

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° :



DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIERE
FILIERE : PHYSIQUE
OPTION : PHYSIQUE DES MATERIAUX

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par : Mili Ilyas

Intitulé

La structure électronique et les propriétés de
transport des matériaux TiX_2 (X= S, Se et Te)

Soutenu le 08 / 06 /2017 devant le jury composé de :

H.BAAZIZ	Prof Univ. de M'sila	Président
Z.CHARIFI	Prof Univ. de M'sila	Rapporteur
S.BOUNEB	MAA Univ. de M'sila	Examineur
DJ.ALLALI	MCB Univ. de M'sila	Examineur
K. Bouferrache	MAA Univ. de M'sila	Examineur

Année universitaire : 2016/2017

Remerciement

Je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donnée courage, patience et force durant toutes ces années d'étude.

Je suis très heureuse de témoigner de ma profonde estime à mon encadreur Mme **Zoulikha CHARIFI**, je lui suis très reconnaissante de m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques et d'avoir proposé et dirigé ce travail. Je tiens à lui exprimer mon grand respect et mon admiration pour sa générosité et je la remercie de m'avoir orientée pour la réalisation de ce travail.

Je remercie vivement Monsieur **Hakim BAAZIZ**, Professeur à l'Université de M'sila, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse et juger mon travail ainsi que pour sa contribution à ma formation.

Je tiens à témoigner ma grande reconnaissance à Monsieur **DJ.ALLALI**, Maître de Conférences à l'Université de M'sila, pour avoir accepté de participer à ce jury, malgré ses nombreuses obligations.

J'adresse mes sincères remerciements à Mme **S.BOUNEB** Maître de Conférences à l'Université de M'sila, d'avoir consacré une partie de son temps à l'examen de ce travail, pour sa contribution à ma formation.

Mes remerciements vont également à Monsieur **K.Bouferrache**, Maître de Conférences à l'Université de M'sila, d'avoir accepté de juger ce travail et de faire partie du jury.

Qu'il me soit permis de remercier chaleureusement « T. GHELLAB, BOUDIAF KHADIDJA GUENDOZ DJAMMA, pour m'aider et leur grande générosité.

Que tous ceux et celles qui m'ont aidé de près ou de loin durant toute ma vie trouvent ici mes remerciements les plus vifs et ma reconnaissance la plus profonde.

إهداء

❖ الى الوالدين الكريمين حفظهما الله

❖ الى كل افراد اسرتي احمد، سارة، راضية

❖ الى مناصري وليد، ميمون يحي، لعمارة إسماعيل، امين بوراس

وكل الأصدقاء

❖ الى كل من لم يدخر جهدا في مساعدتي

❖ والى كل من ساهم في تكويني في حياتي الدراسية.

<i>Introduction générale</i>	1
------------------------------	---

Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1. Introduction	3
I.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin	3
I.3. L'approximation de Born- Oppenheimer	5
I.4. L'approximation de Hartree	5
I.5. L'approximation de Hartee-Fock	6
I.6. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	7
I.6.1. Origine de la DFT	7
I.6.2. Le théorème de Hohenberg et Kohn	8
I.6.3. Définition de la densité électronique	8
I.6.4. Premier théorème de Hohenberg et Kohn	8
I.6.5. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn	8
I.6.6. Les équations de Khon et Sham	9
I.7. Différents types de fonctionnelles	11
I.7.1. Approximation de la densité locale (LDA)	11
I.7.2. Les avantages et les inconvénients de la méthode LDA	12
I.7.3. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)	12
I.7.4. L'approximation EV-GGA	13

Chapitre II : la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

II.1. Introduction	15
II.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	15
II.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	18

II.4. Les rôles des énergies de linéarisation El	19
II.5. Constructions des fonctions radiales	19
II.6. Amélioration de la méthode FP-LAPW	20
II.6.1. Les fenêtres d'énergie multiple	20
II.6.2. Le développement en orbitales locales	21
II.6.2.1. La méthode LAPW+LO	21
II.7. Le code Wien2k	22

Chapitre III : Généralités sur la thermoélectricité

III.1. La Thermoélectricité	25
III.2. La découverte du phénomène	25
III.3. Les effets thermoélectriques	25
III.3.1. Effet Seebeck	25
III.3.2. Effet Peltier	26
III.3.3. Effet Thomson	27
III.3.4. Effet Joule	28
III.4. Association de matériaux thermoélectriques	28
III.5. Les variables thermoélectriques	29
III.5.1. Le potentiel chimique	29
III.6. Propriétés de transport thermoélectrique	30
III.6.1. L'équation de Boltzmann	30
III.7. Les coefficients thermoélectriques	31
III.7.1. La conductivité électrique	31
III.7.1.1. Définition de la mobilité	31
III.7.2. La conductivité thermique	32

III.7.3. Facteur de mérite	33
III.8. Optimisation des matériaux thermoélectriques	35
III.9. Choix des matériaux	36
III.10. Conversion d'énergie par effet thermoélectrique	37
III.10.1 Génération de puissance	37
III.10.1. Application	37
III.10.2 Refroidissement	40
III.10.2.1 Applications	40
<i>Chapitre IV : Résultats et discussions</i>	
IV.1. Introduction	42
IV.2. Détails de calculs	42
IV.3. Les propriétés structurales des composés TiX_2 (X= S, Se et Te)	42
IV.3.1. Structures cristallographiques des TiX_2 (X= S, Se et Te)	42
IV.3.2. Optimisation des propriétés structurales des TiX_2 (X= S, Se et Te)	43
IV.3.3. Etude de la stabilité des composés TiX_2 (X= S, Se et Te)	45
IV.4. Propriétés électroniques	52
IV.4.1. La structure de bandes d'énergie	52
IV.5. Les densités d'états totales et partielles (DOS)	56
IV.6. Propriétés de transport thermoélectrique du composé TiX_2 (X= S, Se et Te)	61
IV.6.1. Les propriétés thermoélectriques en fonction de la température de TiS_2	61
IV.6.2. Propriétés thermoélectrique de TiS_2 en fonction de potentiel chimique	68
IV.6.3. Les propriétés thermoélectriques en fonction de la température de $TiSe_2$ et $TiTe_2$	70
IV.6.3.1. Les propriétés de transport de $TiSe_2$ et $TiTe_2$ selon différentes directions (xx et zz)	73

IV.6.3.2. Les propriétés thermoélectriques en fonction des porteurs de charge de TiSe_2 et TiTe_2	76
IV.6.4. Comparaison entre les résultats obtenus avec les résultats expérimentaux	78
<i>Conclusion générale</i>	79
<i>Bibliographie</i>	

Introduction générale

Introduction générale

Le développement des énergies renouvelables ne répond pas seulement à un enjeu environnemental, mais correspond à un besoin de diversification de nos sources d'énergies. Ainsi, le développement de nouvelles sources d'énergie non polluantes est retenu comme stratégie incontournable pour relever ces défis énergétiques. Cependant, si leurs atouts économiques et écologiques sont indéniables mais leur puissance énergétique ne permettra pas de les substituer complètement aux énergies fossiles. Aujourd'hui des millions de tonnes d'énergie fossile sont sacrifiées à la fée électricité pour notre confort. Pourtant, une large part de cette énergie se perd dans l'atmosphère sous forme de chaleur dans les centrales électriques, ne pouvant pas être efficacement exploitée.

La thermoélectricité qui permet la conversion directe et réciproque entre énergies thermique et électrique, fait partie de ces nouvelles sources d'énergies renouvelables., bien que ne pouvant être considérée comme une source d'énergie comme le sont le nucléaire, l'hydraulique ou l'éolien, peut toutefois apporter une contribution non négligeable à la diminution de ces nuisances: les modules thermoélectriques, fonctionnant en présence d'un gradient thermique, peuvent permettre la récupération des énergies perdues (cheminées d'incinérateurs, poêles domestiques, pot d'échappement de voitures,...). Ils constituent une source d'énergie non polluante (aucune production de CO₂), pouvant fonctionner durant de très longues périodes sans entretien particulier et ne générant aucune vibration puisque le système ne comporte aucune partie mobile (n'utilise pas de systèmes mécaniques). Elle est non-polluante contrairement aux batteries parce que les générateurs thermoélectriques ont une durée de vie presque illimitée. Bien que les performances des dispositifs thermoélectriques soient généralement faibles il y a plus d'un siècle, n'a pas trouvé à ce jour d'applications industrielles généralisées du fait de son faible rendement.

L'objectif de notre travail porte sur la caractérisation structurale (le paramètre du réseau le module de compressibilité), électronique (la structure de bandes, la densité d'états totale, partielles) et thermoélectrique (coefficient de Seebeck, figure de mérite ...) des dichalcogénures de métaux de transition TiX₂ (X= S, Se et Te).

Ce mémoire écrit en quatre parties :

Le 1^{er} chapitre contient quelques généralités sur les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), et l'approximation de la densité locale (LDA) et la densité du gradient

généralise (GGA). Dans le deuxième chapitre nous rappelons le principe de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FPLAPW.). Le troisième chapitre contient quelques généralités sur les effets thermoélectriques ainsi que les paramètres importants qui permettent d'optimiser les matériaux thermoélectriques. De plus, le choix des matériaux et quelques applications. Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des résultats de nos calculs des propriétés structurales telles que (le paramètre de réseau, le module de compressibilité et son dérivé), les propriétés électroniques telles que (structure des bandes, densité d'états électronique) et les propriétés thermoélectrique telles que (la conductivité thermique, et la conductivité électrique, coefficient de Seebeck et facteur de mérite) . Finalement, on termine par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Chapitre I

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I.1. Introduction :

Dans les années vingt, la formalisation mathématique du mouvement d'un ensemble d'électrons et d'atomes apparue par *Erwin Schrödinger* sous la forme d'une équation d'onde. Cette équation est la clé de voûte de la physique quantique. Mais malheureusement, elle possède une solution exacte seulement pour des systèmes atomiques ou moléculaires qui comporte un seul électron. Pour ce fait, dans la majorité des cas l'équation est trop compliqués pour admettre une solution analytique de sorte que sa résolution est approchée. L'objectif de la physique quantique est d'obtenir une solution de l'équation de Schrödinger qui soit la plus proche possible à celle du système physique réel. L'un des problèmes de la physique des solides qui présente un défi d'actualité pour les physiciens de la matière, c'est de comprendre et maîtriser l'organisation intime de ces particules qui composent des cristaux.

Dans ce chapitre, nous introduirons les différentes méthodes d'approximation utilisées pour le calcul des propriétés électroniques dans les solides. Après avoir montré les limites des approches basées directement sur la fonction d'onde à N corps, nous présenterons la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est basée sur le théorème de Hohenberg-Kohn et servira de cadre théorique général pour cette thèse. Les principes présents sont très généraux et seuls les développements dans le domaine de la matière condensé sont abordés. Par la suite, nous expliciterons le formalisme utilisé, en particulier, l'explication des équations de Kohn-Sham et l'importance de la notion de la fonctionnelle d'échange-corrélation, ainsi que les différents types de fonctionnelles (LDA, GGA...).

I.2. L'équation de Schrödinger d'un solide cristallin :

Un cristal peut être considéré comme un système constitué un grand nombre des particules (électrons-noyaux) en interaction, de sorte que les électrons sont des particules légères et les noyaux sont beaucoup plus lourds.

Dans le cas de l'état stationnaire l'équation de de Schrödinger décrit sous la forme suivant :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{I. 1})$$

H : Opérateur hamiltonien contient l'énergie cinétique et l'énergie potentielle des particules.

ψ : La fonction d'onde du système.

E : L'énergie totale du cristal.

$$H = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{e-n} \quad (\text{I. 2})$$

L'énergie cinétique des N électrons de masse m_e :

$$T_e = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m_e} = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \quad (\text{I. 3})$$

L'énergie cinétique des n noyaux de masse M_n :

$$T_n = \sum_{i=1}^n \frac{P_i^2}{2M_n} = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2M_n} \Delta_i \quad (\text{I. 4})$$

L'interaction coulombienne répulsive électron-électron :

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I. 5})$$

L'interaction coulombienne répulsive noyau-noyau :

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (\text{I. 6})$$

L'interaction coulombienne attractive noyau-électron :

$$V_{e-n} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (\text{I. 7})$$

Z_α, Z_β sont les nombre atomique des noyaux α et β .

\vec{r}_i $i = 1 \dots N$ représente les coordonnées des électrons.

\vec{R}_α $\alpha = 1 \dots n$ sont les coordonnées des noyaux.

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

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

Pour un système possédant n atomes et N électrons, le problème à traiter est un problème à (n+N) particules en interaction électronique. La résolution exacte de l'équation n'est possible que pour l'atome d'hydrogène et les systèmes hydrogénoïdes. Pour les systèmes poly-électroniques l'équation contient $3(z + 1)n$ variables, et puisque on trouve dans un 1cm^3 d'un solide cristallin près de 10^{22} atomes, il est nécessaire de faire appel aux méthodes d'approximation pour résoudre l'équation de Schrödinger d'une manière approchée. Les trois niveaux principaux de simplification généralement utilisés sont :

- 1- L'approximation de Born-Oppenheimer ou l'adiabatique.
- 2- L'approximation Hartree-Fock ou le formalisme de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.
- 3- Les approximations inhérentes à la résolution des équations.

I.3. L'approximation de Born- Oppenheimer :

Cette approximation consiste à supposer que les noyaux sont beaucoup plus lourds que les électrons, se déplacent relativement lentement et peuvent être considérés comme stationnaire on peut donc admettre que les noyaux sont considérés immobiles [1] et la résolution de l'équation de Schrödinger porte uniquement sur la fonction d'onde des électrons, puisque l'énergie cinétique des noyaux devient nulle ($T_n = 0$) et l'énergie d'interaction noyau-noyau (v_{n-n}) devient constante, mais que l'on peut rendre nulle par un choix convenable [2] de l'origine. Donc le nouveau hamiltonien s'écrit sous la forme suivante :

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \quad (I.9)$$

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

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

$$H_e \psi = E_e \psi \quad (I.11)$$

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

L'approximation adiabatique réduit le degré de complexités mais reste difficile à résoudre l'équation, pour cela d'autres approximations sont introduits comme la méthode de Hartree et Hartree-Fock.

I.4. L'approximation de Hartree :

Dans le cas des systèmes polyélectroniques, l'absence des termes de répulsion coulombienne est contournée par l'approximation de Hartree [3] qui considère que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, dans lequel chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons. De ce fait L'Hamiltonien de système s'écrit :

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

Opérateur hamiltonien contient l'énergie cinétique et l'énergie potentielle d'un électron et la fonction d'onde électronique qui permet de résoudre cet Hamiltonien est constituée d'un produit mono-électronique [2] :

$$\psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I. 13})$$

L'équation de Schrödinger à N électrons se ramène à N équations de Schrödinger à 1 électron :

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

$V_{ext}(\vec{r})$ représente l'interaction attractive entre l'électron et les noyaux.

$V_H(\vec{r})$ est le potentiel d'Hartree :

$$V_H(\vec{r}) = \sum_j \int |\psi_j(r')|^2 \frac{e^2}{|r - r'|} dr' \quad (\text{I. 15})$$

I.5. L'approximation de Hartree-Fock :

Cependant la fonction d'onde obtenue appelée produit de Hartree (I.13) n'est pas antisymétrique et ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli [4]. Compte tenu de l'indiscernabilité et du spin des électrons, Fock [5] et Slater proposèrent d'exprimer la fonction d'onde totale Ψ sous la forme d'un déterminant de Slater [6] :

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_1) & \cdots & \psi_n(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_n(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_n) & \psi_2(\vec{r}_n) & \cdots & \psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{I. 16})$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est un facteur de normalisation [7].

Le principe variationnel permet alors de calculer cette fonction en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes monoélectroniques ψ_i . On se ramène ainsi à une équation

d'onde monoélectronique qui est une généralisation de l'équation de Hartree :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_X(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I. 17})$$

$V_X(\vec{r})$ est le terme de Fock [8] défini par son action sur une fonction d'onde $\psi_i(\vec{r})$:

$$V_X(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) = - \sum \delta_{\sigma_i \sigma_j} \psi_j(\vec{r}) \int \frac{\psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r}' \quad (\text{I. 18})$$

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

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

Le terme d'échange de Fock apparaît du fait que les électrons sont des fermions et par conséquent obéissent au principe de Pauli. Si on considère un système à deux électrons uniquement, on trouvera que le terme d'échange est responsable de séparation de l'énergie entre les deux électrons : on voit alors que l'échange est une interaction magnétique effective entre spins, qui émerge à partir d'une interaction purement électrostatique. L'énergie obtenue à partir de l'approximation de Hartree-Fock n'est pas exacte en raison de l'absence qu'on appelle l'énergie de corrélation, elle sera paramétrée dans la théorie de la fonctionnelle de densité.

