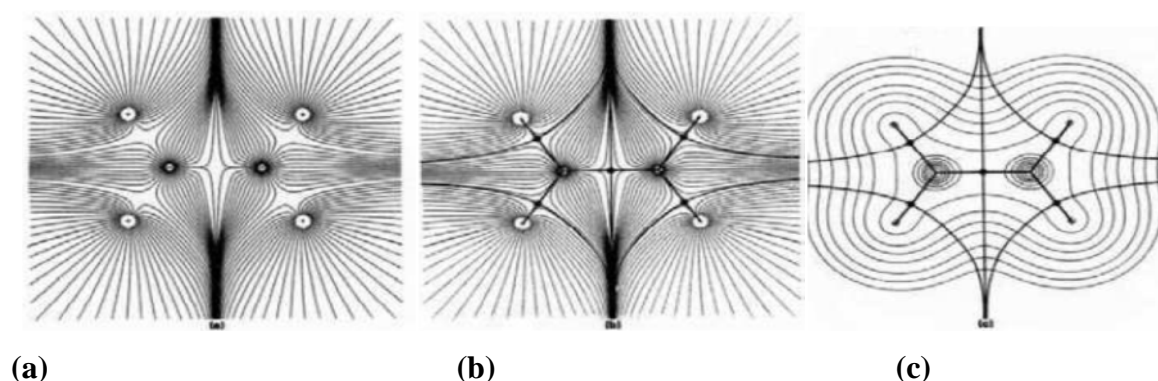


Figure 1. Cartes du vecteur gradient de la densité électronique dans le plan comportant les noyaux de la molécule d'éthylène.

Chaque ligne représente une trajectoire de $\nabla\rho(\vec{r})$:

- (a) seules les trajectoires se terminant au niveau des noyaux (représentés par des cercles blancs) sont représentées. Les jeux de trajectoires qui se terminent en un noyau donné définissent le bassin ou l'attracteur de la densité électronique.
- (b) les trajectoires se terminant et débutant sur les points critiques de liaison ont été ajoutées aux trajectoires visualisées sur la figure (a). Les points critiques de liaison sont représentés par un cercle noir. Les chemins de liaison qui correspondent aux chemins de gradient débutant sur les points critiques de liaison sont représentés par des lignes larges.
- (c) Schéma représentant une superposition d'une carte de contour de la densité électronique et des trajectoires associées aux points critiques de liaison. Ces trajectoires définissent les enveloppes atomiques d'après Bader [1].

Ainsi, les différentes catégories de points critiques peuvent être couramment qualifiées de points critiques de noyaux, de liaisons, de cycles et de cages dans les systèmes à plusieurs noyaux et plusieurs électrons.

(3, -3) : point critique du noyau (i.e. position nucléaire).

(3, -1) : point critique de liaison.

(3, +1) : point critique de cycle.

(3, +3) : point critique de cage.

En dehors des points critiques qui existent dans toute catégorie de molécules ou de solides (i.e. points critiques de noyaux et de liaisons), les points critiques de cycles et de cages sont explicitement liés aux aspects géométriques des molécules ou solides considérés. Les points critiques de cycle sont présents notamment lorsqu'une molécule se présente sous la forme d'un cycle étant donné qu'il a été démontré qu'un « cercle » de liaisons génère un point critique « de cercle » situé entre les noyaux formant « le cercle ». Les points critiques de cage n'existent que lorsqu'au moins deux cycles non-coplanaires sont présents : ces cycles forment une cavité dans laquelle se situe un point critique « de cage ».

Toutes ces catégories de points critiques sont présentes dans les molécules et les cristaux, leurs positions étant restreintes par le groupe d'espace et leur catégorie et leur nombre remplissant la relation de Poincare- Hopf- Morse [1] :

$n-b+r-c=1$ relation de Poincare- Hopf valable pour le cas des molécules.

$n-b+r-c=0$ relation de Morse correspondant au cas des réseaux cristallins, avec: $n \geq 1$, $b \geq 3$, $r \geq 3$ et $c \geq 1$.

Dans laquelle n , b , r et c représentent respectivement le nombre de points critiques de noyaux, de liaisons, de cycles et de cages.

Un aspect important de la théorie topologique concerne la distribution spatiale du Laplacien de la densité électronique $\nabla^2\rho(\vec{r})$, caractérisant la concentration et la déplétion d'électrons en chaque point d'un système. Le laplacien correspond à la trace de la matrice Hessienne de $\rho(\vec{r})$ diagonalisée, i.e. $\nabla^2\rho(\vec{r}) = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3$. Le signe du Laplacien est particulièrement intéressant sur le plan du concept de la liaison chimique : il dépend de la relation entre les principales courbures de la densité électronique en \vec{r} et de ce fait reflète la nature des interactions atomiques. Les valeurs propres négatives, λ_1 et λ_2 au niveau du point critique de liaison correspondent aux directions normales aux chemins de liaison et mesurent le degré de contraction de la densité électronique vers ce point tandis que la valeur propre λ_3 reliée à une direction parallèle au chemin de liaison, est positive et mesure le degré de contraction de la densité électronique vers chacun des noyaux liés.

Dans le domaine de l'étude du signe du Laplacien de la densité électronique, la discussion topologique utilise toujours la quantité $-\nabla^2\rho(\vec{r})$. Les régions caractérisées par une accumulation de densité de charge, pour lesquelles $\nabla^2\rho(\vec{r}) < 0$, correspondent ainsi à des maxima locaux de $-\nabla^2\rho(\vec{r})$. À l'inverse, les régions pour lesquelles $\nabla^2\rho(\vec{r}) > 0$ reflètent des minima locaux de $-\nabla^2\rho(\vec{r})$. La délimitation de ces différents domaines fournit une cartographie de la structure de couche. Une sphère uniforme de concentration de charge

présente dans la couche de valence d'un atome libre est distordue par la liaison chimique pour former des maxima et des minima locaux. Plusieurs études réalisées sur différentes molécules ont démontré que le nombre et le positionnement relatif des maxima locaux de $-\nabla^2\rho(\vec{r})$ dans la couche de valence est en accord avec les domaines de localisation électronique décrits dans la théorie VSEPR (*Valence Shell Electron Pair Repulsion*) [7].

En outre, la valeur du Laplacien aux points critiques de liaison fournit une information précise sur la nature de la liaison chimique : une valeur positive et une faible densité de charge sont caractéristiques d'une interaction à couche fermée (liaison ionique ou liaison hydrogène ou interaction de Van der Waals) tandis qu'une valeur faible ou négative de $\nabla^2\rho(\vec{r})$ et une densité de charge relativement importante sont indicatrices d'une liaison covalente [8]. Dans une liaison métallique, $\nabla^2\rho(\vec{r})$ possède une valeur positive, comme dans le cas d'une liaison ionique, mais en revanche toutes les composantes de courbures au niveau du point critique de liaison présentent une amplitude relativement faible.

Par ailleurs, le Laplacien de la densité électronique, $\nabla^2\rho(\vec{r})$, peut être utilisé pour évaluer la réactivité atomique en termes d'acido-basicité selon la théorie de Lewis. Une concentration de charge ($\nabla^2\rho(\vec{r}) < 0$) non liée est une base de Lewis, constituant un centre nucléophile, tandis qu'un point critique de cycle, dans la mesure où il définit le site le moins concentré en charge, est un acide de Lewis, correspondant à un centre électrophile.

D'autre part, le rapport entre les courbures parallèle et perpendiculaire au chemin de liaison en un point critique de liaison, λ_1/λ_2 , constitue une mesure de la directivité de la liaison. Un rapport proche de zéro indique une forte directivité de la liaison.

Par ailleurs, les surfaces séparatrices, représentant les zones de frontière entre les différents atomes constituant une molécule ou un solide, permettent de partager l'espace physique en régions de non recouvrement qui correspondent aux bassins attracteurs. Dans la mesure où ces zones de non recouvrement comportent en général un seul atome, l'existence de telles surfaces conduit à la délimitation des surfaces atomiques qui sont définies par la limite de chaque bassin atomique. La délimitation des surfaces atomiques apportées par cette théorie permet de donner accès à la charge atomique à partir de l'intégration de la densité de charge sur l'ensemble du volume correspondant au bassin atomique.

Références :

- [1] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford (1990).
- [2] B. Silvi, A. Savin, *Nature* 371 (1994) 683.
- [3] G. N. Lewis, *Valence and the structure of Atoms in Molecules*, Dover, New York (1966).
- [4] R. Daudel, *Quantum Theory of the Chemical Bond*, Reidel, Dordrecht (1974).
- [5] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J.Chem.Phys.*92 (1991) 5397.
- [6] R.F.W. Bader, T.T. Nguyen-Dang, Y.Tal, *Rep. Prog. Phys.* 44 (1982) 893.
- [7] R.J. Gillespie, I. Hargittai, *The VSEPR Model of Molecular Geometry*, Allyn and Bacon, Boston, MA (1991).
- [8] R. Bader, H. Essen, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 1943.

Annexe 2

Chapter 1

BoltzTraP

This package contains the program **BoltzmannTransportProperties** (**BoltzTraP**) for calculating the semi-classic transport coefficients. It can be obtained from www.icams.de/boltztrap. The program has documented in Comp. Phys. Commun.[1] If you publish results obtained using the program this paper should be cited.

The program was originally interfaced to the WIEN2k code, but can easily be interfaced to other bandstructure codes. Marcos Alves and Matthieu Verstraete have provided the the generic file format, which is documented at the end of this file. Siesta and ab-init output bandstructures directly in this format. The util directory provides two interfaces which will convert VASP (contributed by Ingo Opahle and Lasse Bjerg) and Quantum Espresso (contributed by Georgy Samsonidze, Bosch Research) outputs to BoltzTrap.

1.1 Getting started

1.1.1 Unpacking

Run the command `bunzip2 BoltzTraP.tar.bz2; tar xvf BoltzTrap.tar`

This will unpack several directories

<code>src</code>	The source code
<code>test</code>	Example files, Al, Bi2Te3 and CoSb3
<code>doc</code>	This file
<code>util</code>	A perl script to gather WIEN energy files

1.1.2 Compiling

The distribution includes a makefile for the intel fortran compiler and the mkl libraries. Once you have successfully compiled the program you should have an executable named BoltzTrap. Furthermore the script `x_trans` can be found in the directory.