I.6. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

I.6.1. Origine de la DFT :

Utiliser la densité comme variable au lieu et à la place de la fonction d'onde est l'idée qui a été suggérée par Thomas et Fermi en 1927 [9]. Ils ont proposé de modéliser le terme cinétique de l'équation de Schrödinger par une fonctionnelle particulière explicite de la densité. Le point faible de cette approche résidait dans l'expression de l'énergie cinétique qui ne prenait pas en compte les orbitales atomiques (elle ne permet pas d'expliquer la liaison covalente par exemple) et aussi la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange. Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant à ce dernier une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique, mais le terme de corrélation électronique restait toujours absent dans cette nouvelle approche. Néanmoins, utiliser la densité conduit à des résolutions plus simples que dans le cas de la fonction d'onde. L'approche de

Hohenberg et Kohn a permis de fixer un cadre de travail rigoureux permettant de s'affranchir de toute approximation.

I.6.2. Le théorème de Hohenberg et Kohn :

L'objectif principal de DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité est en fonction de trois variables qu'elle s'agit d'une quantité plus facile à traiter tant que mathématiquement que conceptuellement.

I.6.3. Définition de la densité électronique :

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ est la probabilité de trouver l'un des N électrons dans l'élément de volume $d^3\vec{r}$. $\rho(\vec{r})$ est une fonction positive dépendant seulement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace (3 variables) qui tend vers zéro quand r tend vers l'infini et dont l'intégrale sur tout l'espace donne le nombre N d'électrons [10 – 13] :

$$\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N \quad (I.19)$$

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0$$

I.6.4. Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Si on considère un gaz d'électrons, le potentiel externe agissant sur ces particules détermine l'état fondamental de ce système et la densité de charge correspondante. Ainsi, toutes les quantités physiques concernant cet état (comme par exemple l'énergie totale du système) sont des fonctionnelles du potentiel externe. Comme cela a été démontré initialement par Hohenberg et Kohn, en raison de la correspondance biunivoque existant entre le potentiel externe V_{ext} et la densité électronique de l'état fondamental $\rho(\vec{r})$:

$\rho(\vec{r}) \leftrightarrow V_{ext}$, permettant d'exprimer le premier comme une fonctionnelle de la deuxième, l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit : $E = E[\rho]$

I.6.5. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Le deuxième théorème de Hohenberg et Khon [10] est un principe variationnel analogue à celui proposé initialement dans l'approche Hartee-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde :

$$\frac{\partial E(\psi)}{\partial(\psi)} = 0 \quad (\text{I. 20})$$

mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique :

$$\left(\frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right)_{\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{I. 21})$$

$\rho_0(\vec{r})$ est la densité électronique de l'état fondamental. Ce deuxième théorème stipule que pour tout système multiélectronique avec un nombre d'électron N et un potentiel extérieur V_{ext} . l'énergie totale du système $E[\rho(\vec{r})]$ atteint sa valeur minimale lorsque la densité $\rho(\vec{r})$ correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$:

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{I. 22})$$

La démonstration du fait que l'énergie totale d'un système à l'état fondamental soit une fonctionnelle de la densité électronique, Hohenberg et Khon ont exprimé cette fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$ selon l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (\text{I. 23})$$

Dans laquelle $V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})$ représente le potentiel externe agissant sur ces particules et $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ représente la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Khon. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Khon ne donne aucune indication de la forme de $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$. Il n'existe pas une formulation exacte pour exprimer l'énergie cinétique comme une fonctionnelle de la densité électronique. Les équations de Khon et Sham [14-16] présentent la seule solution de ce problème qui est établie dans l'objectif de fournir des fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Khon [10].

I.6.6. Les équations de Khon et Sham :

La résolution des équations de Kohn et Sham constitue la base des calculs DFT, comme nous avons déjà mentionné la forme exacte de potentiel d'échange-corrélation V_{xc} est inconnue. En 1967 Kohn-Sham [14-16] proposent qu'il existe un système dit système auxiliaire ou fictif d'électrons non interagissant soumis à un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$ tel qu'il ait la même densité électronique que le système réel. Par application du théorème de Hohenberg-Kohn, ce

potentiel auxiliaire est défini de façon unique. La densité électronique peut alors s'identifier de façon exacte à la somme sur les états occupés :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_{occ}} |\phi_i|^2 \quad (I.24)$$

Cette approche réalise une correspondance exacte entre la densité électronique, l'énergie de l'état fondamental d'un système constitué de fermions non interactifs placés dans un potentiel effectif et le système réel à plusieurs électrons en interaction soumis au potentiel réel. De ce fait, la densité électronique et l'énergie du système réel sont conservées dans ce système fictif.

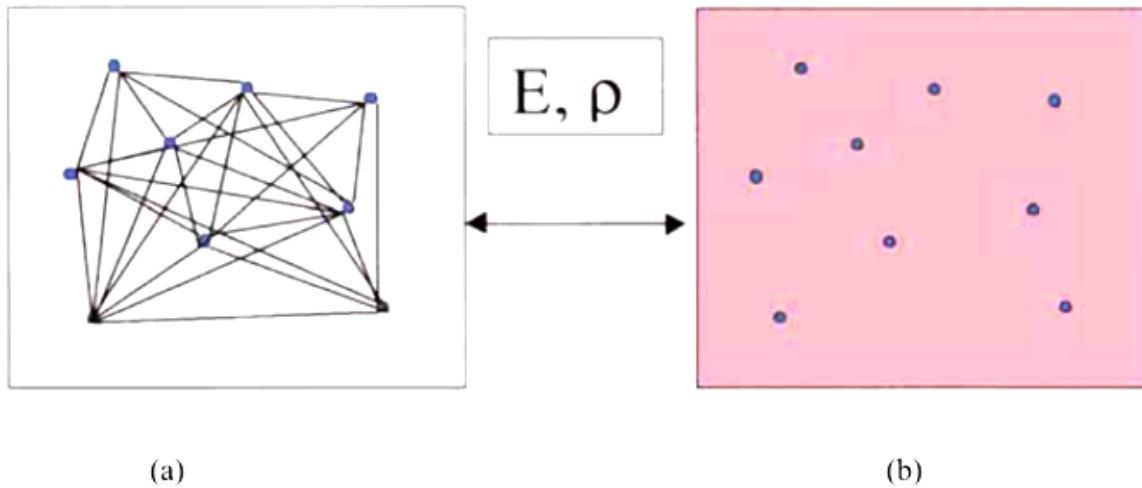


Figure I.1 : (a) Système réel constitué de plusieurs électrons en interaction mutuelle, (b) Système fictif de fermions indépendants de même énergie et de même densité électronique que le système réel.

Pour ce système fictif de particules de type fermions non interactifs, le théorème de Hohenberg et Kohn s'applique également. La fonctionnelle de la densité $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ pour le système interactif peut de ce fait être exprimé comme la somme de l'énergie cinétique du gaz d'électrons non interactif caractérisé par la même densité que celle du système réel. L'interaction de Coulomb classique entre les électrons décrite à travers leur densité de charge (c'est-à-dire le terme d'Hartree) est une fonctionnelle additionnelle décrivant l'interaction inter électronique non fournie à partir du système non interactif. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et de corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = [T_r[\rho(\vec{r})] - T_0[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] - V_H[\rho(\vec{r})]] \quad (I. 25)$$

$T_r[\rho(\vec{r})]$: L'énergie cinétique d'un gaz d'électrons en interaction (réel)

$T_0[\rho(\vec{r})]$: L'énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction.

V_H : Le terme de Hartree

La fonctionnelle de la densité $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (I. 26)$$

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

$$H_{KS}\phi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\phi_i(\vec{r})\rangle = \epsilon_i |\phi_i(\vec{r})\rangle \quad (I. 27)$$

Où le potentiel effectif est de la forme :

$$V_{eff} = V_{ext} + V_H + V_{xc} \quad (I. 28)$$

$$V_{eff} = V_{ext} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (I. 29)$$

I.7. Différents types de fonctionnelles d'échange-corrélation :

I.7.1. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation LDA [17] consiste à considérer que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électron uniforme. La partie d'échange corrélation de l'énergie total de l'état fondamental du système électronique s'exprime selon l'équation suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (I. 30)$$

$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ Représente l'énergie d'échange-corrélation des électrons en interaction mutuelle de densité uniforme $\rho(\vec{r})$.

Dans le cas des matériaux magnétique, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'approximation de la densité de spin local (LSDA) :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}) \rho_{\downarrow}(\vec{r})] d^3 \vec{r} \quad (I.31)$$

I.7.1.1. Les avantages et les inconvénients de la méthode LDA :

En général, les approximations LDA et LSDA donnent des bons résultats pour décrire les propriétés structurales, aussi concernant le paramètre de maille pour la majorité des solides. Le traitement de l'énergie d'échange-corrélation à partir de LDA fonctionne relativement bien dans le cas des métaux pour lesquels la densité est fortement uniforme mais ce modèle reste insuffisant dans les systèmes inhomogènes ou des matériaux comportant des métaux de transition. Outre le problème de la bande interdite.

La LDA sous-estime en général légèrement les distances de liaison et surestime les énergies de cohésion [18].

I.7.2. Approximation du Gradient Généralisé (GGA) :

L'approximation du gradient généralisé (GGA) [19] qui consiste à rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais également de son gradient c.-à-d. inclure une correction de gradient, pour prendre en compte localement des inhomogénéités des densités dans le traitement de l'énergie d'échange-corrélation. L'expression E_{xc} s'écrit en fonction de la densité

électronique et son gradient sera sous la forme suivante [20] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}) \nabla \rho(\vec{r})] d^3 \vec{r} \quad (I.32)$$

La GGA donne une meilleure description du volume à l'équilibre bien qu'elle conduit à une augmentation significative des paramètres de maille de certains matériaux contenant des éléments lourds (métaux de transition), aussi fournissent des bonnes résultats pour modules d'élasticité et des propriétés magnétiques des composés comparativement aux calculs menés dans LDA.

I.7.3. L'approximation EV-GGA :

Il est bien connu que la LDA et la GGA sous-estiment les gaps d'énergie. Ceci est principalement dû au fait qu'elles ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange-corrélation. Engel et Vosko, en considérant ce déficits ont construit une nouvelle forme de la fonctionnelle de la GGA qui a été désignée pour donner un meilleur potentiel d'échange et de corrélation. Cette approche, qui s'appelle EV-GGA [21], fournit un meilleur gap et quelques autres propriétés qui dépendent principalement de l'exactitude du potentiel d'échange et de corrélation. Par contre, dans cette méthode, les quantités qui dépendent d'une description exacte de l'énergie d'échange E_x telle que le volume d'équilibre et le module de compressibilité (Bulk modulus) sont en désaccord avec l'expérience.

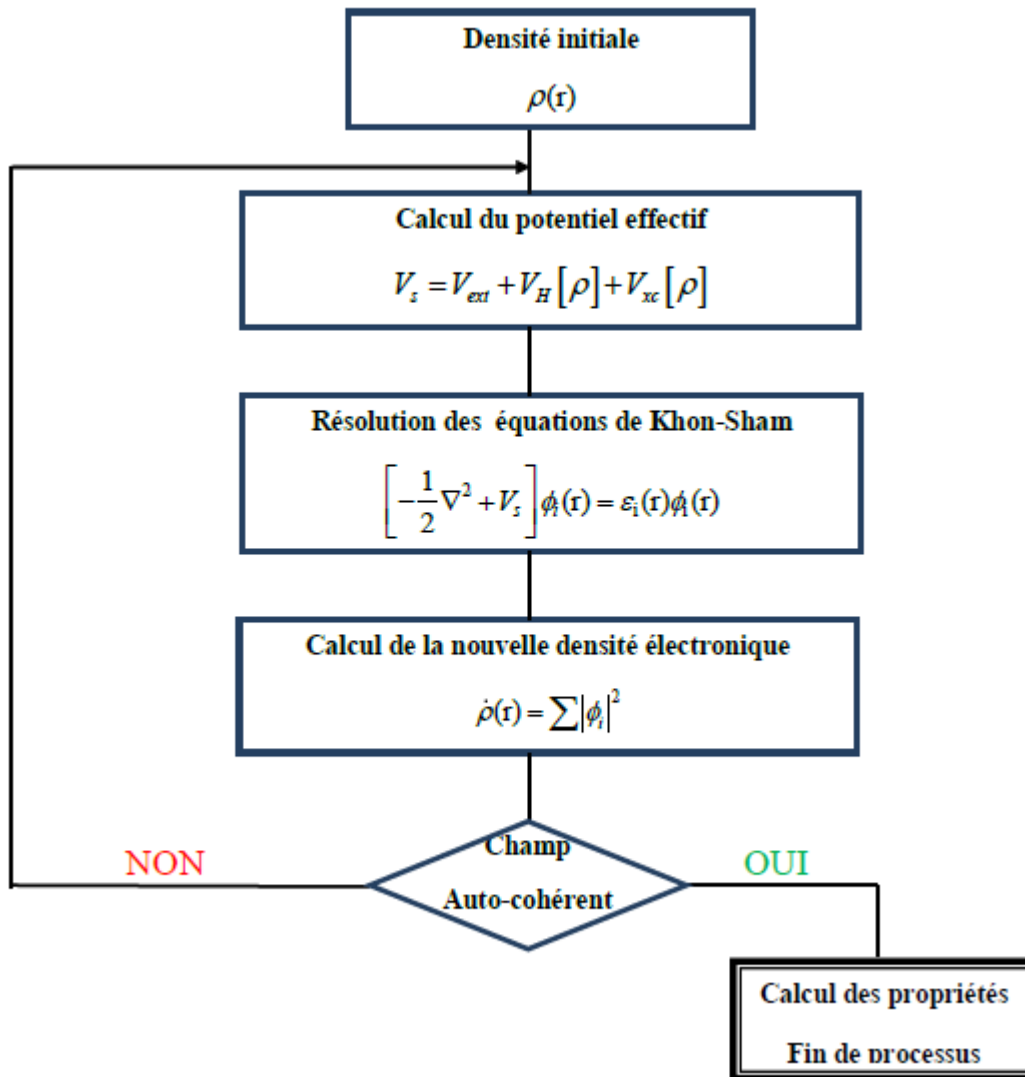


Figure I.2 : Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham

Chapitre II

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

II.1. Introduction :

Les modélisations ab initio ou du premier principe permettent aujourd'hui d'explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière sans aucune connaissance expérimentale. On peut classer les méthodes de calcul de la structure électronique basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en deux groupes : l'approximation des pseudopotentiels et la méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW). Dans la première approche, on garde la partie ondes planes dans les fonctions de base et on remplace les électrons de cœur ainsi que les noyaux par un potentiel effectif ressenti par les électrons de valence, et la deuxième considère explicitement dans les calculs, les électrons de cœur et de valence. La méthode FP-LAPW donne des bons résultats dans les calculs de la structure électronique, à cause de leur flexibilité et de l'existence de plusieurs algorithmes optimisés pour cette base.

II.2. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

En 1937, Slater expose la méthode des ondes planes augmentées APW [1,2], dans laquelle il introduit l'approximation du potentiel *Muffin tin* (MT) [3] (Figure II. 1) pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation, la cellule unitaire se divise en deux régions (Figure II. 2) :

- La première est la région près des noyaux atomiques (région sphérique) où le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme (MT). Certainement, ils varient fortement.
- La seconde décrit la région interstitielle que les électrons sont loin des noyaux considérés comme libres, où le potentiel varie lentement.

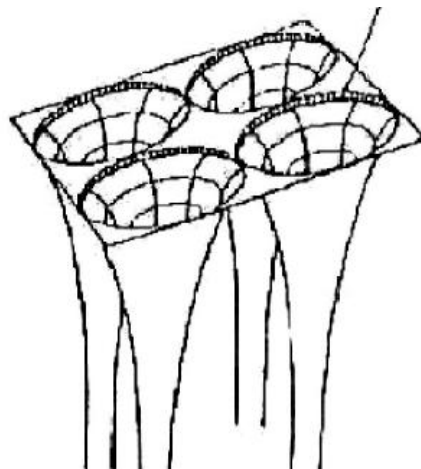


Figure II. 1 : Potentiel *Muffin-tin* (MT).

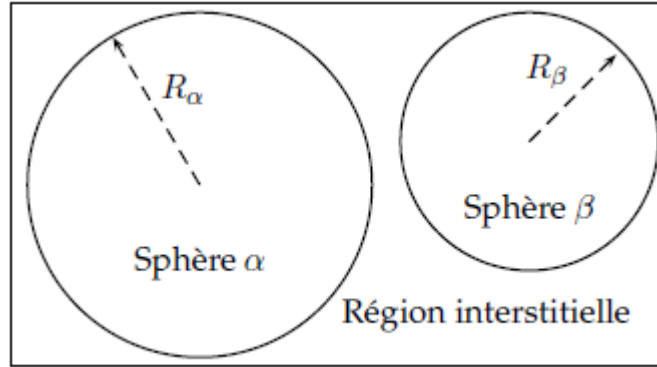


Figure II.2 : Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques du rayons R_α, R_β respectivement

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

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

Les deux régions sphérique et interstitielle sont définies par la fonction d'onde $\emptyset(\vec{r})$:

$$\emptyset(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & R < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{K} + \vec{G})\vec{r}} & R > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 1})$$

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

$C_{\vec{G}}, A_{lm}$: Les coefficients du développement en ondes planes et en harmonique sphérique respectivement.

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

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

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

E_l : Paramètre d'énergie.

$V(r)$: La composante sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales définies par (II. 2) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de la sphère [4] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II. 3})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 respectivement. Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que :

*Les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque le potentiel est constant.

*Les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique, lorsque E_l est correspond à la valeur propre.

Cette approximation donne très bons résultats pour les matériaux compacts (hcp ou cfc), et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction $\phi(\vec{r})$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II. 4})$$

A partir de cette équation (II. 4), les coefficients A_{lm} sont déterminés à partir de ceux des ondes planes C_G et E_l (les paramètres d'énergie). Les fonctions individuelles, étiquetées par G deviennent ainsi compatibles avec les fonctions radiales dans les sphères et on obtient alors des ondes planes augmentées (APWs).

Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme

une fonction de l'énergie. La méthode APW, ainsi construite, présente quelques difficultés liées à la fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (II. 4). En effet, suivant la valeur du paramètre E_l , la valeur de $U_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions des ondes planes. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [5] et par Andersen [4]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(\vec{r})$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $U'_l(r)$ donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

II.3. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $U'_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions $U_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW (II. 2) et la fonction $U'_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU'_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II. 5})$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales U_l et U'_l assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Alors, les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPWs) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r) + B_{lm}U'_l(r)]Y_{lm}(r) & R < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & R > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 6})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction U'_l et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPWs sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPWs sont mieux adaptées que les fonctions APWs. En effet, si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E, une combinaison linéaire reproduira mieux la fonction radiale que les fonctions

APWs. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée U'_l et de l'énergie E_l :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)U'_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II. 7})$$

Où $O((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

La méthode APW reproduit les fonctions d'onde très correctement. Le passage vers la méthode LAPW introduit des erreurs de l'onde de $(E - E_l)^2$ sur la fonction d'onde et des erreurs de l'ordre de $(E - E_l)^4$ sur l'énergie de bande. Les ondes planes linéairement augmentées (LAPW) forment une « bonne » base et toutes les bandes de valence peuvent être traitées dans une seule fenêtre d'énergie.

II.4. Les rôles des énergies de linéarisation E_l :

Les fonctions U_l et U'_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et, par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l . La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes et dans ce cas on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l [6].

II.5. Constructions des fonctions radiales :

Les fonctions de base, ondes planes linéairement augmentées, sont des ondes planes dans la région interstitielle et sont égales aux fonctions radiales à l'intérieure des sphères, avec la condition que les fonctions de base et leurs dérivées premières soient continuées à la limite. Donc, la construction des fonctions de base consiste à déterminer :

-Les fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie $U'_l(r)$

- Les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfont aux conditions aux limites.

II.6. Amélioration de la méthode FP-LAPW :

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [4]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E_l au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, comme les éléments de transition [7-9]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur.

Il existe deux moyens pour traiter cette situation :

- L'usage des fenêtres d'énergie multiple
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales

II.6.1. Les fenêtres d'énergie multiple :

Dans ce traitement par le moyen de fenêtres, une séparation est faite entre l'état de valence et celui de semi-cœur (Figure II. 3) où un ensemble de E_l est choisi pour chaque fenêtre pour traiter les états correspondants. Ceci revient à effectuer deux calculs par la méthode LAPW, indépendants, mais toujours avec le même potentiel.

La méthode FP-LAPW est fondée sur le fait que les fonctions U_l et U_{-l} sont orthogonales à n'importe quel état propre du cœur et, en particulier, à ceux situés à la surface de la sphère. Cependant, les états de semi-cœur satisfont souvent à cette condition, sauf s'il y a l'apparition des bandes «fantômes» entre l'état de semi-cœur et celui de valence [10][11].

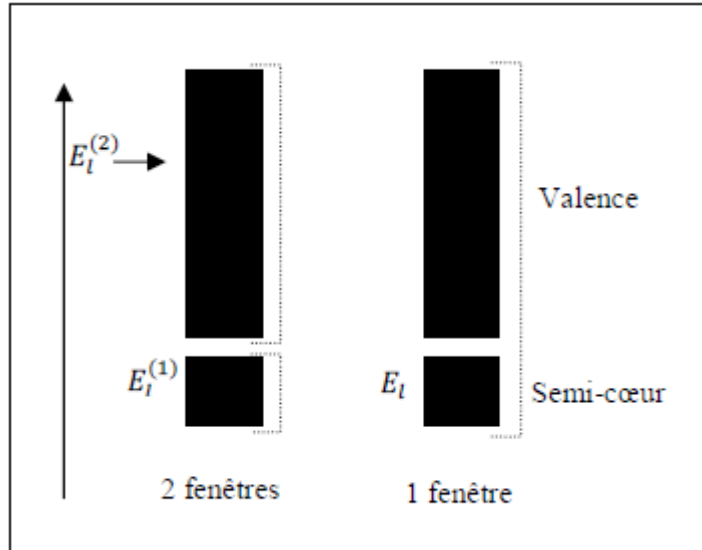


Figure II. 3 : Les Fenêtres d'énergie multiples.

II.6.2. Le développement en orbitales locales :

II.6.2.1. La méthode LAPW+LO :

L'idée principale de cette méthode est de traiter toutes les bandes avec une seule fenêtre d'énergie Singh [12] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une des de ces fonctions :

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm} U'_l(r, E_{1,l}) + C_{lm} U_l(r, E_{2,l})] Y_{lm}(r) & R < R_\alpha \\ 0 & R > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II. 8})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Par exemple, le titane (*Ti*) a les états de cœur $1s, 2s$ et $2p$, les états de semi-cœur et $3s$ et $3p$ et les états de valence $3d$ et $4s$. Les états de cœur sont ceux dont la charge est entièrement confinée à l'intérieur de la sphère atomique correspondante. Ils sont profonds en l'énergie entre 7 à 10 *Ry* au-dessous de l'énergie de Fermi et ne participent pas aux liaisons chimiques avec les autres atomes. Les états de semi-cœur sont ceux dont la charge n'est pas complètement confinée à l'intérieur de la sphère atomique. Ils sont entre 1 et 7 *Ry* au-dessous du niveau de Fermi. Les états de valence sont les états occupés les plus élevés énergétiquement et ont une partie significative de leur charge en dehors de la sphère.

Afin d'améliorer la linéarisation et rendre le traitement le plus cohérent possible, on ajoute la base LO [12] et qui sont des combinaisons linéaires de deux fonctions radiales à deux énergies différentes (par exemple 3s 4s).

L'addition des orbitales locales augmente la dimension de la base LAPW. Le temps de calcul est légèrement augmenté, ce qui permet d'obtenir une meilleure précision.

II.7. Le code Wien2k :

Le code de simulation Wien2k a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par *Peter Balha et Karlheinz Schwartz* [13]. Dans les années qui suivirent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code Wien original ont été développées (appelées, selon l'année de leur parution, Wien93, Wien95 et Wien97). Nous avons utilisé la version Wien2k (année 2000) qui a subi une amélioration notable, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité (multiplateformes), et de convivialité (interface utilisateur) [14]. Le package Wien2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX (LINUX dans notre cas, qui est la version d'UNIX disponible sur les ordinateurs personnels PC à microprocesseurs Intel). Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code, parmi lesquelles :

*Les bandes d'énergie, la densité des états et la surface de Fermi.

*L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre, les optimisations de structure.

*Les propriétés optiques.

*La polarisation des spins (structures ferro, antiferromagnétique ou autres), le couplage spin-orbite.

Initialisation de calcul :

NN : c'est un sous-programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

SYMMETRY : est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupe spatial de notre structure à partir des informations contenues dans le fichier cas.struct (type de réseau,

positions atomiques, etc.), et détermine le groupe ponctuel des différents emplacements atomiques et les matrices des opérations de rotation Correspondantes.

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

KGEM : génère une maille de points K dans la première zone de Brillouin (Z.B.). On spécifie le nombre des points K dans toute première Z.B.

DSTART : produit une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou 'self consistent') par une superposition de densités atomiques produites dans le sous-programme LSTART. L'initialisation du calcul ayant ainsi créé toutes les entrées pour le cycle SCF, le processus est alors lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution.

Calcul auto-cohérent (SCF) :

La deuxième étape est le calcul SCF. Cette étape est constituée des sous programmes sous forme cyclique

LAPW0 (POTENTIELS) : calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb et du potentiel d'échange-corrélation V_{xc} , il utilise la densité d'électrons totale comme input. LAPW0 divise l'espace en une sphère MT (muffin-tin) et une région interstitielle, et calcule le potentiel d'échange et corrélation [15].

LAPW1 (BANDES) : est un sous-programme qui trouve l'Hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres (ces sorties sont enregistrées dans le fichier cas.vector) par une méthode de diagonalisation, cette dernière consomme la plus grande partie du temps de calcul.

LAPW2 (RHO) : Calcule l'énergie de Fermi, les expansions des densités d'électron de valence constituées des densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère MT (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).

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

MIXER: Mélange les densités d'entrée et de sortie.

Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la Figure (II. 4).

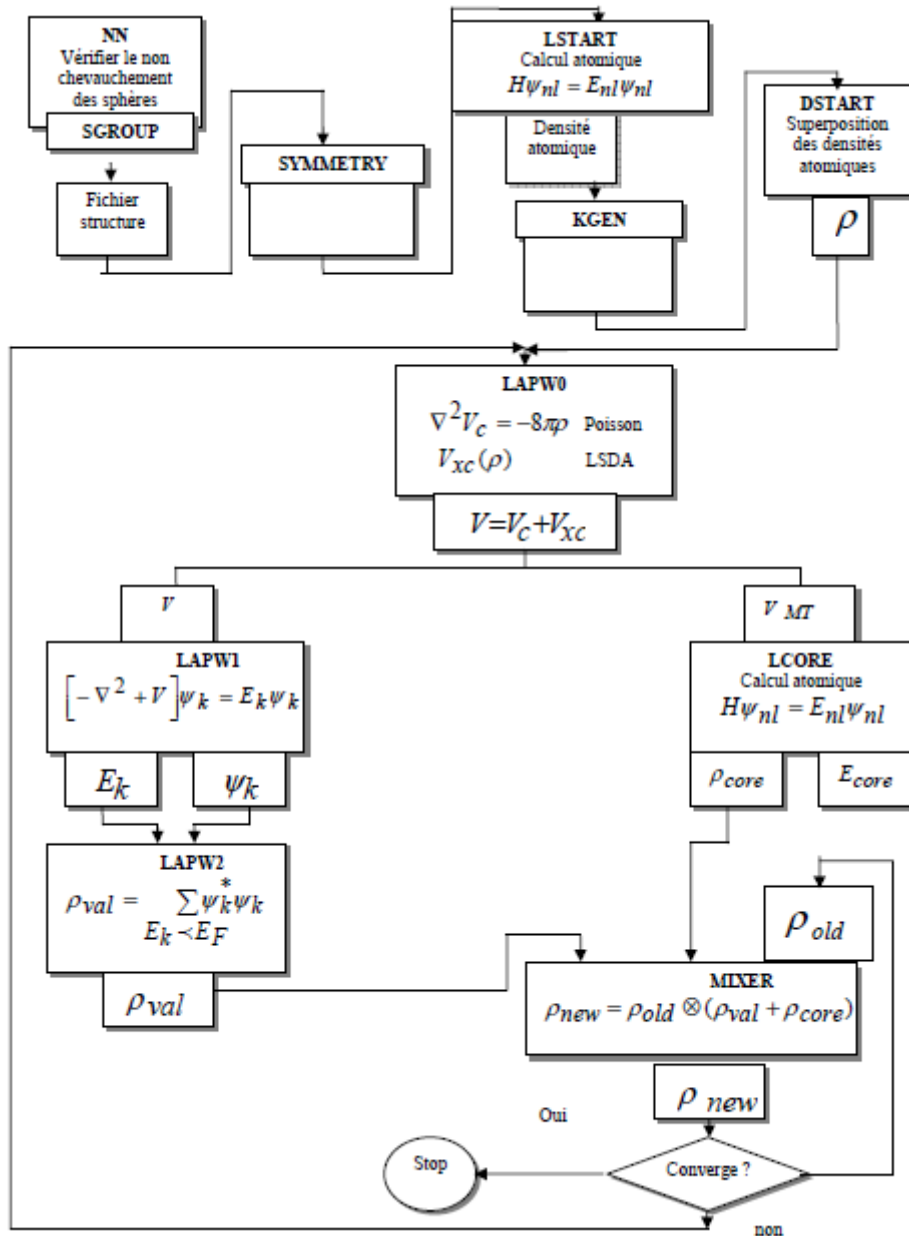


Figure II. 4 : L'organigramme des programmes du code wien2k.

Chapitre III

Généralités sur la thermoélectricité

III.1. La Thermoélectricité :

L'effet thermoélectrique est un phénomène physique caractéristique de certains matériaux contribuant à la conversion de l'énergie. Un matériau thermoélectrique permet de transformer directement de la chaleur en électricité (génération d'électricité) ou de déplacer des calories par l'application d'un courant électrique (application de réfrigération).

III.2. La découverte du phénomène :

En 1821, le physicien Allemand THOMAS SEEBECK remarqua qu'une aiguille d'une boussole est déviée lorsqu'elle est placée entre deux conducteurs de natures différentes et soumis à un gradient de température (Figure III.1) [1]. Seebeck pense à tort que cet effet est dû au champ magnétique induit par la différence de température et qu'il doit être relié au champ magnétique terrestre. Peu de temps après, en 1825, Oersted donne la bonne explication. Il s'aperçoit qu'en réalité, la différence de température crée une différence de potentiel qui, si le circuit est fermé permet le passage du courant et donc induit un champ magnétique.

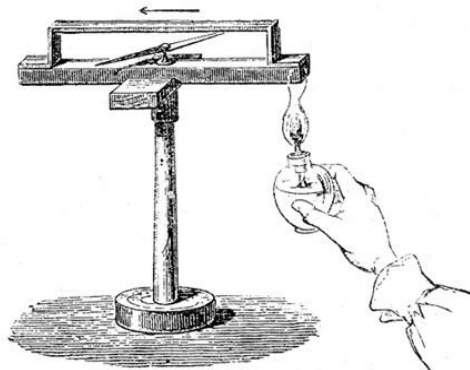


Figure III.1 : Premier dispositif expérimental décrit par Seebeck.

III.3. Les effets thermoélectriques :

III.3.1. Effet Seebeck :

Un champ électrique est généré si l'on soumet un barreau uniquement à un gradient de température. Cet effet est illustré sur la figure III.2 et se traduit par l'équation III. 1 [2] :

$$\vec{E} = S \cdot \vec{\nabla}T \quad (\text{III. 1})$$

. On peut déduire l'équation III. 2 :

$$\Delta V = S \cdot \Delta T \quad (\text{III. 2})$$

Avec \vec{E} le champ électrique généré, S le coefficient Seebeck du matériau s'exprime en V/K, et $\vec{\nabla}T$ le gradient de température et $\Delta T = (T_c - T_f)$ la différence de température (T_c : température coté chaud, T_f : température coté froid.)

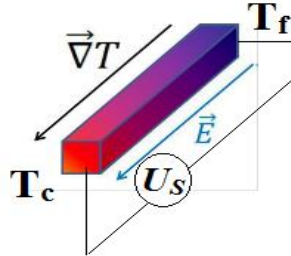


Figure III.2 : Effet Seebeck dans un barreau soumis à un gradient de température $\Delta T = (T_c - T_f)$, U_s c'est le potentiel mesuré.

Bien que l'effet Seebeck se manifeste dans les matériaux homogènes, il est surtout exploité en formant des couples assemblant deux matériaux différents, où la tension Seebeck est proportionnelle à la différence des coefficients Seebeck des deux matériaux $S_{ab} = S_a - S_b$.

III.3.2. Effet Peltier :

En 1834, le physicien Français Jean Peltier [3] découvrit le second effet thermoélectrique : un gradient de potentiel engendre à la fois un flux de charge et un flux de chaleur. Un matériau thermoélectrique permettra donc de générer du froid ou de la chaleur par l'application d'un courant électrique.

Cet effet se manifeste dans les jonctions traversées par un courant électrique. Prenons comme exemple la jonction de Figure III.3, associant deux semi-conducteurs dopés n et P. Lorsque le courant circule du semi-conducteur n vers le P, la jonction refroidit. Si l'on inverse le sens du courant, la jonction chauffe, La quantité de chaleur absorbée ou dégagée Q est proportionnelle au courant injecté I .

$$\vec{Q} = \Pi_{np} \vec{j} \quad (I.3)$$

\vec{Q} : le flux surfacique de chaleur,

Π : coefficient Peltier.