1.1.3 Running test examples

The distribution includes two examples: CoSb3 and Bi2Te3. Both examples are also described in the BoltzTraP paper[1] To run the examples you must change to one of these two directories

CoSb₃

Once you are in the CoSb3 directory you can run BoltzTrap by the following command (Remember the capital letters)

```
"path to BoltzTrap"/x_trans BoltzTraP
```

The `x_trans` script will make a file called `BoltzTrap.def` and executes BoltzTrap. The `BoltzTrap.def` file names the input and output files (described below)

Bi₂Te₃

The Bi2Te3 example includes spin-orbit coupling in the Hamiltonian. Therefore the example should be run by the following command:

```
"path to BoltzTrap"/x_trans BoltzTraP -so
```

Notice the `-so` option. This will tell the program to read the eigenvalues from the file `case.energyso` (see `Boltztrap.def`) and the program will then automatically know that each state contains only one electron.

1.2 Using the program

1.2.1 Input files

To run the program you must have a file describing the parameters for BoltzTraP named case.intrans (where case is the name of the directory). Furthermore you need a file with the band-structure and the crystal structure, case.energy(so) and case.struct, where case is the name of the directory. Presently case.energy(so) and case.struct have to be in the format of the WIEN2k code.

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

Table 1.1: Input file for CoSb₃. The Equations refer to the paper[1].

1.2.2 Output files. BOLTZ option

The traces of the conductivity tensors are written as a function of ϵ and T in the file called case.trace. You must write your own program/script to extract the information you need. The last columns were added after the paper was accepted and are the electronic specific heat c

$$c(T; \epsilon) = \int n(\epsilon)(\epsilon - \mu) \left[\frac{\partial f_{\mu}(T; \epsilon)}{\partial T} \right] d\epsilon \quad (1.1)$$

column	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
quantity		T	N	$n(\)$	S	$=$	R_H	0	c	
unit	Ry	K	e/uc	e/uc	V/K	1/(Ω m s)	m ³ /C	W/(m K s)	J/(mol K)	m ³ /mol

Table 1.2: Output in case.trace

and the Pauli magnetic susceptibility

$$\chi(T; \) = \frac{2}{B} \int n(\ ") \left[-\frac{\partial f_{\mu}(T; \)}{\partial \ " } \right] d\ " \quad (1.2)$$

The program outputs the individual components of the conductivity tensors (files case.condtens and case.halltens). The first three columns are like in the case.trace file.

In case.condtens next nine columns are the $=$ components (3x3 tensor). These are followed by the nine Seebeck components and finally the nine 0 components.

In case.halltens 27 columns follow (The Hall tensor is 3x3x3 tensor)

The coordinate-system used is defined so that the x axis is parallel to the crystallographic a-axis (of the conventional cell). The y-axis lies in the crystallographic ab plane and is orthogonal to the x-axis and the z-axis is orthogonal to the x and y axes. If you want a different coordinate system you must work out the appropriate transformation yourself (a good reference is "J.F. Nye, Physical Properties of Crystals"). The axes setup is done in the subroutine latgen2.f.

1.3 Frequently Asked Question

How many k-points should I use for a transport calculation.

This of-course depends on your system, but generally “a lot”. A rule of thumb is that your convergence tests should *start* at $16 \times 10^6 = V_{puc}$, where V_{puc} is the volume of the primitive unit cell. Please note that you do not need to redo the full scf cycle with the dense k-mesh

I have calculated my energy files in parallel how do I include them in BoltzTraP

The utility

```
gather_energy.pl <case>
```

will stick your case.energy(so)* into one case.energy(so) file that can be fed into BoltzTrap

How can I calculate the conductivity.

One can only calculate the conductivity if one knows τ . The distribution includes a calculation for Al for which Ashcroft and Mermin[3] list $\tau = 2.45 \text{ \AA} = 2.45 \times 10^{-8} \text{ \AA}$ (page 8). If you look in Table 1.2 you'll see that BoltzTraP outputs $\tau = .$ At 270 K one obtains $\tau = \approx 3.17 \times 10^{21} (\text{\AA})^{-1}$. Using $\tau = 0.8 \times 10^{-14} \text{ s}$ (page 9) one get for the resistivity $\rho = 1/(3.17 \times 10^{21} \cdot 0.8 \times 10^{-14}) = 3.9 \times 10^{-8} \text{ \AA}$ which is a nice agreement considering the large uncertainty in τ (Ashcroft and Mermin use free electron bands)

1.3.1 File format description for the GENE file format

This is version 1.0 of the specification, which is implemented in BoltzTraP 1.2.0, abinit 6.6, and current siesta release (v x.y.z).

2 files should be input to BT - one for crystal structure and symmetry operations and another for electronic eigenvalues. This document describes the alternative format produced by siesta, abinit, pwsic, and vasp. Both files are read in `generic_band.F90`

STRUCTURE FILE:

Version line, specified as a real number x.y + string, e.g.

1.0 version of the Boltztrap file format

direction cosines (3 lines 3 real numbers)

number of symmetry operations (integer)

for each symmetry operator

symmetry operations. One pr line which will be read as ((iz(j1,j2,j),j2=1,3),j1=1,3)

EIGENVALUE FILE:

Version line, specified as a real number x.y + string, e.g.

1.0 version of the Boltztrap file format

Number of k-points (integer)

For each k-point

k-point (3 real) number of bands (integer)

k-point in reduced coordinates with respect to the primitive cell

For each band

eigen energy in Rydberg (real)

Bibliography

- [1] Madsen, G. K. H.; Singh, D. J. *Comput. Phys. Commun.* **2006**, *175*, 67-71.
- [2] Blöchl, P.; Jepsen, O.; Andersen, O. K. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 16223-16233.
- [3] Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, Orlando, Florida, 1976.

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/authorsrights>



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Alloys and Compounds

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jalcom

Effects of Li and Na intercalation on electronic, bonding and thermoelectric transport properties of MX_2 ($\text{M} = \text{Ta}$; $\text{X} = \text{S}$ or Se) dichalcogenides – Ab initio investigation

Souheyr Meziane^a, Houda Feraoun^a, Tarik Ouahrani^b, Claude Esling^{c,d,*}^aUnité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables – URMER, Université de Tlemcen, Algeria^bLaboratoire de Physique Théorique, Ecole Préparatoire en Sciences et Techniques, B.P. 230, 13000 Tlemcen, Algeria^cLaboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux, LEM3 UMR CNRS 7239, Université de Lorraine UL, Metz 57045, France^dLaboratoire d'Excellence "DAMAS": Design of Metal Alloys for low-mAss Structures, Université de Lorraine – Metz, Ile du Saulcy, 57045 Metz Cedex 01, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 December 2012

Received in revised form 22 June 2013

Accepted 3 July 2013

Available online 2 August 2013

Keywords:

Ab initio calculation

Dichalcogenides

 $\text{Li}(\text{Na})\text{TaX}_2$

Topological analysis

Thermoelectric transport properties

ABSTRACT

Using the pseudo-potential method and semi-classical Boltzmann theory, electronic, chemical bonding and thermoelectric transport properties of sample and Li or Na intercalated $\text{Ta}(\text{S}, \text{Se})_2$ dichalcogenides have been reported. The chemical bonding is studied using the Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM). Then, the Seebeck coefficient, electrical resistivity, electrical conductivity, thermal conductivity and figure of merit have been calculated in the temperature range 100–700 K. It was shown that the thermoelectric transport properties strongly depend on the Alkali metals doping and the two main structures 1T- or 2H- as well as the temperature. 2H- LiTaS_2 have been selected as the best candidate for thermoelectrical applications with $zT = 1.1$.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The layered transition metal dichalcogenides MX_2 ($\text{M} =$ transition metal, $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) have been attractive objects for last two decades which are now regarded as promising thermoelectric materials because of the rich variety of the physical and chemical properties. Tantalum sulfides or selenides are part of the family of layered materials which give rise to a host of interesting properties and facilitate intercalation between the layers. Indeed, the weak interlayer forces of these host lattices offer the possibility of introducing many foreign metal ions, especially A+ alkali metal ions [1] and numerous molecules into the so-called van der Waals gap layers between the adjacent sheets and hence they have been important materials as mother crystals of intercalation compounds [2,3]. The MX_2 dichalcogenides [4,5] can be readily formed between one of the transition metal elements and one of the chalcogene elements. The latter have been extensively reviewed by Wilson and Yoffe [6,7].

Their structure consists of octahedrally coordinated 1T- phase with space group $P\bar{3}m1$ (164), trigonal prismatic 2H-phase with space group $P63mmc$ (194) [8] network of metal atoms layered be-

tween two layers of chalcogene atoms and 3R [9] structures as well as the 4H structure mixed-coordination [6,7,10]. The three-layers X-(S or Se)-X is internally strong and chemically very stable [11], features which are exploited for practical use as cathode material in secondary batteries [12]. Unusual optical and magnetic properties have been widely studied [13,14] in the context of photovoltaic devices [15], photocatalysis [16,17], optoelectronics [18], magneto-optic [19] and low-friction surfaces [20,21]. Chalcogenides also possess low phonon energies that are highly beneficial for enhancing the luminescence efficiency of rare-earth ions for amplifier or laser applications and they exhibit large optical non-linearity used for all-optical fast switching in telecom networks [22]. Only the compounds of the first row of the periodic table tend to be less stable, they are often non-stoichiometric containing excess metal (e.g. TiS_2 and TiSe_2) or their crystals are impossible to grow (e.g. VS_2 and chromium compounds) [23].

Research carried out during the last decade indicates that the transition metal oxides are expected to be the best candidates for manufacturing positive electrodes [24], although many questions remain on materials for negative electrodes. Nowadays, graphite [25] is ranking first in industry of negative electrodes. Indeed, its properties related to the open structure allow for a wide range of doping. Despite still unequalled by any other material, it poses several problems which harm an optimal safety of the Li-ion batteries and their lifespan [26]. The transition metal dichalcogenides MX_2

* Corresponding author at: Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux, LEM3 UMR CNRS 7239, Université de Lorraine UL, Metz 57045, France. Tel.: +33 387315390.

E-mail address: claud.e.sling@univ-lorraine.fr (C. Esling).

prove to be good candidates avoiding these problems. The possibility of intercalation of these materials by alkali metals like lithium [7,27,28] and sodium [27,29,30] has been the subject of intense experimental studies over the last four decades and a few theoretical ones. Generally, doping with alkali metals such as Na or K is considered to be an effective approach to move the chemical potential (Fermi level) deeper into the valence band [31].

Therefore, a systematic investigation on this class of materials is of great practical interest and importance. It is one of our aims in this study to present the results of theoretical investigation of the effect of intercalation by alkali metals A⁺, like lithium or sodium on the structural, electronic, bonding and transport properties under different temperatures for the transition metal dichalcogenides TaX₂ (X = S or Se) materials, based on the pseudo-potential method, Bader's quantum topological theory of atoms in molecules (QTAM) [32,33] and the semi-classical Boltzmann theory, respectively.

The alkali metal coordination can be either octahedral or trigonal prismatic. It depends on three factors: the size and amount of intercalated atoms, and the nature of the T–X bond within the slabs of the host structure [1]. The lattice parameters, the thermoelectric transport properties correlated to derive the electronic structure and relative arrangement of s, p and d states [34], charge transfers and bulk modulus are obtained and compared to the bulk ones in detail. The effect of intercalated alkali metal ions and the prediction of a semiconductor-to-metal transition to optimize the electronic conduction properties was discussed, in particular chalcogenides having a high mass or volume charge density, high electronic conductivity, low cost and a stable behavior in time, essentially for TaS₂ and TaSe₂ sheets crystallizing in 1T and 2H phases.

The organization of the Letter is as follows: the computational method was explained in Section 2; the results for electronic structure, bonding and transport properties are presented and discussed in Section 3; conclusion and perspectives are drawn in Section 4.

2. Methodology

The first-principles calculations were performed using density functional theory (DFT) [35] with a plane wave basis, as implemented in the Vienna ab initio simulation package (VASP) [36,37]. Vanderbilt Ultrasoft Pseudo-Potentials (US-PP) [38,39] were employed to represent the interactions between ionic core and valence electrons (tantalum atoms were described with 4f¹⁴5s²5p⁶5d³6s² valence electrons, sulfur with 3s²3p⁴, selenium 3d¹⁰4s²4p⁴, lithium with 2s¹ and sodium 2p⁶3s¹). For the generalized gradient approximation (GGA) exchange–correlation function, the Perdew–Wang parameterization (PW91) [40,41] was employed. A plane-wave energy cutoff of 490 eV was taken for all dichalcogenide compounds. The convergence test of total energy according to the k points mesh revealed that a grid of 14 × 14 × 7 k points for all compounds is sufficient to ensure energy convergence in the Brillouin zone. The integration was performed according to the Monkhorst–Pack scheme [42]. Total energies were computed with full relaxation of the lattice parameters (volume of all cells and atom positions) by minimizing the Hellmann–Feynman forces using the conjugate gradient algorithm such that all the forces acting on the atoms were less than 0.001 eV/Å³. As we know, the accuracy of the first-principles calculations depends on the energy cutoff and the mesh of k-points. In the present study, one compound TaS₂ was taken as an example and the convergence of its total energies with respect to the energy cutoff up to 490 eV and the mesh of k-points up to 14 × 14 × 7 were investigated. Compared with the total energy of TaS₂ using 400 eV cutoff and 12 × 12 × 1 k-points mesh and the force on atom less than 0.01 eV/Å³ as calculated by Ding et al. [43], our calculation results at 490 eV cutoff and 14 × 14 × 7 k-points mesh showed a discrepancy within 0.001 eV per atom, which indicated that the calculated energies in this study were well converged.

Murnaghan equation of state was used to fit the total energy as a function of the volume. Equilibrium parameters at zero temperature have been obtained by minimization of the crystal total energy, without including the zero-point energy. The bulk moduli and the equilibrium lattice parameters have been obtained by fitting the equation of state $E(V)$ by the Murnaghan expression:

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right] \right\} \quad (1)$$

where B_0 and B'_0 are the bulk modulus and its derivative, E_0 is the ground-state total energy and V_0 is the equilibrium volume.

To investigate the bonding properties within topological analysis of electron densities, an adequate tradeoff between accuracy and calculation costs was achieved by considering density grid with a dense mesh to avoid problems with critical points localization. The electron densities calculated from the first-principle calculations have been taken as input to the critic program [44], a code that searches for all the independent critical points. This method previously describe in Refs. [32,45], is based on the recursive division of the irreducible wedge of the Wigner–Seitz polyhedron of the Bravais lattice and the minimization of $|\nabla^2\rho|$ within the edges, surfaces, and interiors of the resulting tetrahedra.

The method for the calculation of transport properties of a crystalline solid is based on the semi-classical Boltzmann theory [46] and the rigid band approach. This ab initio approach has been successful in rationalizing and predicting the optimal doping level of known compounds [47,48]. Our transport calculations are performed from the electronic structure using the semi-classical Boltzmann theory as implemented in the BOLTZTRAP BoltzTrap code [49]. The relaxation time τ is inserted as a constant and doping is treated within the rigid band approximation [50]. In addition, the temperature dependence of the energy band structure is neglected.

3. Results and discussion

3.1. Equilibrium crystal structural parameters and electronic properties

The crystal structures of multilayer 1T and 2H-TaX₂ sheets with X = S or Se are shown in Fig. 1. The resulting lattice parameters, internal parameters, bulk modulus and atomic positions were compiled in Table 1. The reported experimental data and theoretical results

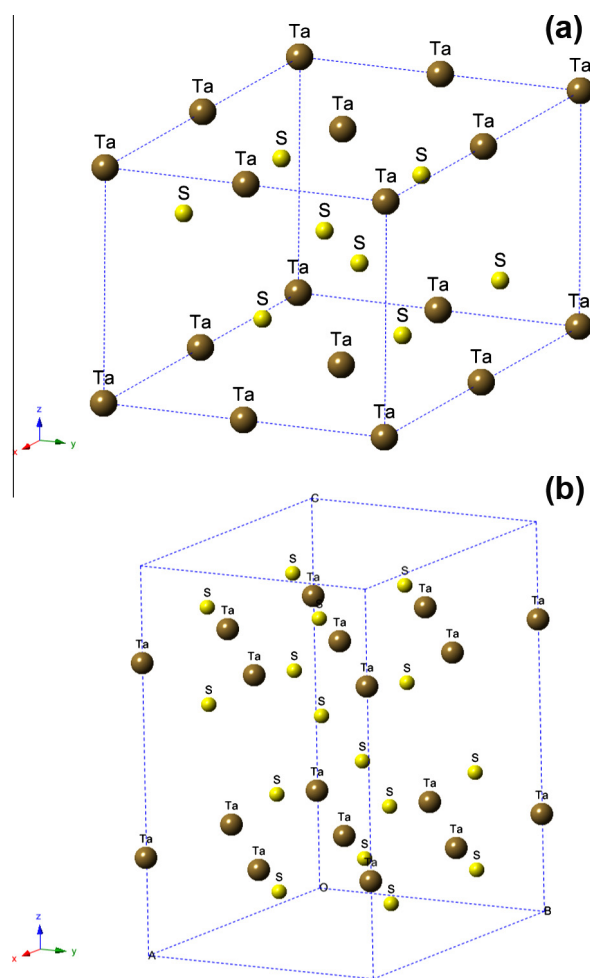


Fig. 1. Structural view of the two different intercalation compounds into: (a) Octahedral phase "1T-TaX₂" with $P3m1$ space group and (b) trigonal prismatic phase "2H-TaX₂" with $P63mmc$ space group.

Table 1
Bulk properties of 1T- and 2H-TaX₂ dichalcogenides.

Material	<i>a</i> (Å°)	<i>c</i> (Å°)	Z	<i>B</i> (GPa)	Position of M	Position of S or (Se)
1T-TaS ₂	3.921 ^a	6.885 ^a	0.233 ^a	90.764 ^a	(000)	(1/32/3Z)
	3.360 ^b	5.900 ^b	0.250 ^b			
	3.365 ^c	5.892 ^c	0.257 ^d			
1T-TaSe ₂	3.196 ^a	6.027 ^a	0.242 ^a	148.394 ^a	(003/4)	(2/31/3Z)
	3.477 ^c	6.272 ^c	0.261 ^e			
	3.400 ^f	–	–			
2H-TaS ₂	3.134 ^a	11.485 ^a	0.132 ^a	155.740 ^a	(001/4)	(1/32/3Z)
	3.316 ^g	12.070 ^g	0.123 ^d		(003/4)	(2/31/3Z)
2H-TaSe ₂	3.282 ^a	12.255 ^a	0.111 ^a	133.777 ^a	(1/32/31/2-Z)	(1/32/31/2-Z)
	3.434 ^h	12.696 ^h	0.121 ^c		(2/31/31/2-Z)	(2/31/31/2-Z)

^a Present calculations.

^b Ref. [51].

^c Ref. [54].

^d Ref. [7].

^e Ref. [55].

^f Ref. [43].

^g Ref. [10].

^h Ref. [56].

available are also included for comparison. The fitted equilibrium volume and total energy recurred the data determined by direct full geometry optimization. It can be seen that the different chalcogene atoms significantly change the lattice parameters; the same for the Li and Na intercalated was observed in these compounds. It is deduced that present calculations are in good agreement with the experimental values and those found in the literature, except some differences according to the calculation methods. It should be noted that the present calculations were carried out within the GGA

approximation, which tends to overestimate the crystal lattices. This is the reason why the theoretical cell parameters calculated by LDA are smaller than the actual ones [51].