\vec{j} : le flux de charges.

Ce phénomène peut se comprendre qualitativement en remarquant que les particules qui conduisent le courant sont également celles qui transportent l'énergie.

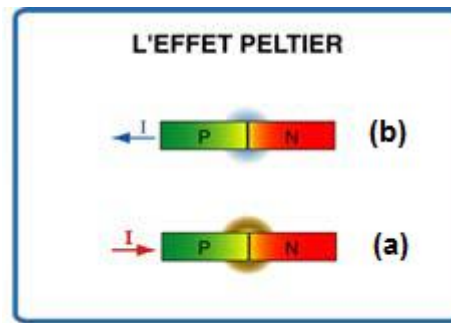


Figure III.3 : l’effet Peltier : chaleur absorbée (a) ou dégagée (b) selon le sens du courant I.

III.3.3. Effet Thomson :

En 1851, le physicien anglais William Thomson montra que les effets Seebeck et Peltier sont liés. On met cette correspondance en évidence lorsqu’on applique simultanément un gradient de température et un courant électrique (Figure III.4). L’effet Thomson définit une chaleur absorbée ou dégagée par unité de temps lorsqu’un courant électrique I traverse une région d’un matériau ayant un gradient de température. On peut quantifier le flux de chaleur émis ou absorbé par unité de volume avec la formule suivante [4] :

$$Q_T = \tau \cdot \vec{j} \cdot \vec{\nabla}T \tag{III.4}$$

Avec τ le coefficient Thomson.

Les coefficients de transport thermoélectriques (Seebeck, Peltier et Thomson) sont reliés par les relations de Kelvin :

$$\begin{cases} \Pi = S \cdot T \\ \tau = T \cdot \frac{dS}{dT} \end{cases} \tag{III.5}$$

La relation (III.5) montre que moins le coefficient Seebeck sera dépendant de la température et moins l’effet Thomson sera important.

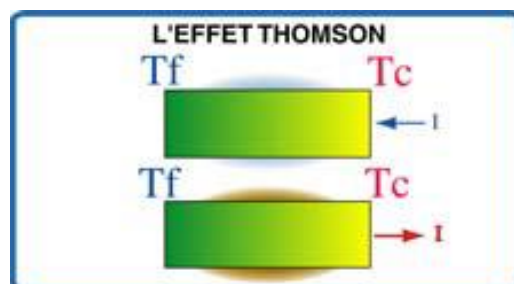


Figure III.4 : Effet Thomson.

III.3. 4. Effet Joule :

La circulation d'un courant électrique à travers un matériau entraîne la création de chaleur proportionnelle au carré de l'intensité de courant. Cet effet correspond à la résistance qu'oppose le matériau au mouvement des électrons, responsables du courant électrique. Tous les matériaux à l'exception des super-conducteurs, produisent de l'effet Joule sous l'action du passage du courant (Figure.III.5). La chaleur Joule s'exprime par la relation suivant :

$$Q_{\text{Joule}} = RI^2 \quad (\text{III. 6})$$

Où R la résistance électrique du matériau

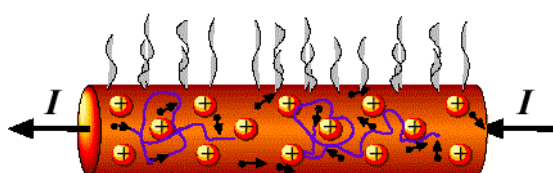


Figure III.5 : Effet Joule

III.4. Association de matériaux thermoélectriques :

Les applications des effets thermoélectriques nécessitent la présence de deux matériaux différents a et b qui constitueront la jonction. Nous avons vu que les effets Seebeck et Thomson peuvent s'appliquer à un seul matériau thermoélectrique. Néanmoins, l'effet Peltier nécessite la présence de deux matériaux et plus particulièrement leur jonction. En associant deux matériaux thermoélectriques électriquement en série et thermiquement en parallèle, l'un dopé n ($S < 0$) et l'autre dopé p ($S > 0$), on crée un couple thermoélectrique (Figure.III.6) qui bénéficiera non seulement de l'effet Peltier mais également de la somme des effets Seebeck et Thomson des deux matériaux.

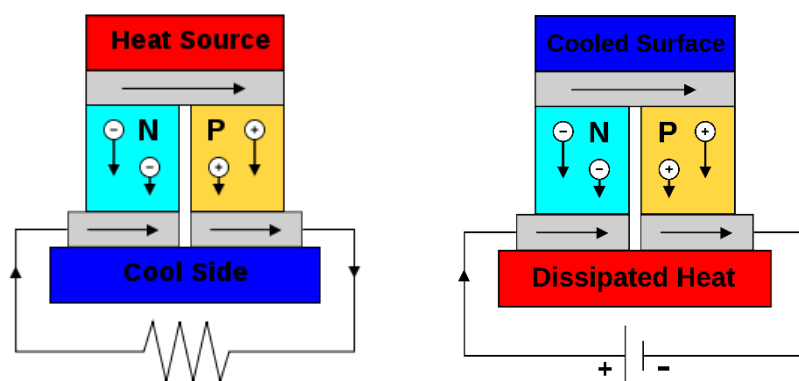


Figure III.6 : Schéma d'un couple thermoélectrique.

La jonction entre les deux matériaux est réalisée par une languette métallique soudée entre les deux extrémités des matériaux.

Des bons matériaux thermoélectriques ont un coefficient Seebeck et une conductivité électrique élevés et par ailleurs une conductivité thermique faible. Ils présentent l'avantage d'être peu encombrant et peu coûteux. Cependant, leur faible rendement énergétique constitue un inconvénient majeur. Les métaux simples, sont de mauvais thermoélectriques et la mise au point de matériaux thermoélectriques suffisamment performants pour envisager des applications est récente, et fait appel à des composés assez complexes. Les meilleurs comportements thermoélectriques sont obtenus avec des matériaux peu conducteurs mais non isolants électriquement, et très mauvais conducteurs de la chaleur. Ce sont essentiellement des matériaux semi-conducteurs.

III.5. Les variables thermoélectriques :

Les variables thermoélectriques sont : la température, la concentration des porteurs de charge et le potentiel chimique.

III.5.1. Le potentiel chimique :

À la limite d'un grand système, l'énergie libre de Helmholtz par unité de volume approche une fonction continue de la densité et de la température [5] :

$$\lim_{\substack{N, V \rightarrow \infty \\ N/V \rightarrow n}} \frac{1}{V} F(N, V, T) = f(n, T) \quad (\text{III. 7})$$

ou, avec une excellente approximation pour de grands N et V

$$F(N, V, T) = V f(n, T) \quad (\text{III. 8})$$

le potentiel chimique est défini par :

$$\mu = F(N + 1, V, T) - F(N, V, T) \quad (\text{III. 9})$$

on a, pour un grand système

$$\mu = V \left[f\left(\frac{N+1}{V}, T\right) - f\left(\frac{N}{V}, T\right) \right] = V \left[f\left(n + \frac{1}{V}, T\right) - f(n, T) \right] \\ \lim_{V \rightarrow \infty} \left(\frac{\partial f}{\partial n} \right)_T \quad (\text{III. 10})$$

La pression est donnée par $p = -(\partial f / \partial v)_T$, les équations (III.8) et (III.10) se réduisent à $p = -f + \mu n$. Puisque $F = U - TS$ où U est l'énergie interne et S l'entropie, il s'ensuit que le potentiel chimique est simplement égal à l'énergie libre de Gibbs par particule :

$$\mu = \frac{G}{N}, G = U - TS + PV \quad (\text{III. 11})$$

III.6. Propriétés de transport thermoélectrique :

III.6.1. L'équation de Boltzmann :

Les phénomènes physiques déterminés par le mouvement des charges électriques sous l'action des champs intérieurs ou extérieurs ou sous l'action d'une différence de température sont appelés effets de transport. Les principaux effets de transport sont : la conductibilité électrique et thermique, les effets thermoélectriques. Pour une description qualitative des effets de transport il suffit de faire appel aux considérations générales concernant le mouvement d'une particule dans un champ de forces. Cependant ce modèle simple ne saurait suffire pour arriver à une description quantitative des phénomènes. On n'arrive à établir des relations précises entre les grandeurs en question qu'en faisant intervenir des méthodes d'étude plus générales permettant de tenir compte de l'importance relative des porteurs de charge se trouvant dans des états différents [6]. La méthode théorique la plus convenable pour procéder à une telle étude est la méthode fondée sur *l'équation cinétique de Boltzmann* [6, 7] qui caractérise la modification de l'état des particules provoquée par différentes actions.

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 $f(r, k, t)$. 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. Dans les états hors équilibre, la fonction de distribution peut dépendre des coordonnées spatiales r et le temps t , et sera caractérisée par $f(r, k, t)$. La fonction de distribution $f(r, k, t)$ au voisinage de r , peut changer en raison du mécanisme dû au phénomène de diffusion, champ électrique externe et les collisions (électron-électron, électron phonon).

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

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{diff} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{champ} + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} \quad (\text{III. 12})$$

f est la nouvelle fonction de distribution

Dans l'état d'équilibre $\partial f / (\partial t) = 0$

La variation due au phénomène de diffusion :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{diff} = -\frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \vec{v}(\vec{k}) \quad (\text{III. 13})$$

Variation due au champ électrique :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{champ} = -\frac{1}{\hbar} \vec{F} \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} \quad (\text{III. 14})$$

Variation due à la collision :

On suppose que $f_n(r, k, t)$ s'approche de la distribution d'équilibre, ainsi :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = -\frac{f - f^0}{\tau} \quad (\text{III. 15})$$

L'équation (III. 12) devient [8] :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \vec{v}(\vec{k}) - \frac{1}{\hbar} \vec{F} \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} + \frac{f - f^0}{\tau} \quad (\text{III. 16})$$

III.7. Les coefficients thermoélectriques :

III.7.1. La conductivité électrique :

III.7.1.1. Définition de la mobilité :

On définit la mobilité de conduction μ_e comme le facteur de proportionnalité reliant la vitesse de dérive des électrons v_e au champ électrique appliqué \vec{E} [9, 10].

$$\vec{v}_e = \frac{q\tau}{m_e} \vec{E} = \mu_e \vec{E} \quad (\text{III. 17})$$

μ_e est la mobilité de l'électron.

q est la charge de l'électron.

τ est le temps de relaxation.

La densité de courant J_e :

$$\vec{J}_e = q n_e \vec{v}_e = \frac{q^2 n_e \tau}{m_e} \vec{E} = \sigma \vec{E} \quad (\text{III. 18})$$

n_e : la concentration électronique.

le facteur de proportionnalité $\frac{q^2 n_e \tau}{m_e}$ est la conductivité électrique σ .

III.7.2. La conductivité thermique :

Dans les semi-conducteurs non magnétiques, la conductivité thermique λ se compose principalement de deux contributions [11] :

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_r \quad (\text{III. 19})$$

où λ_e est la conductivité thermique électronique due aux porteurs de charge et λ_r la contribution due aux vibrations thermiques du réseau (phonons). La conductivité thermique électronique est reliée à la conductivité électrique par la loi de Wiedemann-Franz :

$$\lambda_e = LT\sigma \quad (\text{III. 20})$$

où L est le nombre de Lorentz. Pour un gaz d'électrons libres, ce nombre est égal à :

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2,44 \cdot 10^{-8} \text{ V}^2 \cdot \text{K}^{-2} \quad (\text{III. 21})$$

Dans le cas de la plupart des matériaux thermoélectriques étudiés, le gaz d'électron n'est pas dégénéré et L peut s'écarter de cette valeur. D'une manière générale, le facteur de Lorenz dépend du niveau de dopage du matériau (à travers le niveau de Fermi E_F) mais également de la nature des processus de diffusion des porteurs de charge au sein du matériau. La conductivité thermique de réseau λ_r , ne dépend majoritairement que de l'organisation structurale du matériau. Le calcul de cette grandeur traitée à partir de l'approximation de Debye :

$$\lambda_r = \frac{k_B}{2\pi^2\nu} \left(\frac{k_B}{\hbar}\right)^3 T^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{\tau^{-1}(e^x - 1)^2} dx \quad (\text{III. 22})$$

où $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$, ω la pulsation des phonons, k_B la constante de Boltzmann, \hbar la constante de Planck réduite, θ_D la température de Debye, ν la vitesse du son et τ le temps de relaxation des phonons.

L'expression précédente peut toutefois s'écrire plus simplement pour mettre en évidence les grandeurs essentielles permettant d'étudier ses variations. Ainsi, dans un cristal diélectrique parfait, si l'on suppose que la vitesse du son et le temps de relaxation sont indépendants de la pulsation ω , la conductivité thermique est alors fonction de l'évolution de la chaleur spécifique à volume constant C_v , du libre parcours moyen des phonons l , et de la vitesse du son ν :

$$\lambda_r = \frac{1}{3} C_v \nu l \quad (\text{III. 23})$$

III.7.3. Facteur de mérite :

Les qualités d'un matériau thermoélectrique se mesurent par un nombre sans dimensions, appelé facteur de mérite ZT donné par la relation :

$$ZT = T \cdot S^2 \frac{\sigma}{\lambda} \quad (\text{III. 24})$$

Où :

T la température absolue (K).

S le pouvoir thermoélectrique ou coefficient de Seebeck ($V \cdot K^{-1}$)

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

λ la conductivité thermique (W/m. K).

Le rendement η d'un module thermoélectrique est défini par le rapport de la puissance électrique produite W , sur le flux thermique qui traverse la face chaude Q_c . Son expression est donnée ci-dessous [12 - 14] :

$$\eta = \frac{W}{Q_c} = \frac{\Delta T}{T_c} \times \frac{\sqrt{(1 + ZT)} - 1}{\sqrt{(1 + ZT)} + \frac{T_f}{T_c}} \quad (\text{III. 25})$$

Où T est la température moyenne du module :

$$T = \frac{T_c + T_f}{2} \quad (\text{III. 26})$$

Cette formule a été obtenue en utilisant les hypothèses suivantes.

- Les propriétés thermoélectriques des matériaux sont constantes.
- La température de chaque côté du module est uniforme.
- Tout le flux thermique transitant de la source chaude à la source froide traverse les matériaux thermoélectriques
- Les contacts électriques entre les matériaux thermoélectriques sont supposés parfaits.

On remarque que la formule (III. 25) fait apparaître le facteur de mérite adimensionnel Z et que son influence est important sur le rendement. La figure III.7 représente ce rendement pour différentes valeurs du facteur Z.

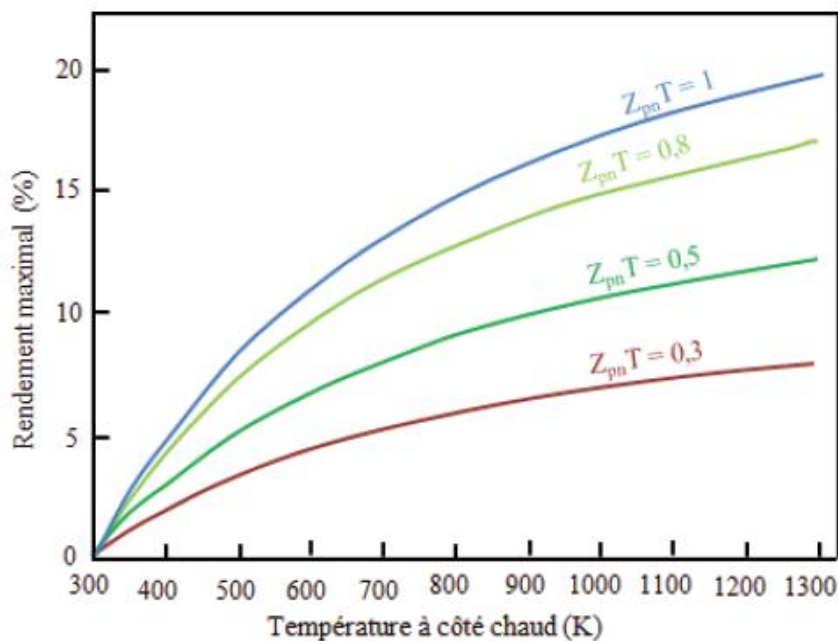


Figure.III.7 : Rendement thermoélectrique en fonction de la différence de température paramétrée par le facteur de mérite $Z_{pn}T$ (La température du côté froid est considéré comme égale à (300K) [15].

III.8. Optimisation des matériaux thermoélectriques :

Nous venons de voir que les matériaux thermoélectriques performants se devaient d'avoir un facteur ZT important donc un facteur de mérite Z élevé. Si l'on revient à son expression III.24 on peut établir les propriétés d'un bon matériau thermoélectrique. Le coefficient Seebeck doit être élevé (influence au carré), la résistivité électrique et la conductivité thermique doivent être faibles. Malheureusement ces deux caractéristiques sont fortement corrélées et les bons conducteurs thermiques sont également les bons conducteurs électriques. La figure.III.8 représente les variations de ses trois paramètres en fonction du logarithme de la concentration en porteurs de charge. Les meilleures valeurs du facteur de mérite sont observées dans la gamme de concentration de porteurs de charges n 10^{18}cm^{-3} à 10^{19}cm^{-3} et que celle-ci correspond au domaine des semi-conducteurs [16, 17].

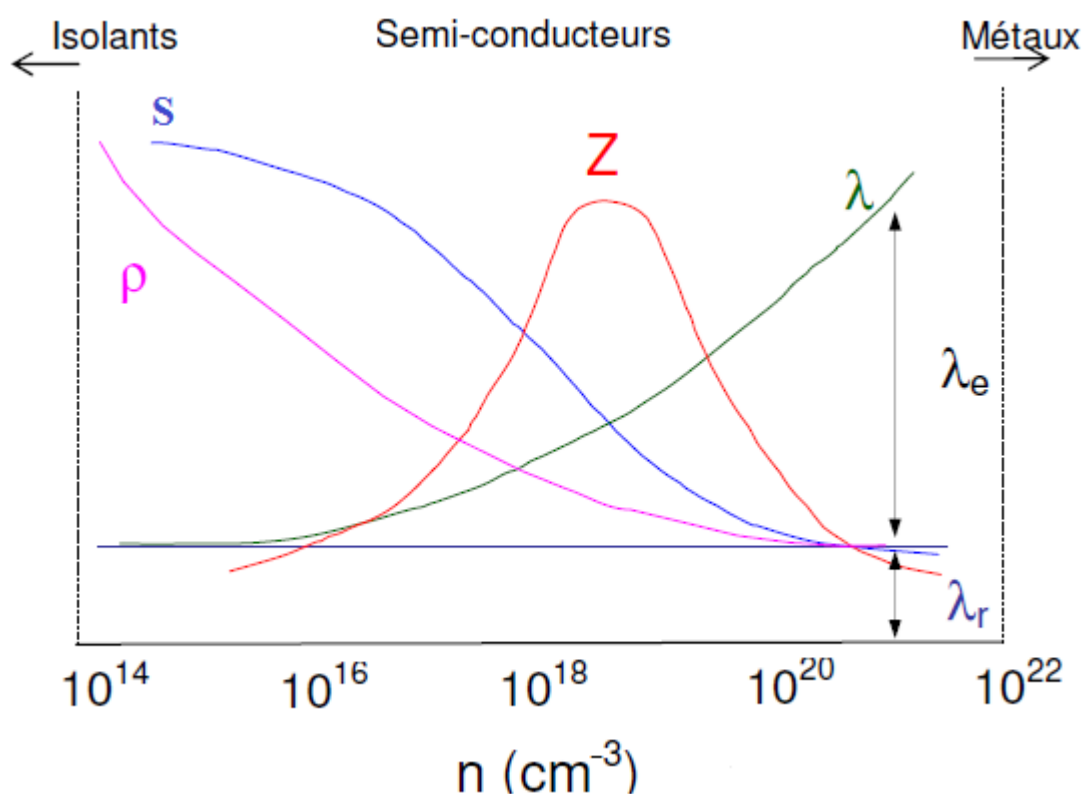


Figure III.8 : Variations à 300 K du pouvoir thermoélectrique S , de la résistivité électrique ρ , des conductivités thermiques totale λ , de réseau λ_r , et électronique λ_e ainsi que du facteur de mérite Z en fonction de la concentration de porteurs n [18].

propriétés	Métaux	Semi-conducteurs	isolants
$S(\mu V/K)$	~ 5	~ 200	~ 1000
$\sigma (\Omega^{-1}m^{-1})$.	$\sim 10^6$	$\sim 10^3$	$\sim 10^{-12}$
$\lambda(W/m. K)$	$\sim 8 \times 10^2$	~ 1	~ 2
$Z(K^{-1})$	$\sim 3 \times 10^{-6}$	$\sim 2 \times 10^{-3}$	$\sim 5 \times 10^{-17}$

Tableau III.1 : Comparaison des propriétés thermoélectriques des métaux, semi-conducteurs et isolants à 300K [19]

III.9. Choix des matériaux :

Afin d'obtenir un facteur de mérite élevé, il faut simultanément un pouvoir thermoélectrique important pour convertir efficacement un gradient de température en différence de potentiel (ou un flux de chaleur en électricité), une faible résistivité électrique pour limiter l'effet Joule et une faible conductivité thermique pour imposer un gradient le plus grand possible. Les facteurs qui interviennent dans l'optimisation de matériaux thermoélectriques tendent à être mutuellement antagonistes, certains critères de sélections ont été établis de manière empirique au cours des années. Ainsi, en Examinant les tendances pour des classes données de matériaux, les travaux de Ioffe [20], Goodman [21], Goldsmid et Douglas [22], Slack [23], Mahan [24], ont permis d'obtenir la liste suivante :

- Obtention d'une concentration de porteurs de charges entre 10^{18} et 10^{21} cm^{-3} ;
- Obtention d'une largeur de bande interdite E_g comprise entre 5 et $10 kT$, pour des températures de travail T :
- Optimisation de μ/KL en réalisant des solutions solides, pour lesquelles l'augmentation du désordre induit une diffusion importante des phonons par un phénomène de fluctuations de masse, de volume ou de charge au sein du réseau ;
- Diminution de la conductivité thermique de réseau pour des composés multiéléments de masse atomique élevée, à grande maille et ayant une faible température de Debye
- Maximisation de $(m^*/m_0)^{3/2} \mu$ avec des composés à structure de bandes multi-vallées (structure cristalline de haute symétrie)
- Présenter une masse effective des porteurs de charge élevée et une forte variation de la densité d'états au niveau de Fermi pour maximiser le pouvoir thermoélectrique

- Augmentation de la mobilité des porteurs pour des composés constitués d'éléments ayant une faible différence d'électronégativité.

Les différents critères qui viennent d'être énoncés permettent de construire une base théorique sur laquelle s'appuyer pour appréhender la thématique de la thermoélectricité. Derrière le constat simple qui laisse à penser qu'obtenir un bon thermoélectrique équivaut à optimiser le ZT, ces différents critères montrent que la difficulté réside dans l'interdépendance des propriétés qui définissent ce facteur de mérite. Au cours des dernières décennies, de nombreuses familles de matériaux ont été étudiées pour leurs propriétés thermoélectriques, avec comme objectif commun un meilleur compromis entre les trois grandeurs qui définissent le facteur de mérite [25].

III.10. Conversion d'énergie par effet thermoélectrique

III.10.1 Génération de puissance :

Un potentiel électrique peut être donc créé en appliquant un gradient de température à deux extrémités d'un matériau (effet Seebeck) et, en connectant une charge entre ces deux extrémités pour fermer le circuit, un courant électrique s'établit (Figure III.9 .a). Comme le signe du potentiel électrique est une fonction du type de matériau (p ou n) et du signe de ΔT , il est possible d'augmenter le potentiel électrique par connexion de deux matériaux, l'un de type n et l'autre de type p, électriquement en série et thermiquement en parallèle (Figure III.9.b). Cette configuration à deux branches (des types n et p) forme un thermocouple qui constitue la brique de base des dispositifs thermoélectriques. En effet, un module thermoélectrique est obtenu par connexion, toujours en série du point de vue électrique et en parallèle du point de vue thermique, de plusieurs thermocouples (Figure III.9.c), ce qui permet d'augmenter encore le potentiel et donc le courant électrique. Ces modules sont donc utilisés pour la réalisation des générateurs thermoélectriques TEG (*ThermoElectric Generator*).

III.10.1.1. Application :

Les générateurs thermoélectriques (TEG) basés sur le principe décrit ci-dessus sont utilisés depuis longtemps pour la génération de puissance électrique, allant de basses puissances (microwatts) jusqu'aux hautes puissances (quelques kilowatts), à partir de sources de chaleur. En 2011, la société Biolite [26] a débuté la commercialisation d'un petit réchaud à bois à combustion performante dont la structure est donnée (Figure III.10, Figure III.11), le dispositif produit 2 W sous une tension de 5 V.

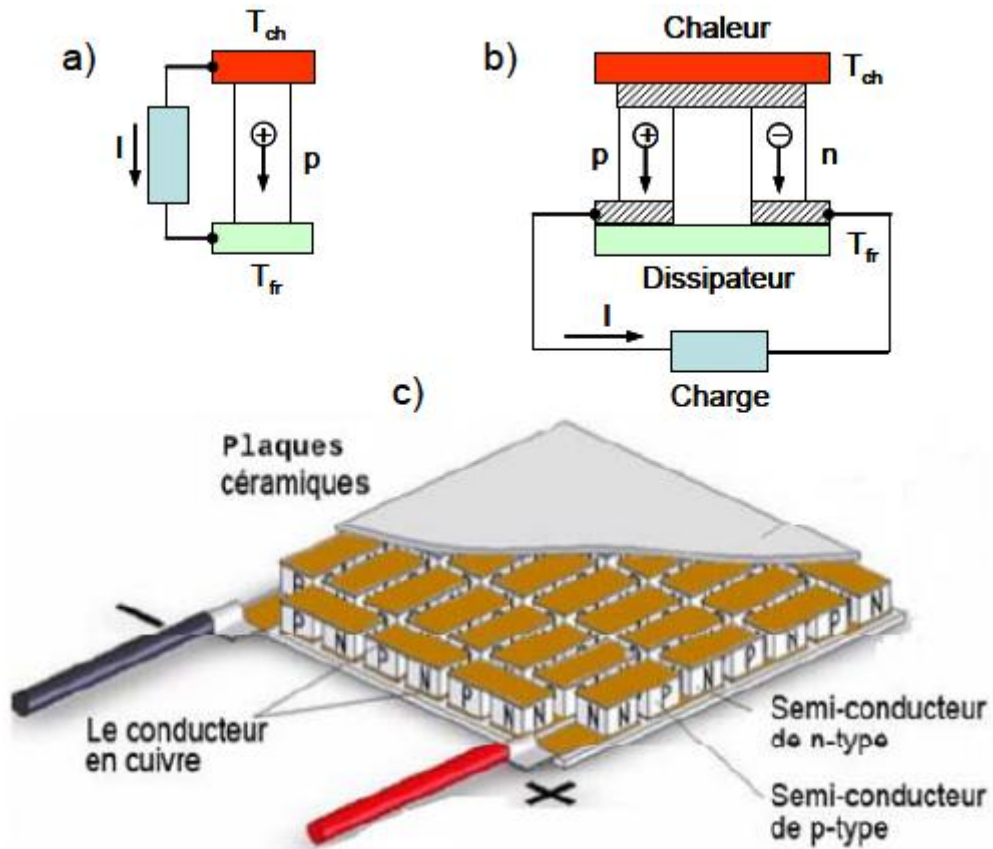


Figure III.9 : Schéma de principe d'une branche thermoélectrique (a), d'un thermocouple (b), et d'un module thermoélectrique (c).

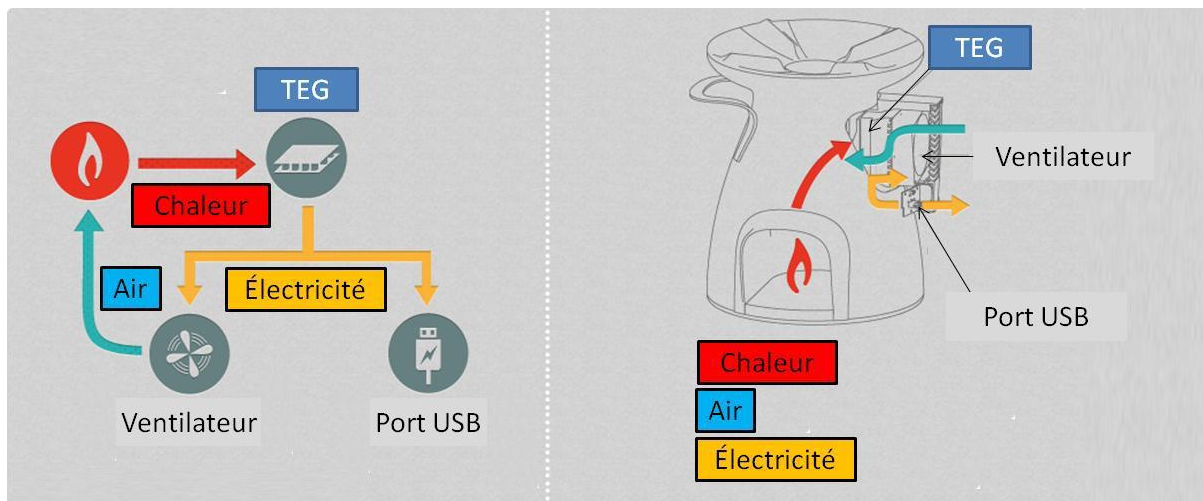


Figure III.10 : Dispositif d'un four avec un module thermoélectrique.



Figure III.11 : Module thermoélectrique (four à bois avec module thermoélectrique intégré pour la production d'électricité)

En ce qui concerne les sources de basse puissance, on peut donner comme exemple les montres commercialisées par Seiko (1998, Japon) (Figure.III.12) qui utilisent la différence de température de quelques degrés entre la température ambiante et celle du corps humain pour générer une puissance de $\sim 22 \mu\text{W}$ (à une tension $\sim 0,3 \text{ V}$), suffisante pour motoriser une montre [27,28].

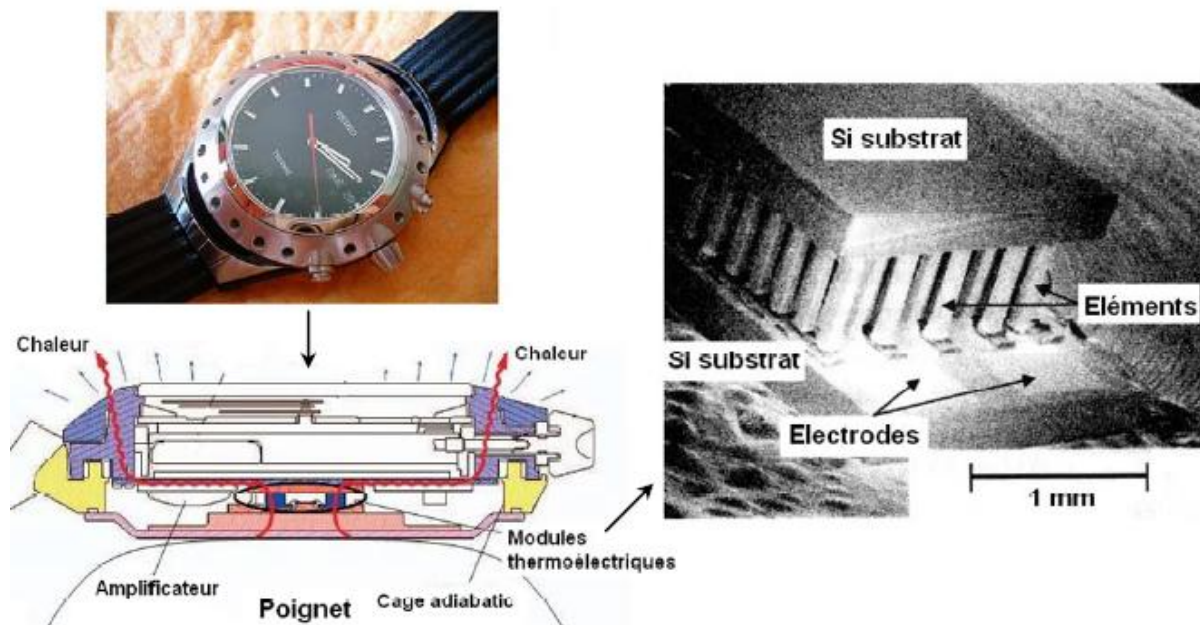


Figure III.12 : Montre Seiko Thermic utilisant la différence entre la température ambiante et celle du corps humain [27].

III.10.2 Refroidissement :

Le thermocouple considéré sur la (Figure.III.13.b) peut être utilisé comme réfrigérateur si la charge est remplacée par une alimentation (Figure.III.13.a). Ainsi, par effet Peltier, le courant dans le circuit établit un gradient de température ΔT entre les deux côtés du thermocouple. Même si le chauffage par effet Joule est beaucoup plus efficace, la principale application de ce type de thermocouple vise la fonction de refroidisseur.