Calculations of the total and partial DOS of 1T- and 2H-phases of TaX₂ are shown in Fig. 2. Three main regions are distinguished. In the low energy interval, from –20 to 0 eV, the localized non-bonding chalcogen-s states were seen, the bonding chalcogen-p and Ta-d states are placed in the occupied valence bands in the region from 0 to 5 eV, and a strong hybridization between the Ta-d states

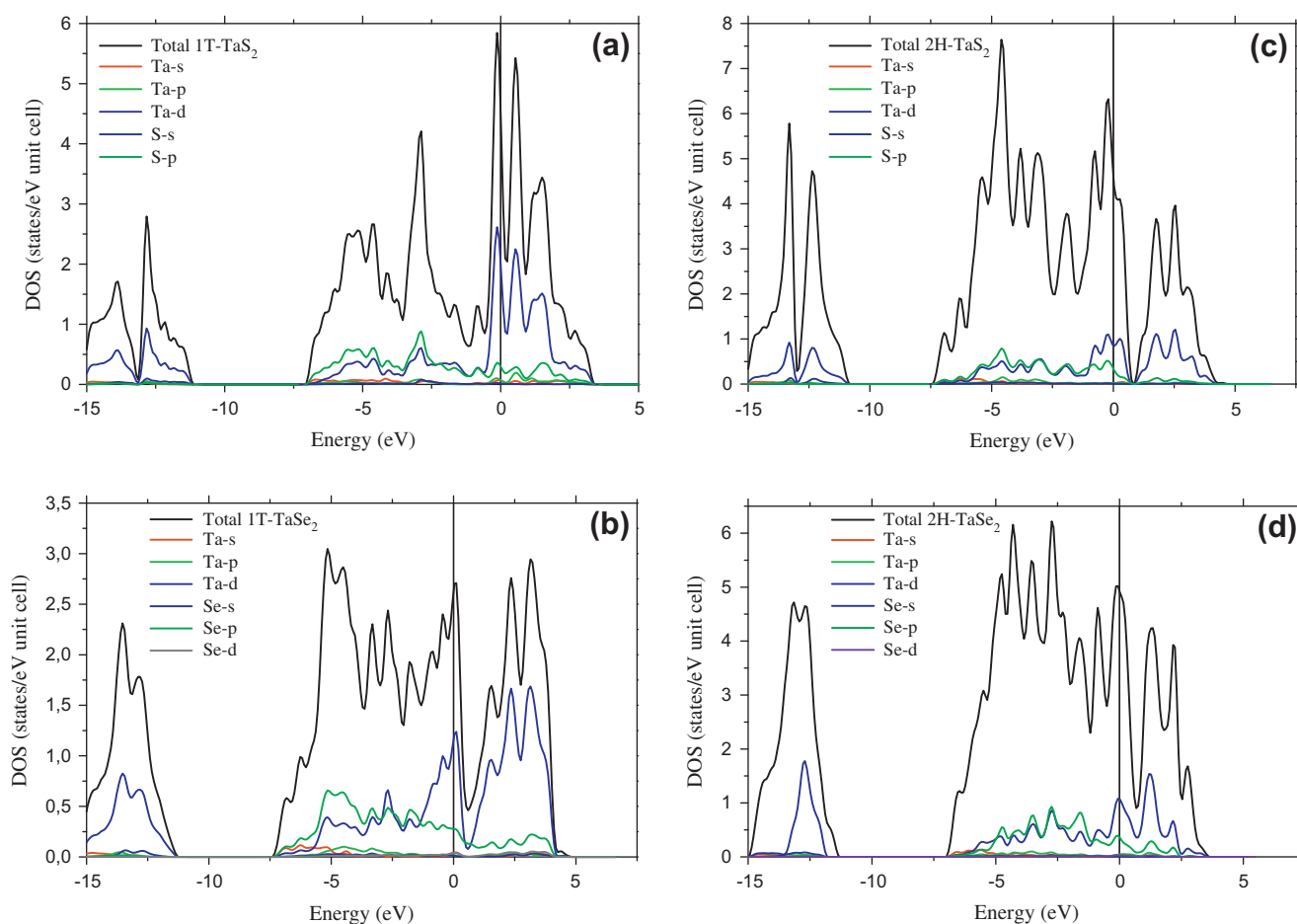


Fig. 2. Total and partial density of states "DOS" of: (a) 1T-TaS₂, (b) 1T-TaSe₂, (c) 2H-TaS₂ and (d) 2H-TaSe₂.

and chalcogen-p states was found. The calculation results show that 1T- and 2H-phases of TaS₂ are metallic, with DOS at Fermi level equal to 5.8 and 6.3 (states/eV unit cell), respectively. Thus, it is noticed that the value of the DOS at the Fermi level increases from 1T- to 2H-phases of TaS₂. Similar to TaS₂ sheet, the TaSe₂ were also metals, with the DOS 2.7 and 5.0 (states/eV unit cell) at the Fermi level for 1T- and 2H-phases respectively, and the DOS at E_F increases from 1T- to 2H-phase of TaSe₂. It has noticed that this result is in good agreement with the first calculations previously reported by Withers et al. [52] and those of Reshak [7].

To illustrate the chemical bonding, the electronic charge density contours on the (001) plane were displayed in Fig. 3. It is seen a mixture of covalent, ionic and some metallic character due to the charge transfer between the metal to chalcogen – as it was also found in the density of states.

3.2. Structural and electronic properties of Li intercalated TaX₂ dichalcogenides

Next, the effects of metal-intercalation on the MX₂ sheets were considered. The structure of intercalated dichalcogenides was strongly influenced by the structure of the host material [59]. The intercalation reaction is simply the insertion of the reactant between the layers and generally causes the lattice to expand in the c-direction of the unit cell. As more material is intercalated, the layers may rearrange to form a different unit cell. The lattice parameters and the bulk moduli of Li-intercalated TaX₂ were shown in Table 2.

The total and partial DOS for 1T- and 2H-phases of LiTaX₂ are shown in Fig. 4. First, the DOS of the 1T-LiTaS₂ was calculated in order to compare with the host material 1T-TaS₂. According to

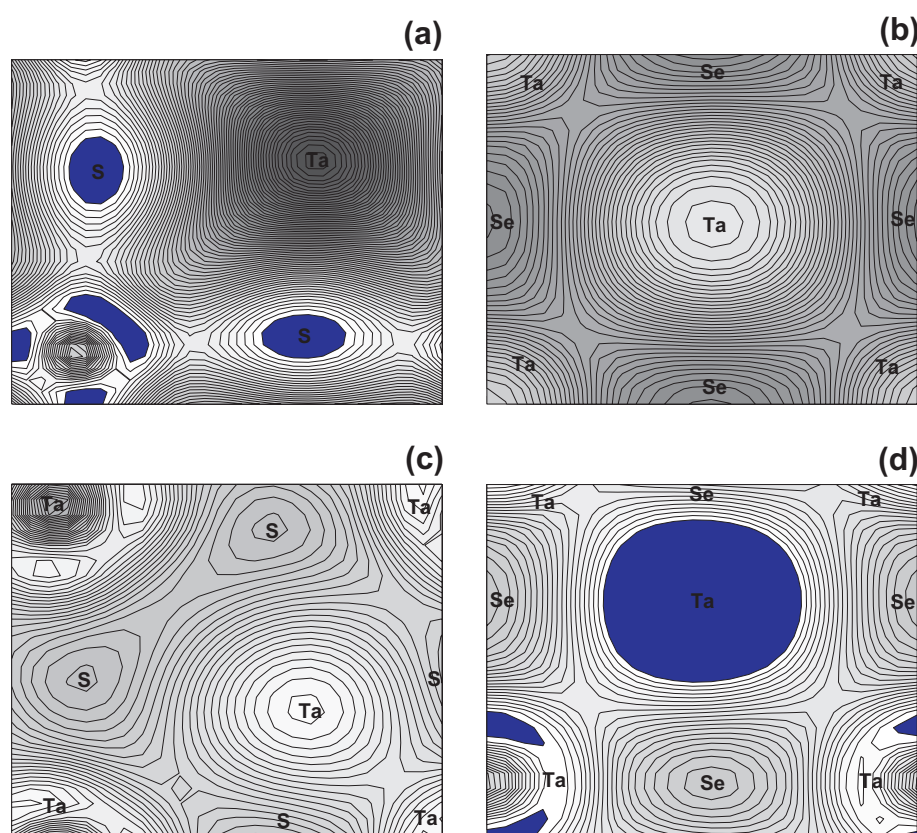


Fig. 3. Charge density contours on the (001) plane of : (a) 1T-TaS₂, (b) 1T-TaSe₂, (c) 2H-TaS₂ and (d) 2H-TaSe₂.

Table 2
Structural properties of Li-intercalated 1T- and 2H-TaX₂ dichalcogenides.

Material	a (Å) ^a	c (Å) ^a	Z	B (GPa)	Position of Li	Position of M	Position of S or (Se)
1T-LiTaS ₂	3.260 ^a	6.323 ^a	0.212 ^a	106.171 ^a	(001/2)		(1/32/3Z)
	3.340 ⁱ	6.476 ⁱ	0.225 ^d				(2/31/3Z)
1T-LiTaSe ₂	3.393 ^a	6.524 ^a	0.233 ^a	95.902 ^a		(001/4) (003/4)	(1/32/3Z)
2H-LiTaS ₂	3.195 ^a	12.328 ^a	0.139 ^a	117.700 ^a	(000)		(2/31/3Z)
	3.314 ^j	12.785 ^j	0.127 ^d				(1/32/31/2-Z)
2H-LiTaSe ₂	3.305 ^a	12.745 ^a	0.134 ^a	105.618 ^a	(001/2)		(2/31/31/2-Z)

^a Present calculations.

^d Ref. [7].

ⁱ Ref. [57].

^j Refs. [30,58].

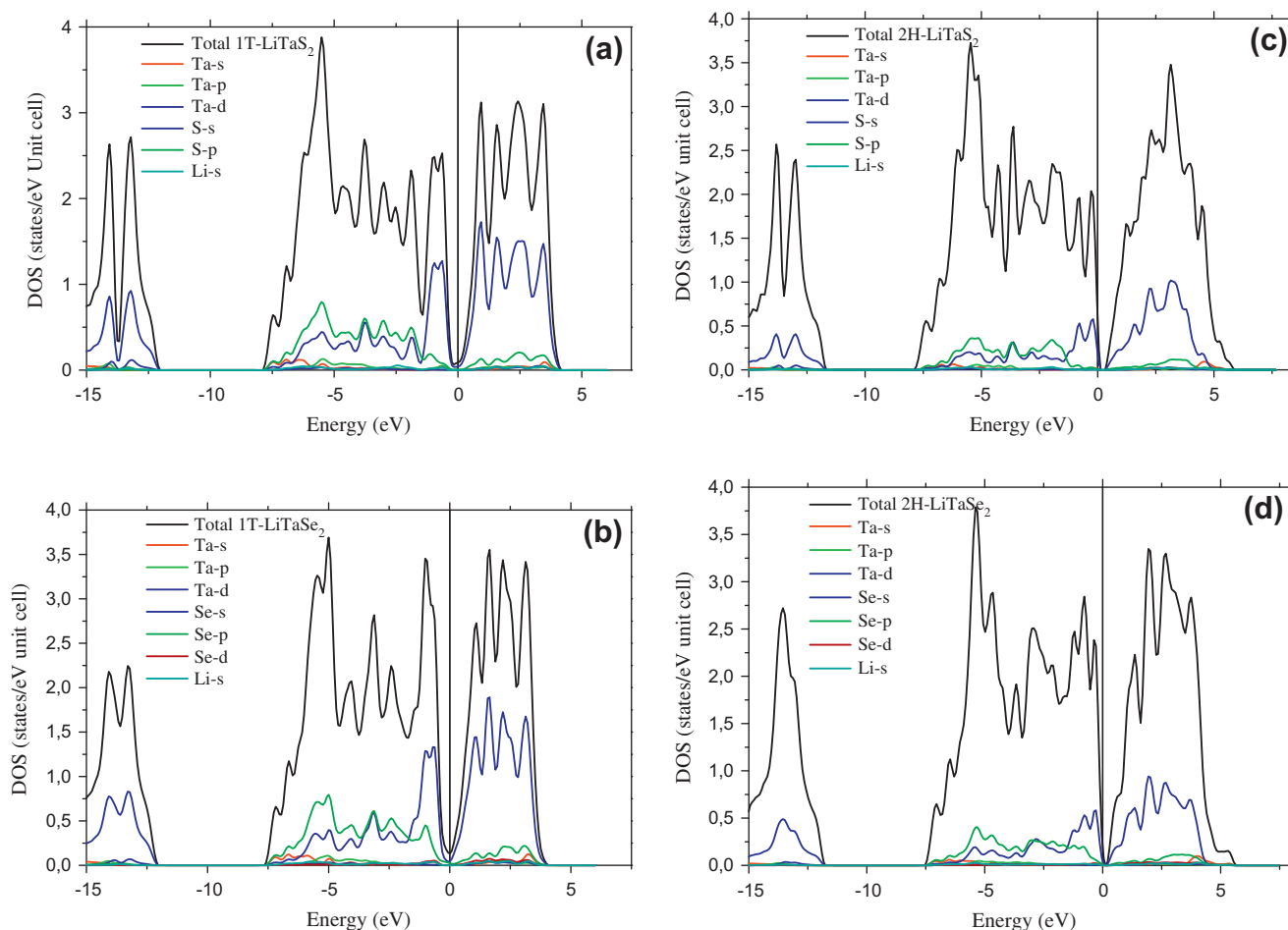


Fig. 4. Total and partial density of states "DOS" of Li-intercalated: (a) 1T-TaS₂, (b) 1T-TaSe₂, (c) 2H-TaS₂ and (d) 2H-TaSe₂.

the current calculations, the 1T-LiTaS₂ showed a very weak metallic character but presented a rather large pseudo-gap at the Fermi level; also, the value of DOS is equivalent to 1.2 states/eV unit cell. DOS of present results are in agreement with the calculations of Reshak [7] using FPLAPW method, notably the peak heights, peak positions and the DOS value equal to 2.4 at Fermi level (states/eV unit cell) and the experimental results presented by Bensch et al. [53].

Similarly, the effect of lithium on the electronic properties of 1T-TaSe₂ was tested. It is noted that DOS of 1T-LiTaSe₂ slightly increased (equal to 1.7 states/eV unit cell) compared to the DOS of the host material 1T-TaSe₂ which is equal to 2.7 (states/eV unit cell) at the respective Fermi levels. This seems to indicate that 1T-LiTaX₂ chalcogenides are less conducting than 1T-TaX₂.

The charge density contours of the intercalation compounds 1T-LiTaX₂ were compared with that of the host material 1T-TaX₂ in Fig. 5. It is clear that the two structures are substantially similar in terms of bond character.

Then, lithium was intercalated in 2H-TaX₂. The results suggest that the complexes have metallic character. The DOS of the intercalation compounds 2H-LiTaX₂ was compared with that of the host material TaX₂. Metallic character was found; indeed, the DOS at Fermi level are equal to 2 (states/eV unit cell) and 2.3 (states/eV unit cell) for 2H-LiTaS₂ and 2H-LiTaSe₂ respectively. Comparing these values with the DOS at Fermi level of 2H-TaS₂ and 2H-TaSe₂ equal to 6 (states/eV unit cell) and 4.9 (states/eV unit cell) respectively, it is deduced that the DOS of the present calculation are decreased. Present calculations are in fair agreement with the results of Reshak [7] who uses the FPLAPW method and those of Guo and

Liang who use the LMTO method [10] except a few differences due to the difference in calculation methods. Also, the effect of the intercalation of lithium between the layers of TaX₂ was similar for the two phases 1T and 2H of these materials.

3.3. Structural and electronic properties of Na intercalated TaX₂ dichalcogenides

Na-intercalated 2H and 1T polytypes of TaS₂ have been studied by extended X-ray absorption fine-structure (EXAFS) experiments [30] and sodium monolayers on thermoionic cathodes are investigated [63]. The 1T- and 2H-TaS₂ single crystals used for the experiments were grown in the crystal laboratory of the Hahn-Meitner-Institut (HMI) [29]. However, the theoretical study of the intercalation of the 1T and the 2H-TaX₂ had not been investigated so far. Therefore, in the present study the computational structural, electronic and mechanical properties of these compounds have been proposed. The lattice parameters and the bulk moduli of Na-intercalated TaX₂ were shown in Table 3.

The calculation of the density of states of the 1T-NaTaS₂ and 1T-NaTaSe₂ shows a value of 4.3 (states/eV unit cell) and 0.5 (states/eV unit cell) at the Fermi level respectively, which suggests that these compounds remain metallic in the presence of sodium (Fig. 6).

In the 2H-TaS₂ and 2H-TaSe₂ the DOS are equal to 3.8 (states/eV unit cell) and 4.8 (states/eV unit cell), respectively. Therefore, it is noticed that the 2H-NaTaS₂ has the largest DOS among these materials, but this value remains lower than that equal to 5.0 (states/eV unit cell) of the host material 2H-TaSe₂.

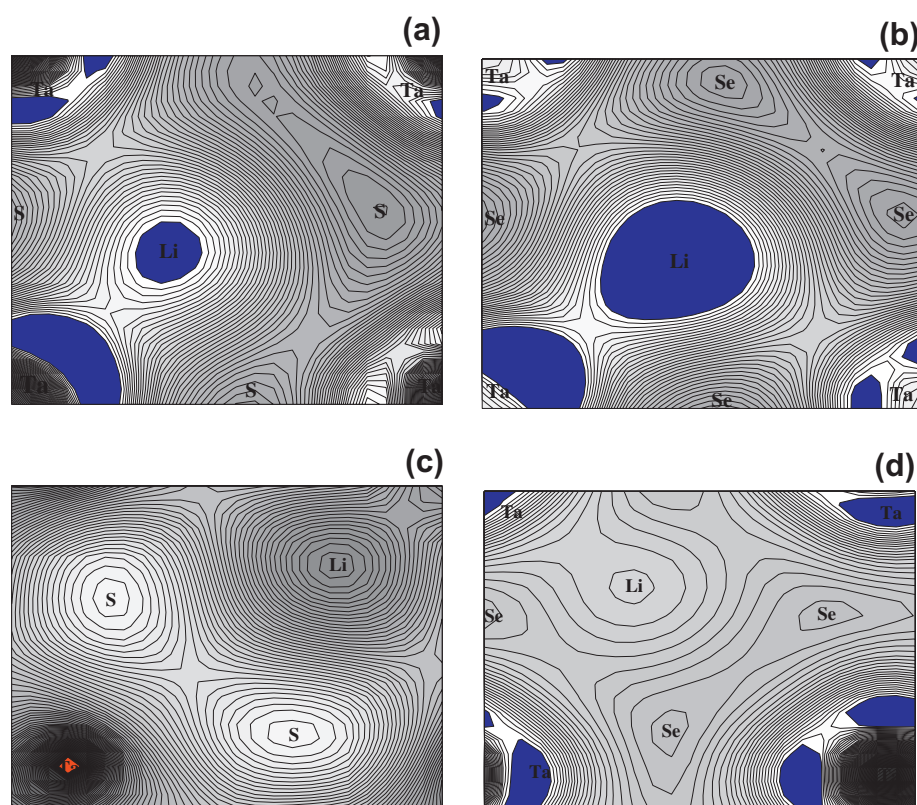


Fig. 5. Charge density contours on the (001) plane of Li-intercalated: (a) 1T-TaS₂, (b) 1T-TaSe₂, (c) 2H-TaS₂ and (d) 2H-TaSe₂.

Table 3
Structural properties of Na-intercalated 1T- and 2H-TaX₂ dichalcogenides.

Material	<i>a</i> (Å) ^a	<i>c</i> (Å) ^a	<i>Z</i>	<i>B</i> (GPa)	Position of Na	Position of M	Position of S or (Se)
1T-NaTaS ₂	3.872 ^a	6.495 ^a	0.208 ^a	75.955 ^a	(1/2 1/2 1/2)	(000)	(1/3 2/3 Z)
	3.360 ^j	5.900 ^j	–				
1T-NaTaSe ₂	3.478 ^a	6.109 ^a	0.236 ^a	165.937 ^a			(2/3 1/3 Z) (1/3 2/3 1/2-Z)
2H-NaTaS ₂	3.271 ^a	11.909 ^a	0.109 ^a	154.163 ^a	(001/2)	(001/4) (003/4)	(2/3 1/3 1/2-Z)
	3.320 ^g	12.100 ^g	–				
2H-NaTaSe ₂	3.434 ^a	12.336 ^a	0.106 ^a	113.497 ^a			

^a Present calculations.

^j Ref. [31,49].

^g Ref. [12].

These results are confirmed by the nature of the bonding between the atoms of these host compounds and intercalated, as illustrated in Fig. 7.

3.4. Topological analysis of the bonding properties

In order to get deeper insight into the bonding nature in the 1T- and 2H-phases of Li(Na)TaX₂ chalcogenides and to understand the differences between their physical properties, topological analysis on the electron densities has been done within Bader's quantum topological theory of atoms in molecules (QTAM) [32,33]. Indeed, this topological analysis gives a rather quantitative picture of the chemical bonding of compounds and provides a convenient mathematical framework enabling an unambiguous characterization of bonds (as an example, see Fig. 7).