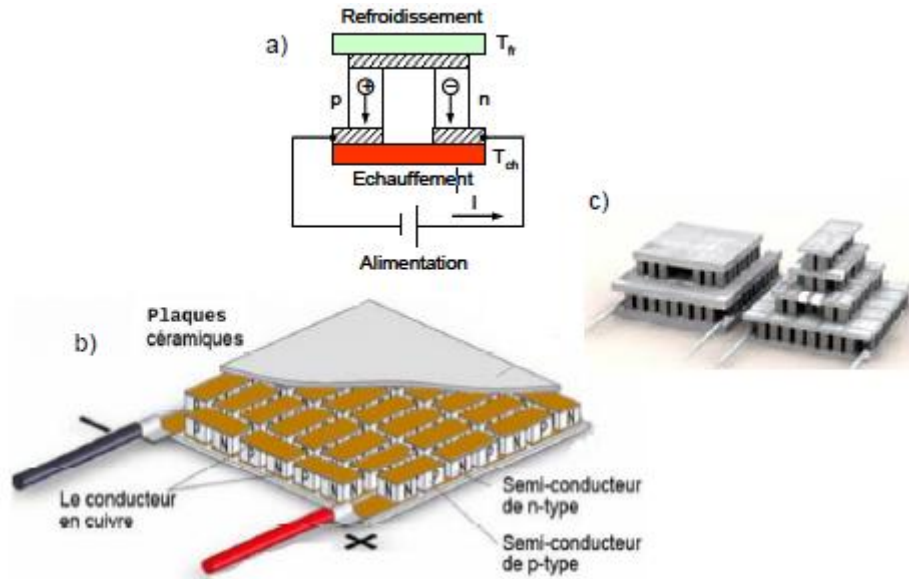


Figure III.13. Schéma de principe d'un thermocouple thermoélectrique (a), module thermoélectrique (b), et convertisseurs complets composés de plusieurs modules en cascade.

III.10.2.1 Applications :

Actuellement, plusieurs types de dispositifs à base de modules thermoélectriques sont commercialisés pour différents domaines d'applications : domestique (réfrigérateurs portables, (Figure.III.14.a), automobile (sièges localement refroidis, (Figure.III.14.b), électronique (refroidissement actif et local des microprocesseurs) [29, 30].

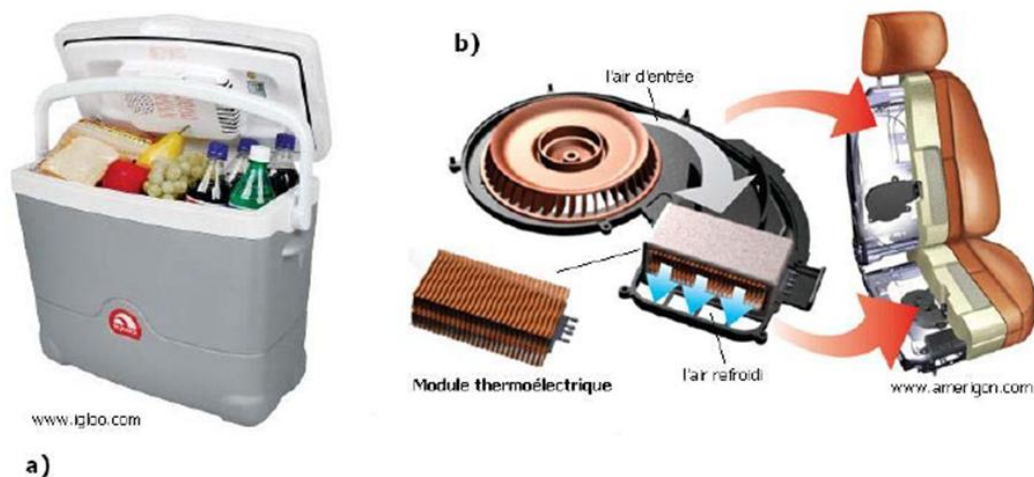


Figure.III.14 : Applications de refroidissement à base de modules thermoélectriques :(a) réfrigérateur portable, (b) siège automobile.

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1. Introduction :

L'objectif de ce chapitre est l'étude des propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau le module de compressibilité), propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielles) et les propriétés thermoélectriques (coefficient de Seebeck, figure de mérite ...) des composés TiX_2 ($X= S, Se$ et Te). Les calculs ont été effectués par l'utilisation du code (WIEN2k), basé sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé plusieurs approximations à savoir l'approximation LDA, l'approximation GGA et EV-GGA.

IV.2. Détails de calculs :

La première étape dans ce genre de calculs consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul. Les rayons de Muffin-tin (R_{MT}) donnés en unités atomiques (u.a). Les valeurs de R_{MT}^{min} que nous avons utilisées pour TiX_2 ($X= S, Se$ et Te) basé sur deux critères :

- 1- S'assurer de l'intégration de la majorité des électrons du cœur dans la sphère (Muffin-tin).
- 2- Eviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).
 - Le paramètre de coupure $R_{MT}^{min} * K_{max}$, R_{MT}^{min} est le plus petit rayon de la sphère MT et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres.
 - (G_{max}) est la norme du plus grand vecteur réciproque utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.
 - Le nombre de points k considéré dans la zone irréductible de Brillouin.

Sachant que la convergence de l'énergie totale par maille du cristal dépend du nombre de points k employés dans le calcul, l'échantillonnage de la zone de Brillouin a été fait avec soin en utilisant la technique des points spéciaux de Monkhorst et Pack [1, 2].

IV.3. Les propriétés structurales des composés TiX_2 ($X= S, Se$ et Te)

IV.3.1. Structures cristallographiques des TiX_2 ($X= S, Se$ et Te) :

Dans les conditions ambiantes les dichalcogénures de titane cristallisent dans la structure hexagonale Figure IV.1 de groupe d'espace $(p\bar{3}m1)$ [3, 4]. La maille élémentaire contient 3

atomes occupant les positions suivantes :

Ti : (0, 0,0) ;

(X= S, Se et Te) : (1/3, 2/3, 1/4) ; (2/3, 1/3, 3/4).

La représentation schématique de la structure TiX_2 (X= S, Se et Te) est donnée sur la figure.

IV.1 :

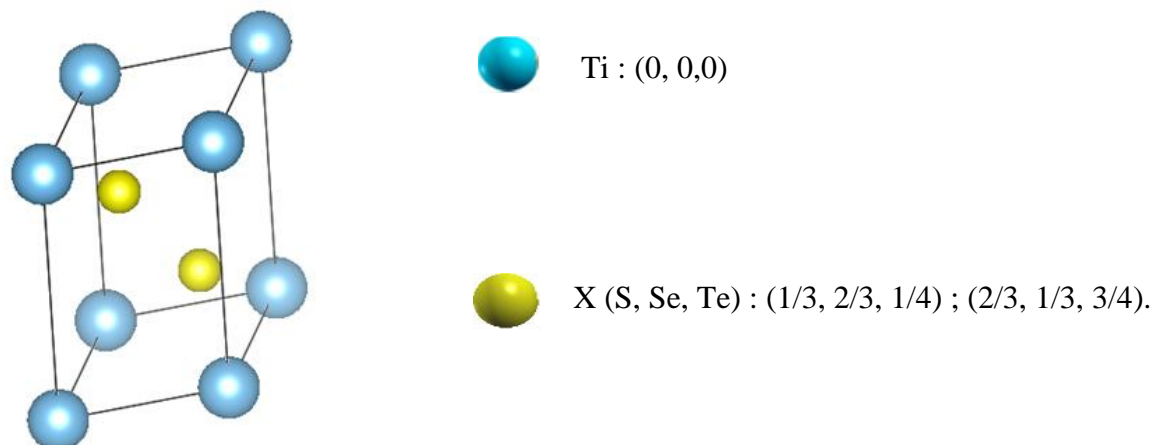


Figure IV.1 : La structure cristalline hexagonale du composé TiX_2 (X= S, Se et Te).

La configuration électronique de chaque élément est :

[Ti]: $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 4S^2 3d^2$

[S]: $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^4$

[Se]: $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 4S^2 3d^{10} 4P^4$

[Te]: $1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 4S^2 3d^{10} 4P^6 5S^2 4P^{10} 5P^4$

IV.3.2. Optimisation des propriétés structurales des TiX_2 (X= S, Se et Te) :

La démarche adaptée pour optimiser les propriétés structurales des TiX_2 (X= S, Se et 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. Les résultats obtenus ont été ajustés par l'équation empirique de Murnaghan qui est donnée par l'expression suivante [5] :

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

E_0 et V_0 étant l'énergie et le volume à l'état fondamental.

B , B' sont respectivement le module de compressibilité à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression P :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P}$$

et la constante du réseau a à l'équilibre donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$. Les calculs sont effectués en utilisant la méthode FP-LAPW avec les deux approximations LDA et GGA. La procédure utilisée pour déterminer les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre consiste à évaluer l'énergie totale du système pour différentes valeurs de a , c/a à volume constant.

Les courbes de convergence de l'énergie totale en fonction de $R_{MT} * K_{max}$, et de l'énergie totale en fonction de points k sont données dans la figure IV.2.

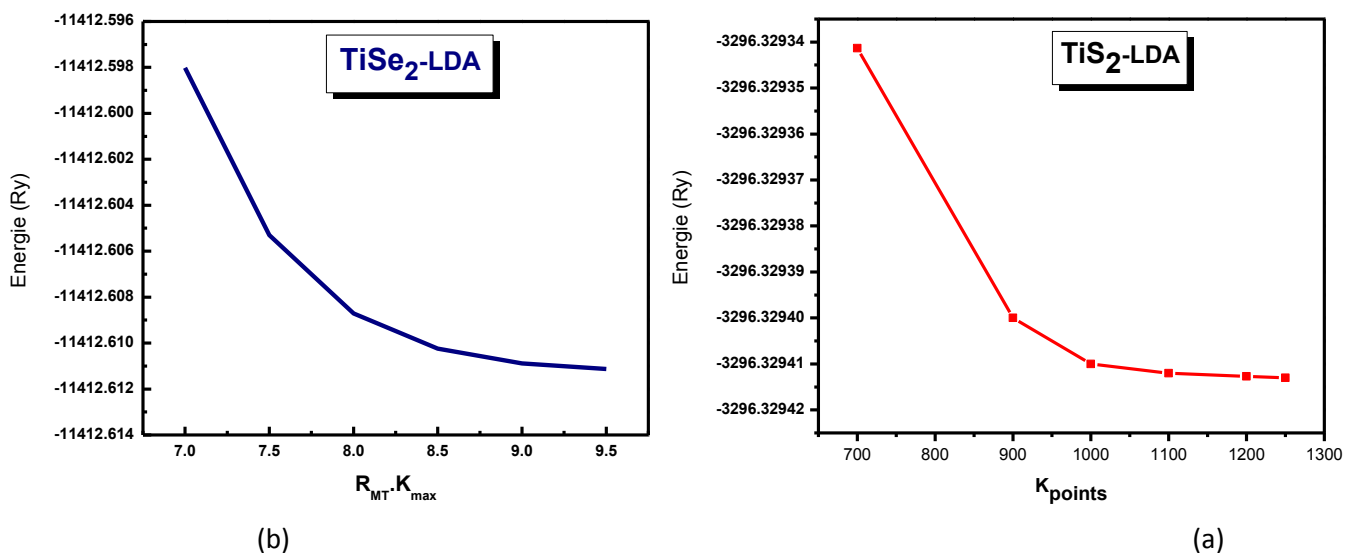


Figure IV.2 : Courbes de convergences des énergies (a) en fonction des points k , (b) en fonction de $R_{MT} * K_{max}$.

Le tableau ci-dessous représente les paramètres de convergence obtenus et utilisés pour calculer les propriétés physiques des composés TiX_2 ($X= S, Se$ et Te).

Le composé	Approximation		$R_{MT} * K_{max}$	K_{points}	$R_{MT}(Ti)$	$R_{MT}(S, Se, Te)$
TiS₂	LDA	No spin	9	1000	2	2
		Spin	9	1000	2	2
	GGA	No spin	9	1000	2	2
		Spin	9	1000	2	2
TiSe₂	LDA	No spin	9	1000	2	2.1
		Spin	9	1000	2	2.1
	GGA	No spin	9	1000	2	2.1
		Spin	9	1000	2	2.1
TiTe₂	LDA	No spin	9	1000	2	2.2
		Spin	9	1000	2	2.2
	GGA	No spin	9	1000	2	2.2
		Spin	9	1000	2	2.2

Tableau IV.1 : Les valeurs de $R_{MT} * K_{max}$, K_{points} , R_{MT} de Ti, S, Se et Te pour les composés TiX_2 ($X= S, Se$ et Te).

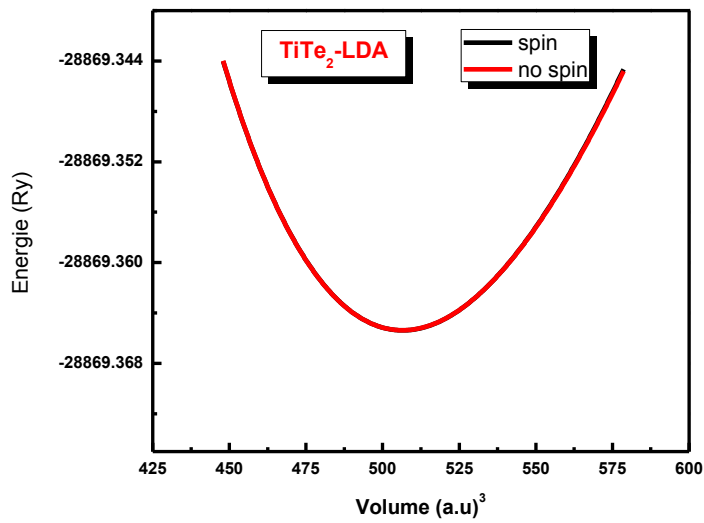
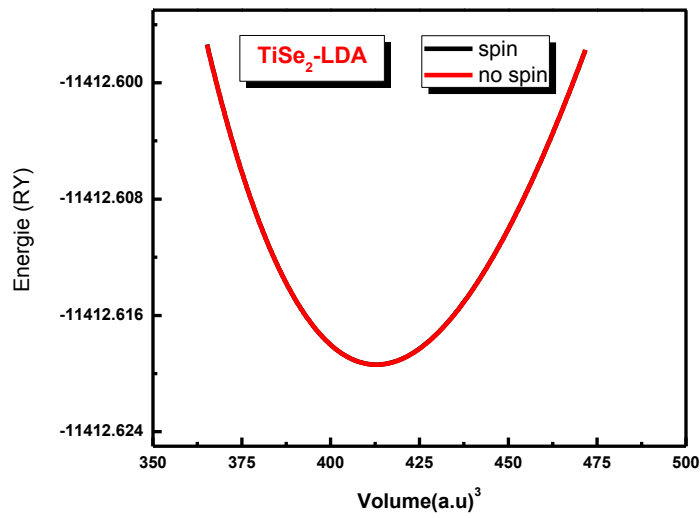
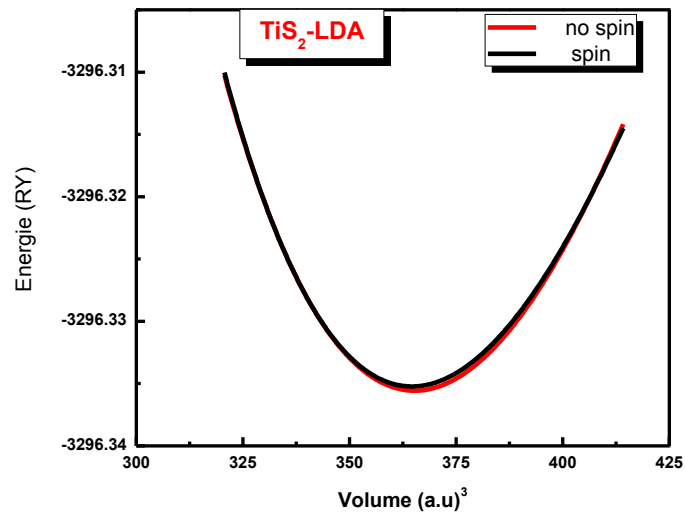
No spin : Sans spin polarisé.

Spin : Avec spin polarisé.

IV.3.3. Etude de la stabilité des composés TiX_2 ($X= S, Se$ et Te) :

Nous avons calculé la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé TiX_2 ($X= S, Se$ et Te) en utilisant les deux approximations GGA et LDA dans le cas spin et non spin polarisé

A partir de la figure IV.3 on constate que le cas le plus stable est le cas non spin polarisé (non magnétique) pour les composés TiX_2 ($X= S, Se$ et Te) quelques soit l'approximation appliquée (LDA ou GGA).