A single parameter describing the global charge transferred by averaging the ratios of the actual charges $Q(\Omega)$ to the nominal oxidation states $Q_S(\Omega)$ [60] is determined:

$$\alpha = \frac{1}{N} \sum_{\Omega=1}^N \frac{Q(\Omega)}{Q_S(\Omega)} \quad (2)$$

This α index has been proved to describe the degree of ionicity of the crystal [33], $1 - \alpha$ being a degree of covalency. Table 4 regroups all atomic charges contribution $Q(\Omega)$ as well as their corresponding Pauling electronegativities. According to the Table 4, the degree of global ionicity is still constant with doping by the Alkali metals in the TaX₂ compounds, and the effect of lithium and sodium is similar for this property. Also, it was observed that the covalent character of TaSe₂ is more pronounced than TaS₂, confirming the smaller value of the electronegativity of Se with respect to S. Lowest values of α were detected for the compounds crystallizing in the 2H-phase compared with the 1T-structure; among these chalcogenides, 2H-LiTaSe₂ present the most covalently ($\alpha \sim 50\%$), which proves that this compound has a mixture of ionic-covalent character. These results are in compliance with those previously found, illustrate by profiles of DOS and charge density contours.

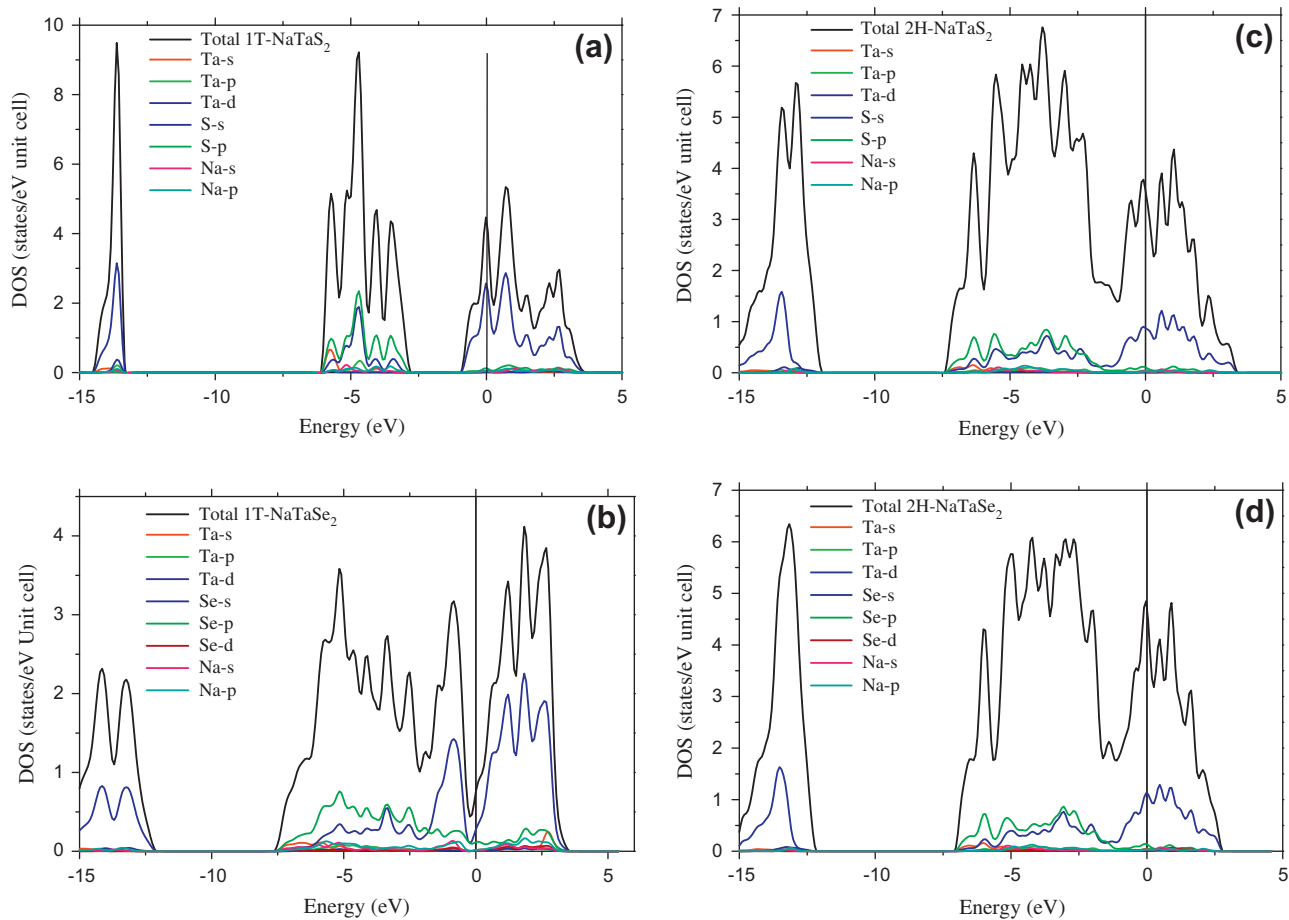


Fig. 6. Total and partial density of states "DOS" of Na-intercalated: (a) 1T-TaS₂, (b) 1T-TaSe₂, (c) 2H-TaS₂ and (d) 2H-TaSe₂.

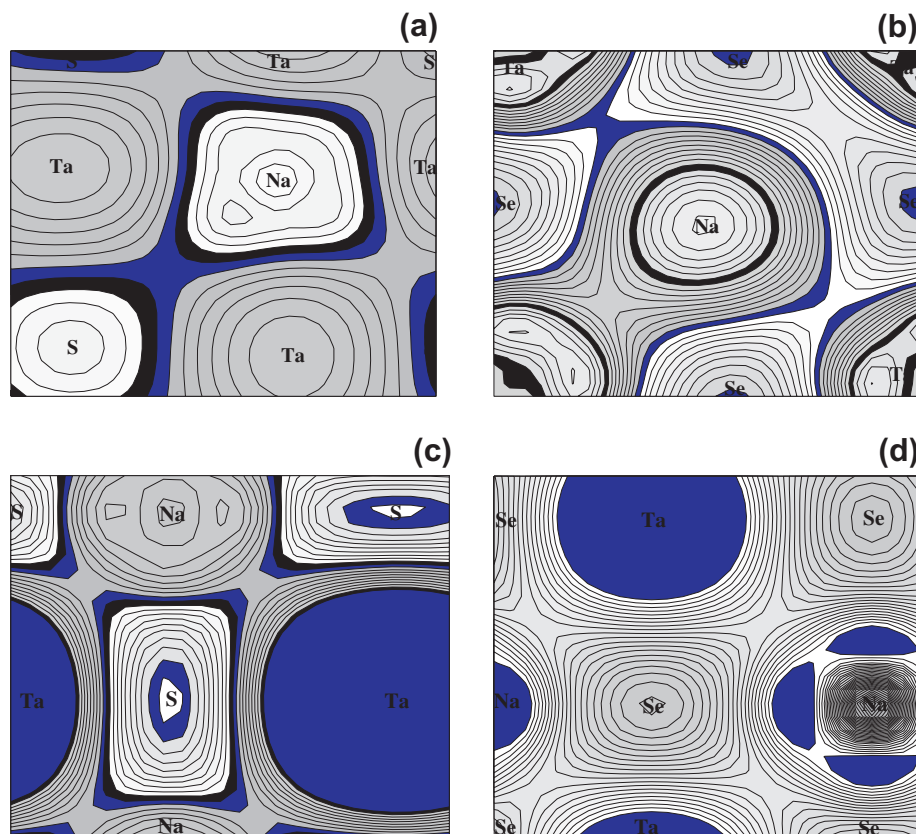


Fig. 7. Charge density contours on the (001) plane of Na-intercalated: (a) 1T-TaS₂, (b) 1T-TaSe₂, (c) 2H-TaS₂ and (d) 2H-TaSe₂.

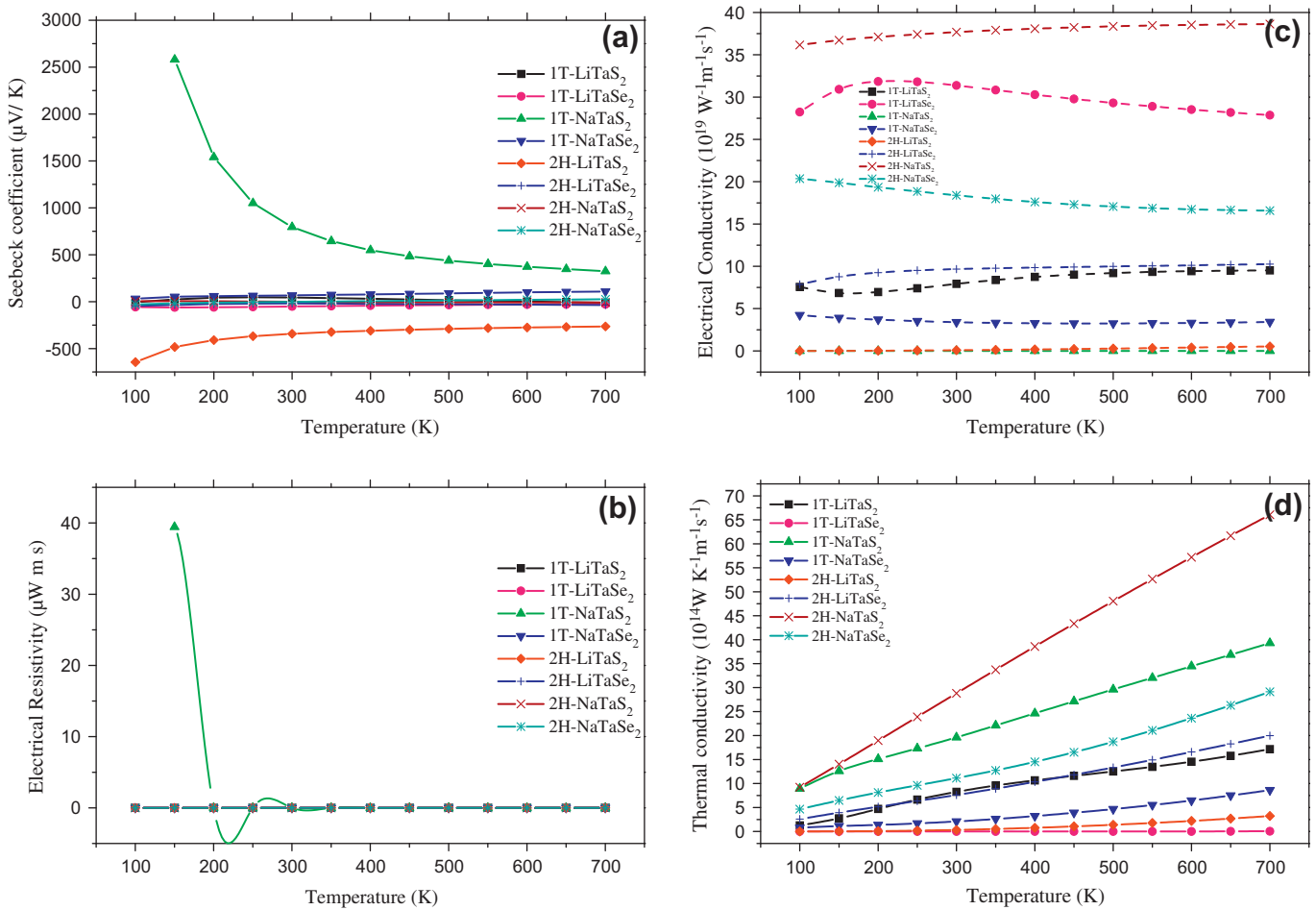


Fig. 8. Evolution of the thermoelectric transport properties as a function of temperature for LiTaX₂ and NaTaX₂: (a) Seebeck coefficient, (b) Electrical resistivity and (c) Electrical conductivity, (d) Thermal conductivity.

On the other hand, the charge transfer can be determined through the integration of the electron density within the atomic basins. For instance, the topological charge $Q(O)$ and the nominal oxidation state of an atom $OS(O)$ can be compared, and define the charge-transfer index of the atom in crystals [61]:

$$C(O) = 1 - \left[\frac{OS(O) - Q(O)}{OS(O)} \right] \quad (3)$$

The charges are due as inspected from the M atoms to the sulfur or selenium ions. There is a second topological index that has been proposed as a global measurement of the degree of metallicity: the electron density flatness defined as [60]:

$$f = \frac{\rho_c^{\min}}{\rho_c^{\max}} \quad (4)$$

where ρ_c^{\min} is the minimal electron density found on the unit cell (it necessarily corresponds to a critical point) and ρ_c^{\max} is the maximal electron density among bond critical points. This flatness has values close to 1 on typical metallic compounds and close to 0 on localized bonding compounds [60]. Too, the analysis shows that metallic behavior on bonding properties of the LiTaX₂ and NaTaX₂ with flatness reported in Table 4.

Our results have been shown to provide a classification of the crystal topologies into the three Ionic–Covalent–Metallic behaviors that is prevalent in transition metal chalcogenides doped by the lithium or the sodium.

3.5. Electrical and thermal transport properties

The positive sign of the Seebeck coefficient of LiTaX₂ and NaTaX₂ suggests a p-type material whereas the negative sign a n-type material (Fig. 8a). The slope and the amplitude of the Seebeck coefficient data also indicate a pronounced degree of metallicity of 1T-NaTaS₂ and 2H-LiTaS₂. This can be attributed to the fact that sulfur has a relatively higher electronegativity than selenium, so that it provides more electrons to the structure. Indeed, the ionic radii of Se²⁻ (1.98 Å) is larger than S²⁻ (1.84 Å). Thus the spacing of the Li(Na)TaX₂ layers is larger in the selenide than in the sulfide. In addition, this n-type behavior is mainly reinforced by charge transfer from Li to 2H-TaS₂ and shows a pick value (−340 μV/K) at 300 K. The same is noticed of 1T-TaS₂ after intercalation with Na, the Seebeck coefficient is equal to 550 μV/K at ambient temperature. Bremholm et al. [62] obtained −146 μV/K for Bi³⁺ doped PbSe₂ at the highest temperature measured (400 K). The rest of compounds present very low values of the thermopower of about 0.01 μV/K at all the range of temperatures, because of the low carrier concentrations at room temperature. On the other side, the lighter Li and Na atoms as compared to Ta atom have more mobility than the Ta atoms and cause only slight disorders due to the changes in the electronic concentrations. It should be noted that the lower absolute values of Seebeck coefficients for these compounds indicate that the materials used in this study had minor doping level and a little deviation from the stoichiometry. The rather peculiar variation of properties with temperature may be

Table 4
Atomic properties of LiTaX_2 and NaTaX_2 chalcogenides. In column order, it shows the Pauling electro-negativities Q , the topological charge χ , the degree of ionicity α , the charge-transfer $C(\Omega)$, and flatness f_Ω .

Atom	Q	χ	α	$C(\Omega)$	f_Ω
1T-LiTaS ₂			62.82%		1.09%
Li	+0.867	0.98		0.867	
Ta	+1.349	1.5		0.269	
S	-1.376	2.58		0.688	
1T-LiTaSe ₂			59.74%		6.59%
Li	+0.869	0.98		0.869	
Ta	+1.383	1.5		0.277	
Se	-1.244	2.55		0.622	
1T-NaTaS ₂			57.39%		1.08%
Na	+0.814	0.93		0.814	
Ta	+1.427	1.5		0.285	
S	-1.196	2.58		0.598	
1T-NaTaSe ₂			53.08%		8.24%
Na	+0.767	0.93		0.766	
Ta	+1.015	1.5		0.203	
Se	-1.153	2.55		0.576	
2H-LiTaS ₂			52.90%		4.76%
Li	+0.576	0.98		0.576	
Ta	+1.238	1.5		0.248	
S	-1.293	2.58		0.646	
2H-LiTaSe ₂			49.49%		10.96%
Li	+0.611	0.98		0.611	
LiTa	+1.047	1.5		0.209	
TaSe	-1.156	2.55		0.579	
2H-NaTaS ₂			55.73%		4.23%
Na	+0.829	0.93		0.829	
Ta	+1.114	1.5		0.222	
S	-1.177	2.58		0.588	
2H-NaTaSe ₂			51.46%		4.92%
Na	+0.819	0.93		0.819	
Ta	+0.939	1.5		0.188	
Se	-1.051	2.55		0.525	

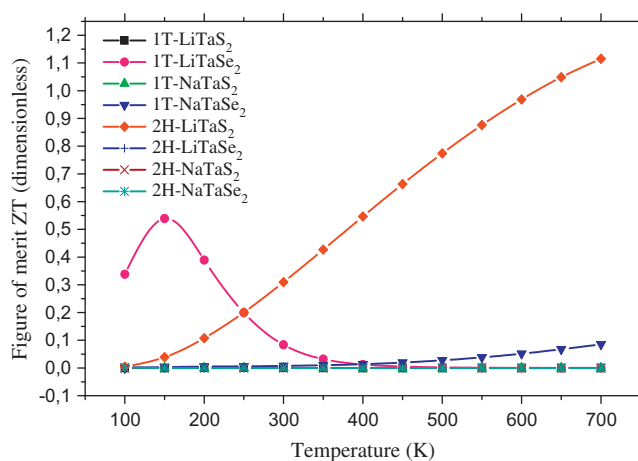


Fig. 9. Evolution of the thermoelectric figure of merit zT as a function of temperature of LiTaX_2 and NaTaX_2 chalcogenide compounds.

due to the fact that these materials could be located right on the border of two different regimes observed in 1T-NaTaS₂ and 2H-LiTaS₂ that show p-type and n-type characters, respectively. So, calculating the density of states is very useful to clarify the origin of this behavior. Then, the DOS near the valence band maximum is larger and steeper than that near the conduction band minimum, which causes a large Seebeck coefficient [63,64–67] of 1T-NaTaS₂ and 2H-LiTaS₂. The large and asymmetric DOS near the Fermi level

is usually considered as one of the characteristics of thermoelectric materials [68].

Secondly, the electrical resistivity (Fig. 8b) of all compounds is very low ($0.01 \mu\text{W m s}$), typical of the metallic character. There is an exception for 1T-NaTaS₂, which resistivity shows anomalous behavior at low temperature. This indicates electron–electron scattering, the material stabilizes above ambient temperatures. Electrical resistivity is a characteristic of extrinsic conduction, whereas at higher temperature the number of thermally excited carriers across the (semi)-metal energy pseudo-gap, begins to overwhelm the number of carriers due to ionized impurities and the intrinsic conduction begins to predominate.

The values of electrical conductivities (Fig. 8c) increase and remain stable with increasing temperature. The lowest values of 1T-NaTaS₂ and 2H-LiTaS₂ are in agreement with their semiconductor character, illustrated by their respective density of states, whereas the highest value is that of 2H-NaTaS₂ corresponding to metallic or heavily doped semiconductor behaviors. These plots are straight lines for all the compounds indicating that the conduction is through thermally activated processes.

The thermal conductivity consists of two parts, the lattice term and electronic term with each part having different dependence of the temperature. At the room temperature, the thermal conductivity is mainly due to the lattice (over 98%) and thus mainly affected by lattice structures [69]. Fig. 8d shows that the thermal conductivity of LiTaX_2 and NaTaX_2 is varying linearly with temperature and increases monotonically for all compounds, as expected for metallic behavior. The lowest value is of 1T-LiTaSe₂ and 2H-LiTaS₂ at room temperature, and this value persists for 1T-LiTaSe₂ until 700 K, but slightly increases with temperature for 2H-LiTaS₂. Except for both compounds, all the other have larger thermal conductivity that increases continuously with temperature due to the disorder generated by the Li and Na intercalations. In fact, at the low temperature range, the lattice contribution predominates, but with increasing temperature the electronic contribution becomes predominant, which is probably caused by the enhancement of phonon scattering due to addition of lithium or sodium.

In terms of figure of merit (Fig. 9), 1T-LiTaSe₂ reaches a maximum value at about 150 K, exponentially decreases at 200 K and becomes null above 300 K. A similar behavior is noticed for all materials at room temperature, except for 1T-NaTaSe₂ and 2H-LiTaS₂. The latter compounds have monotonically increasing zT over the all range of temperature and the highest value of 1.1 is obtained for 2H-LiTaS₂ mostly because of its low thermal conductivity, revealing that this chalcogenide material is the best among all studied compound. Good agreements are found with the available experimental results. Gascoin et al. [70] measured the thermoelectric properties $\text{Mo}_3\text{Sb}_{7-x}\text{Te}$, $x = 1.6$ at 1000 K and found zT equal to 0.8 and maximum value of zT is 0.015 at about 1000 K for Mo_3Te_4 measured by Kurosaki et al. [71].