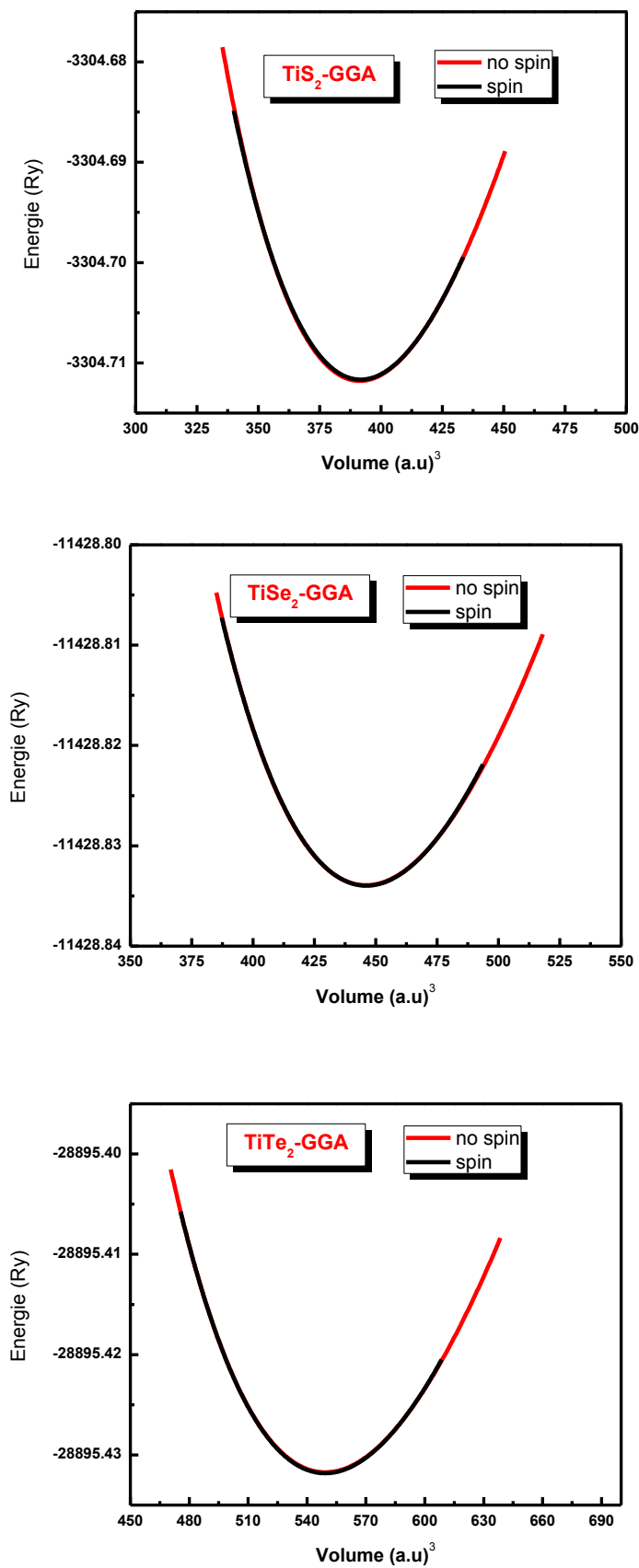
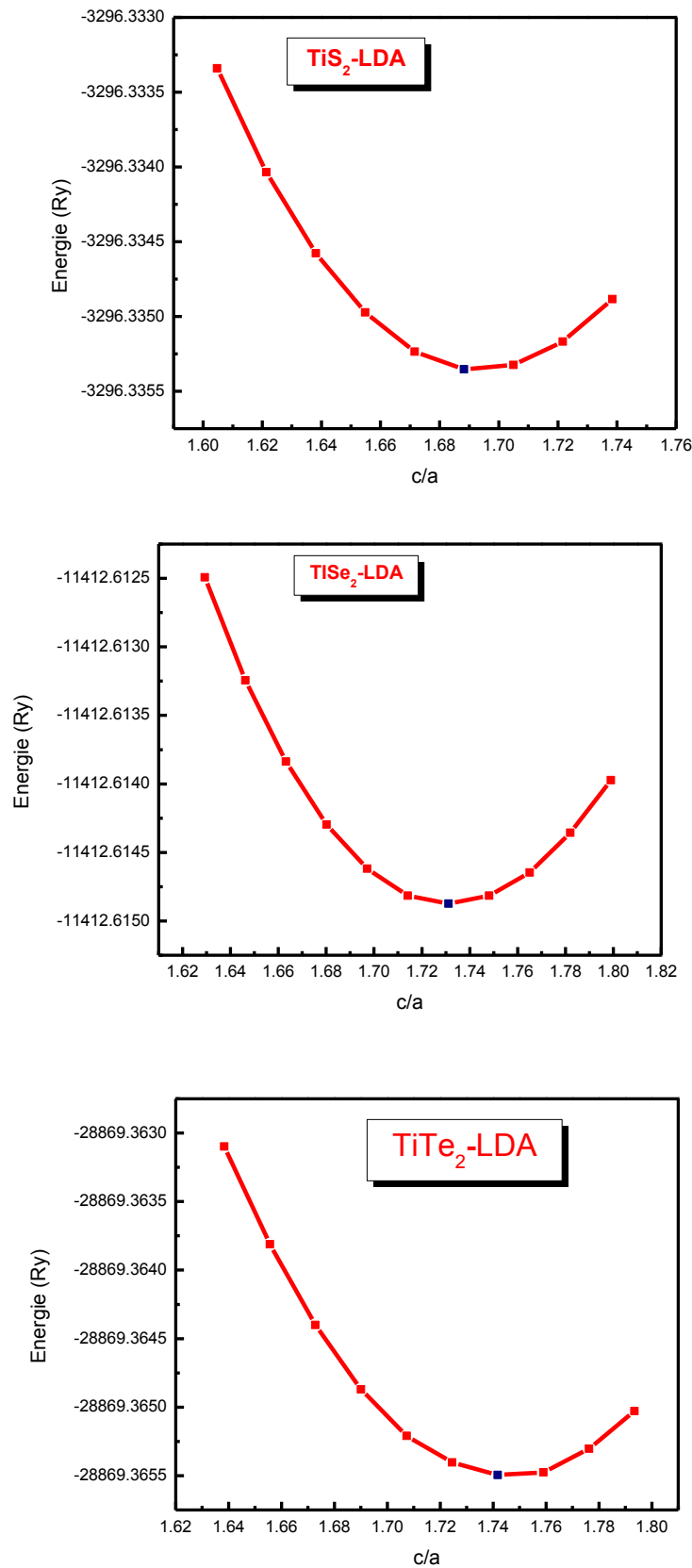


Figure IV.3 : La variation de l'énergie en fonction du volume du TiX₂ (X= S, Se, Te)

La variation de l'énergie totale du système on fonction de c/a :



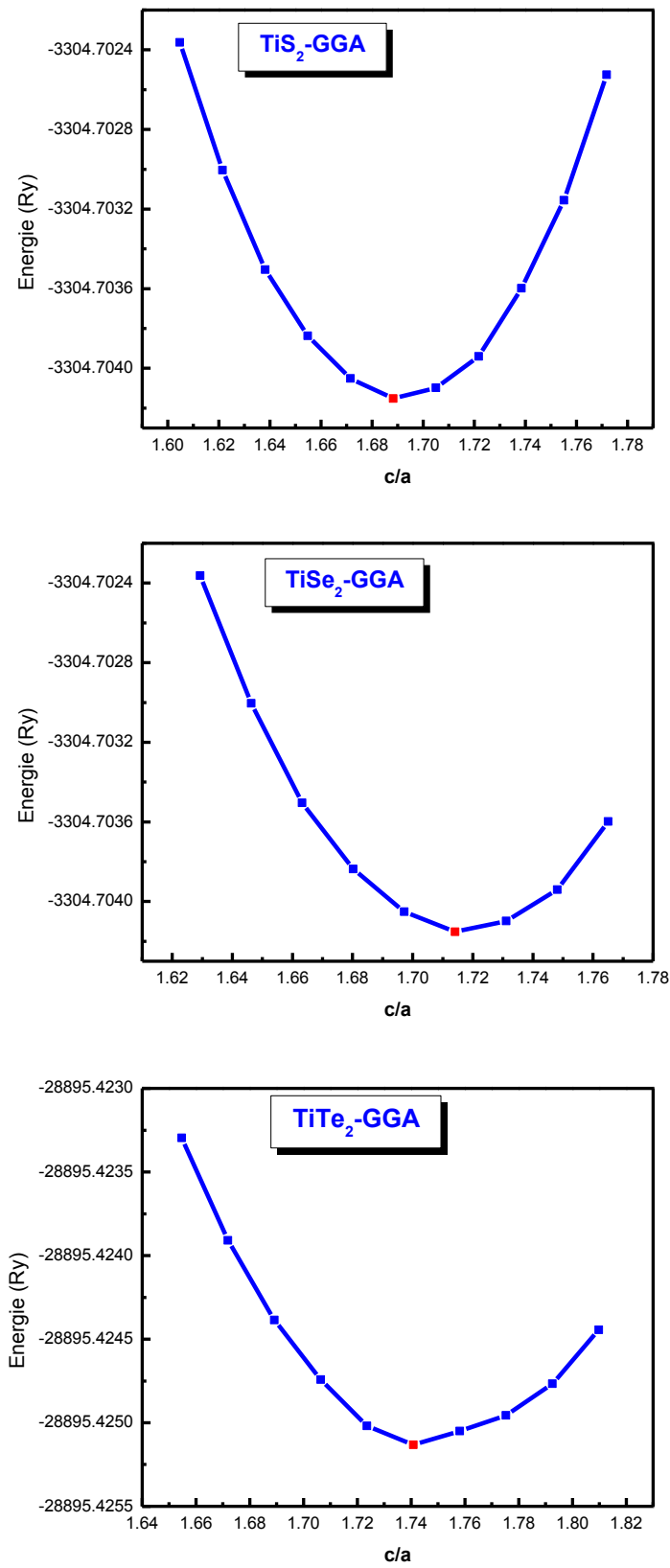


Figure IV.4 : l'énergie totale du système on fonction de c/a du TiX_2 ($X= S, Se$ et Te).

Dans le tableau IV.2, nous avons rassemblé toutes les grandeurs à l'équilibre telles que la constante du réseau a , c/a le module de compressibilité B et son dérivé B' , l'énergie totale calculées de façon ab- initio en utilisant la LDA et la GGA.

Nous avons aussi inclus dans le Tableau IV.2 les valeurs expérimentales afin de faciliter la comparaison.

Nos calculs nous a permis de retirer les conclusions suivantes :

- ❖ Les valeurs obtenues dans l'approximation LDA sont inférieures à celles trouvées dans l'approximation GGA
- ❖ L'augmentation du paramètre du réseau à l'équilibre lors du remplacement de l'atome S par l'atome Se et Te quel que soit l'approximation utilisée
- ❖ Le module de compressibilité diminue d'une façon remarquable lors du remplacement d'un atome S, par Se puis Te quel que soit l'approximation appliquée.

Les composés		LDA	GGA	Résultats Expérimentaux	Erreur relative	
					LDA	GGA
TiS ₂	a (Å)	3.343	3.421	3.406 [3]	-0.019	+0.004
	c (Å)	5.643	5.775	5.693 [3]	-0.009	+0.014
	c/a	1.688	1.688	1.671	+0.010	+0.010
	B (GPa)	114.406	95.121			
	B'	3.125	3.961			
	E_{min} (Ry)	-3296.3356	-3304.7118			
TiSe ₂	a (Å)	3.464	3.555	3.539 [3]	-0.022	+0.005
	c (Å)	5.993	6.100	6.006 [3]	-0.002	+0.015
	c/a	1.730	1.716	1.697	+0.019	+0.011
	B (GPa)	95.317	80.697			
	B'	4.099	3.946			
	E_{min} (Ry)	-11412.6194	-11428.8339			
TiTe ₂	a (Å)	3.690	3.790	3.769 [4]	-0.021	0.006
	c (Å)	6.424	6.602	6.496 [4]	-0.011	0.016
	c/a	1.741	1.742	1.724	0.0098	0.010
	B (GPa)	74.859	60.838			
	B'	4.206	4.117			
	E_{min} (Ry)	-28869.3654	-28895.4317			

Tableau IV.2 : Les propriétés structurales du TiX₂ (X= S, Se et Te), constante du réseau $a, c/a$, le module de compressibilité B , sa dérivée B' et l'énergie minimale E_{min} (Ry).

IV.4. Propriétés électroniques :

IV.4.1. La structure de bandes d'énergie :

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions de hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les semi-conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de bandes de conduction dont la plus haute et la plus basse de celles-ci respectivement sont séparées par une bande interdite ou gap. On définit le gap d'énergie comme la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. La première zone de Brillouin de la structure hexagonale est illustrée dans les figures IV.5

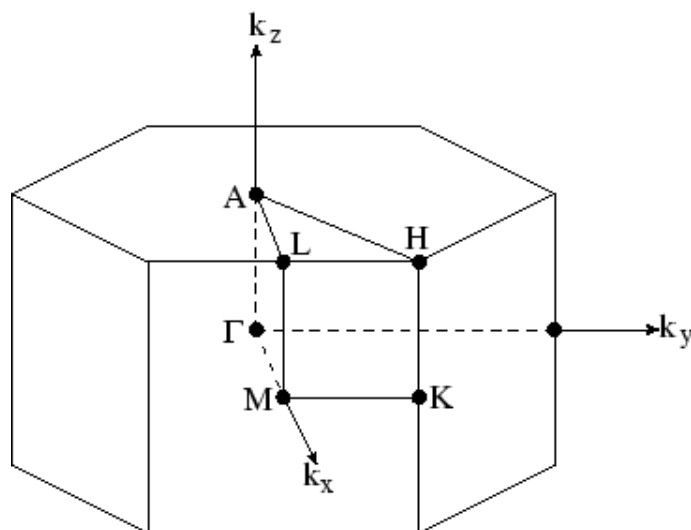


Figure IV.5 : Représentation graphique de la première Zone de Brillouin (hexagonale).

Nous avons calculé la structure de bandes pour les composés TiX_2 ($X= S, Se$ et Te) en utilisant les approximations LDA, GGA et EV-GGA pour le terme exchange-corrélation. Nos résultats sont illustrés dans la figure. IV.6, Figure. IV.7, Figure. IV.8.

Pour TiS_2 nous constatons que le minimum de la bande de conduction situé au point M et le maximum de la bande de valence se trouve au point Γ de la première zone de Brillouin, Cela prouve que le composé est un semi-conducteur avec un gap indirect égale à $\sim 0.32eV$ pour l'approximation EV-GGA, d'autres calculs ont indiqué l'existence d'un gap de $0,2 - 0,3 eV$ [6].

Pour $TiSe_2$ et $TiTe_2$ on note qu'il ya un chevauchement des bandes se qui conduit à dire que les deux composés sont métalliques.

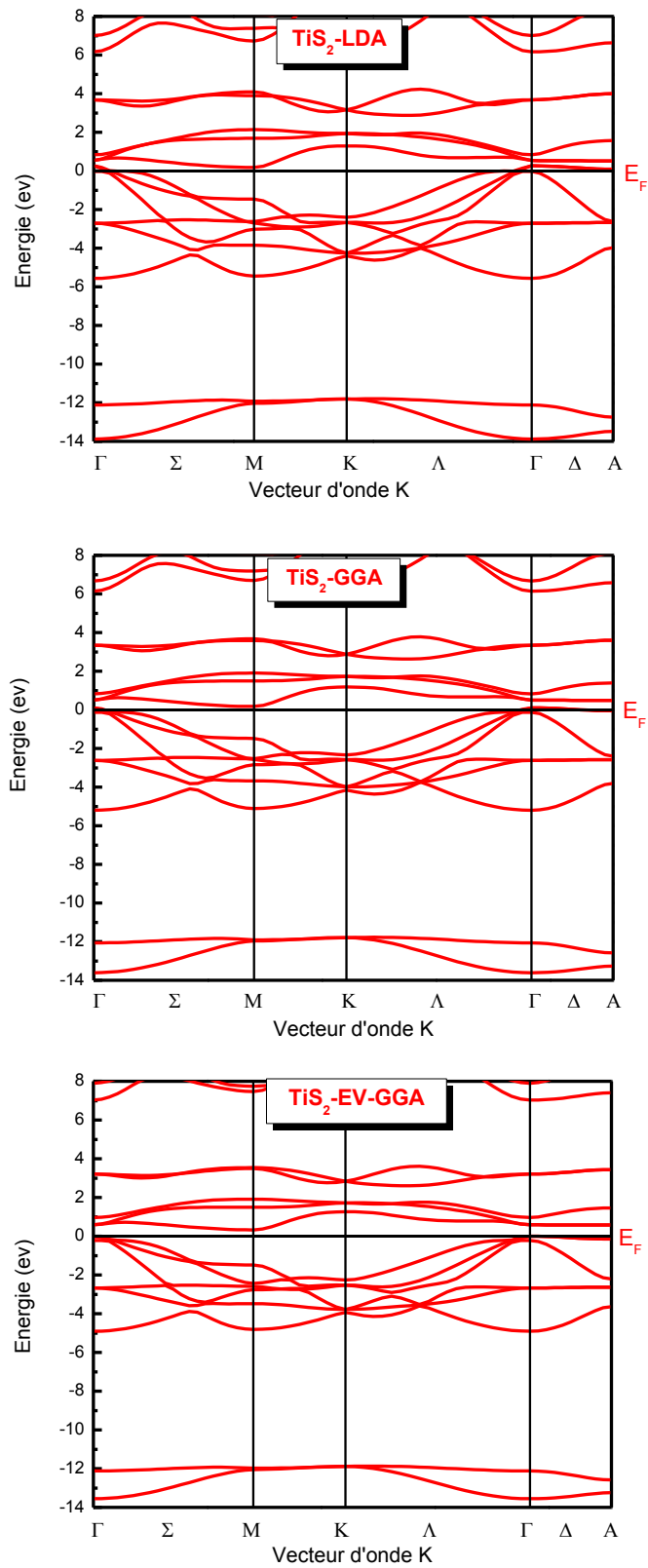


Figure IV.6 : La structure des bandes de TiS_2 calculée par LDA, GGA et EV-GGA respectivement.