4. Conclusion and perspectives

Thermoelectricity is now considered as a plausible way to produce “clean” electrical energy from virtually any kind of waste heat [72]. If the thermoelectric properties can be optimized, it is often through substitution or doping, meaning that the crystal structure of the considered phase must be flexible. In this case, we have calculated low Li and Na intercalation TaX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}$) dichalcogenide compounds using first principles calculations, in order to discover satisfactory candidates for thermoelectric applications. It is clear that the morphology of materials, electronic, bonding and transport properties play very important roles on the lithium and sodium intercalation reactions. Work is in progress to better

understand all these points. Intercalate structures are thus clearly related to the guest alkaline cation sizes, electronegativity and concentration. Drastic host structure modifications involving cationic displacement with coordination changes are mentioned. Semi-conductor and (semi)-metal transitions could be observed from electrical resistivity curves coherent with density of state profiles and topological analysis. In fact, there are many factors influencing the thermoelectric properties of a material, the challenge being to achieve the best combination of Seebeck coefficient, electrical resistivity, electrical conductivity and thermal conductivity to get the highest figure of merit zT . Our present study shows that 2H-LiTaS₂ have the optimal thermoelectric properties with a maximum zT of about 1.1 at 700 K. Thus they reveal as the best candidates for thermoelectric applications with higher Seebeck coefficient at room temperature. Another pertinent value of the zT is that of 1T-NaTaSe₂ (0.1), with large thermal conductivity.

In summary, very promising behavior has been reported for 2H-LiTaS₂ layered compound, and our results confirm this trend. Better performance may be possible if carrier concentrations could be controlled. More effort should be devoted to lower the thermal conductivity around the ambient temperature for 1T-NaTaSe₂, potential candidate to substitute Li-Ion secondary batteries and micro-batteries, for many thermoelectric use, notably in biomedical, nanotechnology and hybrid vehicles applications.

References

- [1] J. Rouxel, *Mater. Sci. Eng.* 31 (1977) 277–280.
- [2] M. Lobert, W. Muller-Warmuth, W. Paulus, R. Schollhorn, *Colloids Surf., A* 72 (1993) 345–351.
- [3] K. Motizuki, Y. Nishio, M. Shirai, N. Suzuki, *J. Phys. Chem. Solids* 57 (1996) 1091.
- [4] J.A. Wilson, A.D. Yoffe *Adv. Phys.* 28 (1969) 193–335.
- [5] L.J. Li, Y.P. Sun, X.D. Zhu, B.S. Wang, X.B. Zhu, Z.R. Yang, W.H. Song, *Solid State Commun.* 150 (2010) 2248–2252.
- [6] J.A. Wilson, A.D. Yoffe, *Adv. Phys.* 18 (1969) 193.
- [7] A.H. Reshak, *Phys. B* 373 (2006) 1–7.
- [8] W.Y. Zhou, A. Meetsma, J.L. De Boer, G.A. Wiegers, *J. Alloys Comp.* 233 (1996) 80–88.
- [9] Y. Gotoh, J. Akimoto, Y. Oosawa, *J. Alloys Comp.* 270 (1998) 115–118.
- [10] G.Y. Guo, W.Y. Liang, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 20 (1987) 4315–4334.
- [11] W.Y. Liang, *Mater. Sci. Eng., B* 3 (1989) 139–143.
- [12] P. Lavela, J. Morales, L. Sanchez, J.L. Tirado, *J. Power Sources* 68 (1997) 704.
- [13] Z.M. Li, B. Bergersen, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 19 (1986) 7281.
- [14] Z.M. Li, B. Bergersen, P. Pallfy-Muhoray, D. Beogoe, *Can. J. Phys.* 66 (1988) 228.
- [15] N. Barreau, J.C. Bernede, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35 (2002) 1197.
- [16] P.G. Moses, B. Hinnemann, H. Topsoe, J.K. Nørskov, *J. Catal.* 248 (2007) 188.
- [17] J.P. Wilcoxon, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 7334.
- [18] S. Balwant, A. Mahendra, P.S. Sankar, *Indian J. Pure Appl. Phys.* 46 (2008) 722–726.
- [19] V.V. Shchennikov, S.V. Ovsyannikov, N.Yu. Frolova, *J. Phys. D Appl. Phys.* 36 (2003) 2021–2026.
- [20] L. Rapoport, V. Leshchinsky, Yu. Volovik, M. Lvovsky, O. Nepochynashchy, Y. Feldman, R. Popovitz-Biro, R. Tenne, *Surf. Coat. Technol.* 405 (2003) 163–164.
- [21] I.L. Singer, S. Fayeulle, P.D. Ehni, *Wear* 195 (1996) 7.
- [22] F.Y. Lin, O. Gulbitten, Z. Yang, L. Calvez, P. Lucas, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44 (2011) 045404.
- [23] C.J. Carmalt, T.D. Manning, I.P. Parkin, E.S. Peters, A.L. Hector, *Thin Solid Films* 469–470 (2004) 495–499.
- [24] A.R. Armstrong, P.G. Bruce, *Nature* 381 (1996) 499.
- [25] B.H. Xu, B.Z. Lin, D.Y. Sun, C. Ding, X.Z. Liu, Z.J. Xiao, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 1633–1639.
- [26] R. Yazami, P. Touzain, *J. Power Sources* (1983) 9.
- [27] X.D. Zhu, Y.P. Sun, X.B. Zhu, X. Luo, B.S. Wang, G. Li, Z.R. Yang, W.H. Song, J.M. Dai, *J. Cryst. Growth* 311 (2008) 218–221.
- [28] H. Enomoto, M.M. Lerner, *Solid State Commun.* 129 (2004) 157–161.
- [29] S. Aminpirooz, L. Becker, H. Rossner, A. Schellenberger, E. Holub-Krappe, *Surf. Sci.* 331–333 (1995) 501–505.
- [30] S. Aminpirooz, L. Becker, H. Rossner, E. Holub-Krappe, *Phys. B* 208–209 (1995) 573–574.
- [31] S. Wang, G. Zheng, T. Luo, X. She, H. Li, X. Tang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44 (2011) 475304.
- [32] T. Ouahrani, A. Otero-de-la-Roza, A.H. Reshak, R. Khenata, H.I. Faraoun, B. Amrani, M. Mebrouki, V. Luana, *Phys. B* 405 (2010) 3658.
- [33] P. Mori-Sanchez, A. Martin Pendas, V. Luana, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 14721.
- [34] P. Wachter, M. Filzmoser, J. Rebizant, *AIP Conf. Proc.* 532 (2000) 29.
- [35] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140 (1965) (4A) A1133–A1138.
- [36] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169.
- [37] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 1758.
- [38] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 7892.
- [39] Z. Cai, H. Peide, L. Jinmin, C. Mei, Y. Lingyun, L. Yanping, L. Xuguang, X. Bingshe, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 41 (2008) 095410.
- [40] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [41] J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 6671.
- [42] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1972) 5188.
- [43] Y. Ding, Y. Wang, J. Ni, L. Shi, S. Shi, W. Tang, *Phys. B* 406 (2011) 2254–2260.
- [44] A. Otero-de-la-Roza, M.A. Blanco, A.M. Pendas, V. Luana, *Comput. Phys. Commun.* 180 (2009) 157.
- [45] A. Otero-de-la-Roza, V. Luana, *J. Chem. Theory Comput.* 6 (2010) 3761–3779.
- [46] P.B. Allen, J.R. Chelikowsky, S.G. Louie (Eds.), *Quantum Theory of Real Materials*, Kluwer, Boston, 1996, pp. 219–250.
- [47] W. Wei, Z.Y. Wang, L.L. Wang, H.J. Liu, R. Xiong, J. Shi, H. Li, X.F. Tang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 115403.
- [48] C. Sevik, T. Cagin, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 112105.
- [49] G.K.H. Madsen, D.J. Singh, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006) 67.
- [50] M.G. Holland, *Phys. Rev.* 132 (1963) 2461.
- [51] G.S. Rohrer, *Structure and Bonding in Crystalline Materials*, Cambridge University press, UK, 2004.
- [52] Ray Leslie Withers, Carlos Otero-Diaz, Adrian Gomez-Herrera, A.R. Landau Canvas, Albert Propane, Herman J.P. van Midden, Lassen Nomen, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 3159–3168.
- [53] Wolfgang Bensch, Thomas Bredow, Hubert Ebert, Paul Heitjans, Sylvio Indris, Sergiy Mankovsky, Martin Wilkening, *Prog. Solid State Chem.* 37 (2009) 206–225.
- [54] S. Sharma, L. Nordstrom, B. Johansson, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 195101.
- [55] A.H. Reshak, S. Auluck, *Physica B* 358 (1) (2005) 58–165.
- [56] S. Sharma, S. Auluck, M.A. Khan, *Pramana, J. Phys.* 54 (1999) 431.
- [57] W. Ralph, G. Wyckoff, *Crystal Struct.* 6 (1969) 1.
- [58] M.S. Whittingham, *Prog. Solid State Chem.* 12 (1978) 41.
- [59] J. Almannstotter, B. Eberhard, K. Gunther, T. Hartmann, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 35 (2002) 1751–1756.
- [60] X.R. Wang, M.F. Yan, H.T. Chen, *J. Mater. Sci. Technol.* 25 (2009) 419.
- [61] P. Mori-Sanchez, A. Martin Pendas, V. Luana, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 14721–14723.
- [62] M. Bremholm, Y.S. Hor, R.J. Cava, *Solid State Sci.* 13 (2011) 38–41.
- [63] J.P. Heremans, V. Jovovic, E.S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, *Science* 321 (2008) 554.
- [64] H.Y. Lu, H.J. Liu, L. Pan, Y.W. Wen, X.J. Tan, J. Shi, X.F. Tang, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 142101.
- [65] X. Gao, K. Uehara, D.D. Klug, S. Patchkovskii, J.S. Tse, T.M. Tritt, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 125202.
- [66] D.J. Singh, M.H. Du, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 075115.
- [67] M.S. Diakhate, R.P. Hermann, A. Mochel, I. Sergueev, M. Sondergaard, M. Christensen, M.J. Verstraete, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 125210.
- [68] Wu Wentao, Wu Kechen, Ma Zuju, *Sa Rongjian, Chem. Phys. Lett.* 537 (2012) 62–64.
- [69] A. Yusufu, K. Kurosaki, A. Kosuga, T. Sugahara, Y. Ohishi, H. Muta, S. Yamanaka, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 061902.
- [70] F. Gascoin, J. Rasmussen, G.J. Snyder, *J. Alloys Comp.* 427 (2007) 324–329.
- [71] K. Kurosaki, A. Kosuga, S. Yamanaka, *J. Alloys Comp.* 351 (2003) 208–211.
- [72] L.E. Bell, *Science* 321 (2008) 1457–1461.