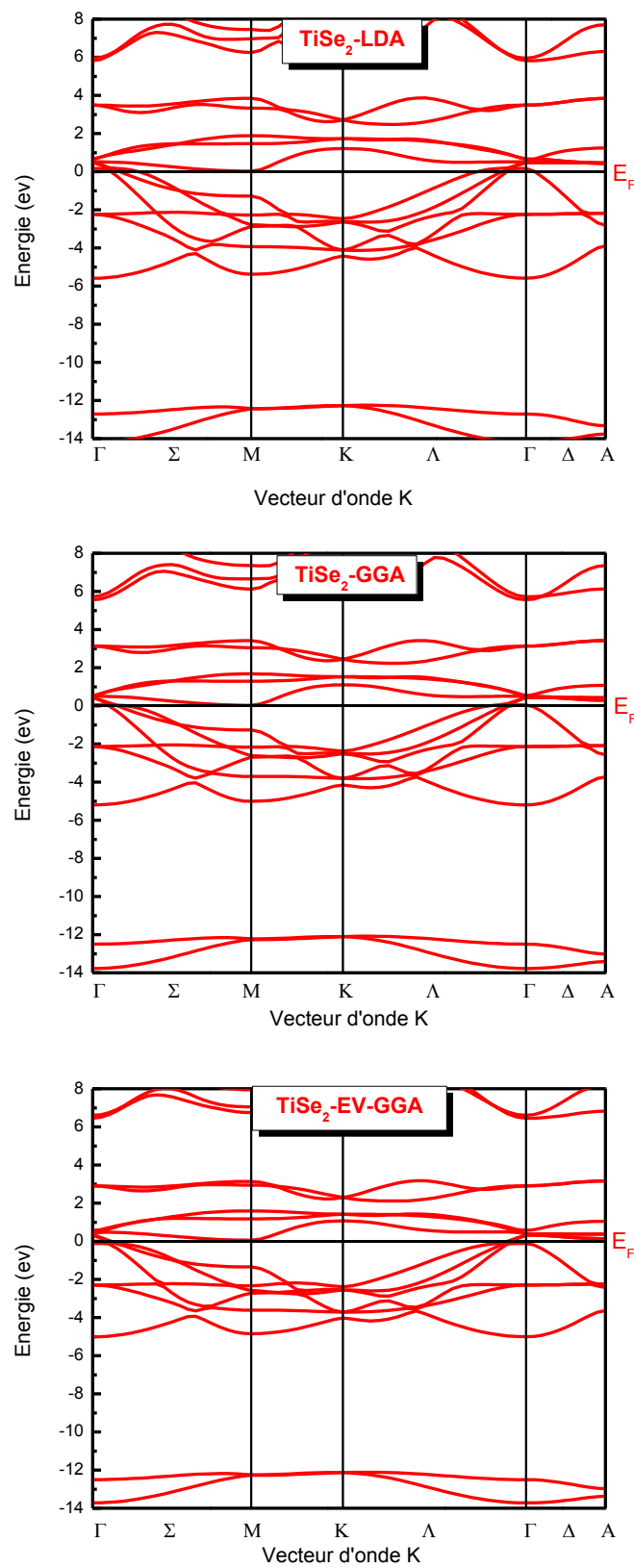


Figure IV.7 : La structure des bandes de TiSe_2 calculée par LDA, GGA et EV-GGA respectivement.

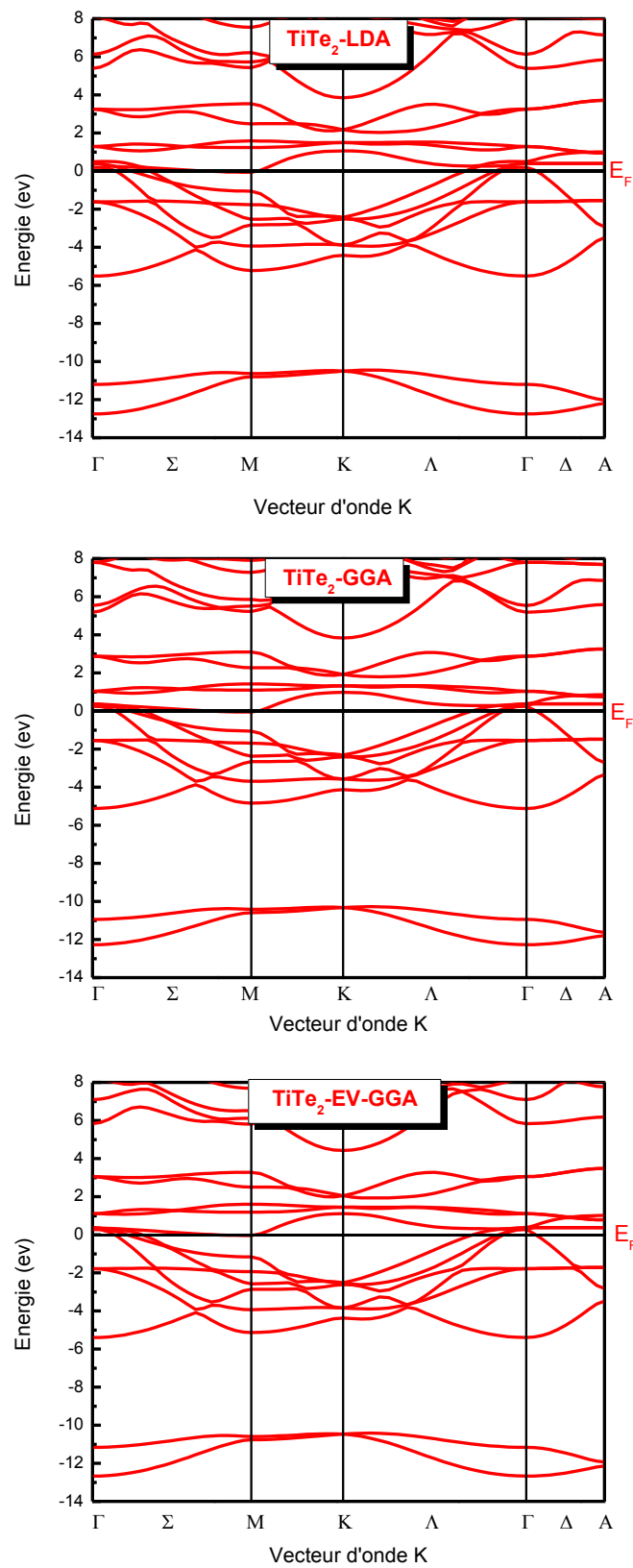


Figure IV.8 : La structure des bandes de TiTe_2 calculée par LDA, GGA et EV-GGA respectivement.

IV.5. Les densités d'états totales et partielles (DOS) :

La densité d'états comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. La densité d'états totale permet par exemple, d'avoir accès aux propriétés de conduction électronique d'un matériau. De plus, pour chaque atome, on définit une sphère de rayon à l'intérieur de laquelle on projette la densité électronique sur des harmoniques sphériques de type s, p, d. On obtient ainsi les densités d'états partielles qui permettent de déterminer la structure des liaisons chimiques entre les atomes d'un cristal ou d'une molécule.

Les projections de la densité d'états totale dépendent des rayons des sphères sur lesquelles sont projetées les densités d'états partielles et ne donnent donc accès qu'à une information qualitative.

Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles de TiX_2 ($X = S, Se$ et Te) en utilisant les trois approximations LDA, GGA, EV-GGA.

Nous avons choisi l'approximation GGA et EV-GGA pour discuter les courbes de la densité d'états. Au voisinage de l'énergie de Fermi, on confirme l'existence d'un gap d'énergie pour le composé TiS_2 , Par contre pour $TiSe_2$ et $TiTe_2$, on note qu'il ya un chevauchement des orbitales cela confirme que les deux sont des composés métallique.

A partir la figure IV.9, nous pouvons distinguer deux parties dans la bande de valence :

La partie entre (-13eV et -12eV) nous pouvons constater que les bandes sont principalement dominées par la contribution de l'orbitale *s* du S. La deuxième parties entre (-5eV et E_F) nous pouvons constater que il ya un chevauchement des orbitales *p* du chalcogène S et l'orbitale *d* du titane Ti. La région entre (E_F et 4eV) est la région de la bande de conduction, cette région est dominée principalement de la contribution de l'orbitale *d* de l'atome Ti et faible contribution de l'orbitale *p* du l'atome S.

La figure IV.10. représente la densité d'états totale et partielle de $TiSe_2$ calculée par LDA, GGA et EV-GGA. La partie entre (-13eV et -12eV) montre une intensité faible dominée par la contribution de l'orbitale *s* du Se. La partie entre (-5eV et E_F) nous pouvons constater que il ya une hybridation des orbitales *p* du chalcogène Se et l'orbitale *d* du titane Ti. La partie entre (0eV et 4eV) montre une intensité forte qui est dominée principalement par la contribution de l'orbitale *d* du Ti et faible contribution de l'orbitale *p* du Se.

La figure IV.11 représente la densité d'états totale et partielle de TiTe_2 calculée par GGA et EV-GGA. On constate que la partie entre (-13eV et -12eV) montre une intensité faible dominée par la contribution de l'orbitale s du Te. Pour la partie entre (-5eV et E_F) nous pouvons constater que il ya une hybridation des orbitales p du chalcogène Te et l'orbitale d du titane Ti. La partie entre (0 eV et 4eV), montre une intensité forte est dominée principalement par la contribution de l'orbitale d du Ti et faible contribution de l'orbitale p du Te.

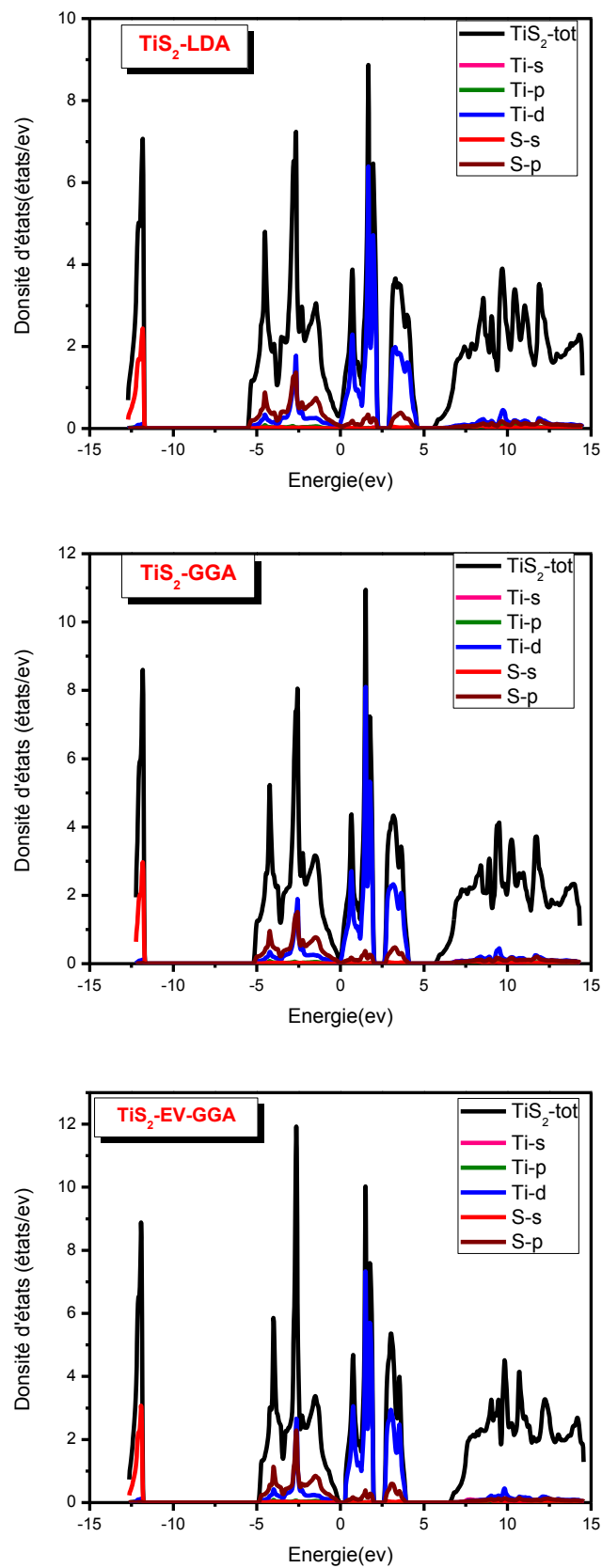


Figure IV.9 : La densité d'états totale et partielle de TiS₂ calculée par LDA, GGA et EV-GGA

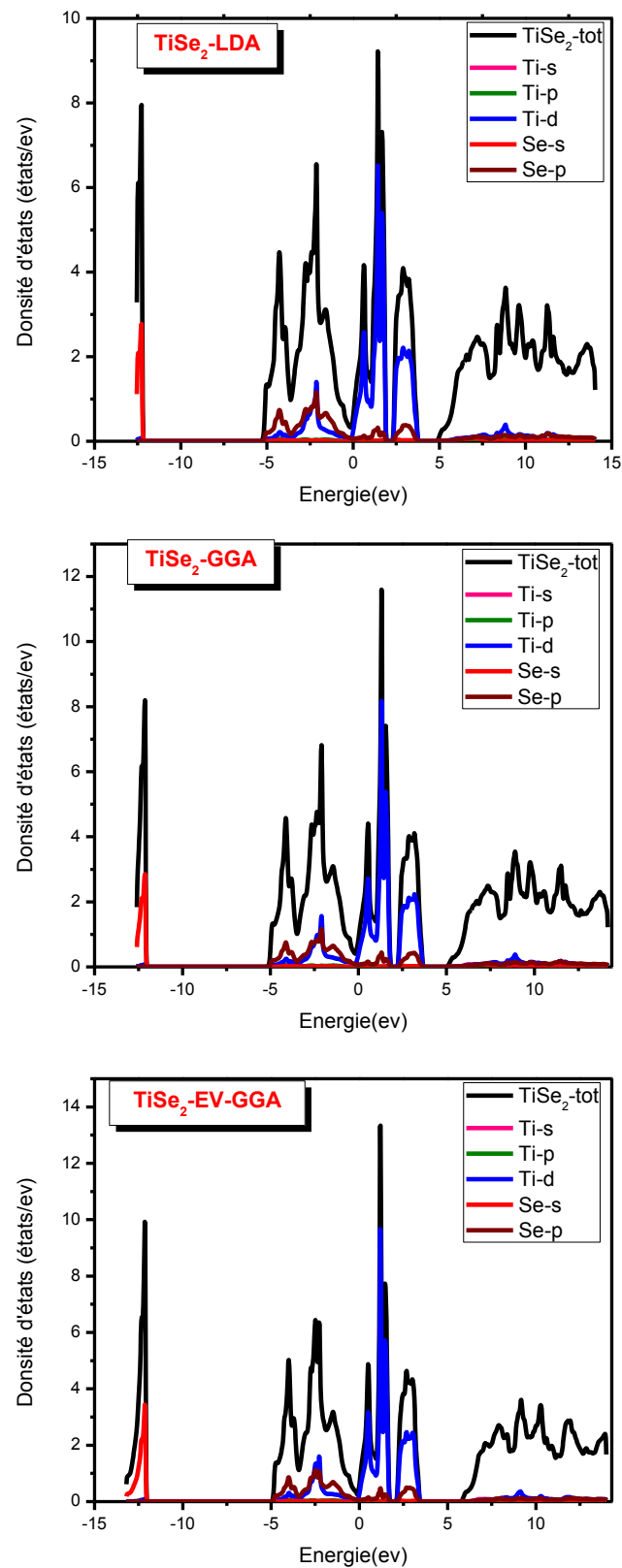


Figure IV.10 : La densité d'états totale et partielle de TiSe₂ calculée par LDA, GGA et EV-GGA.

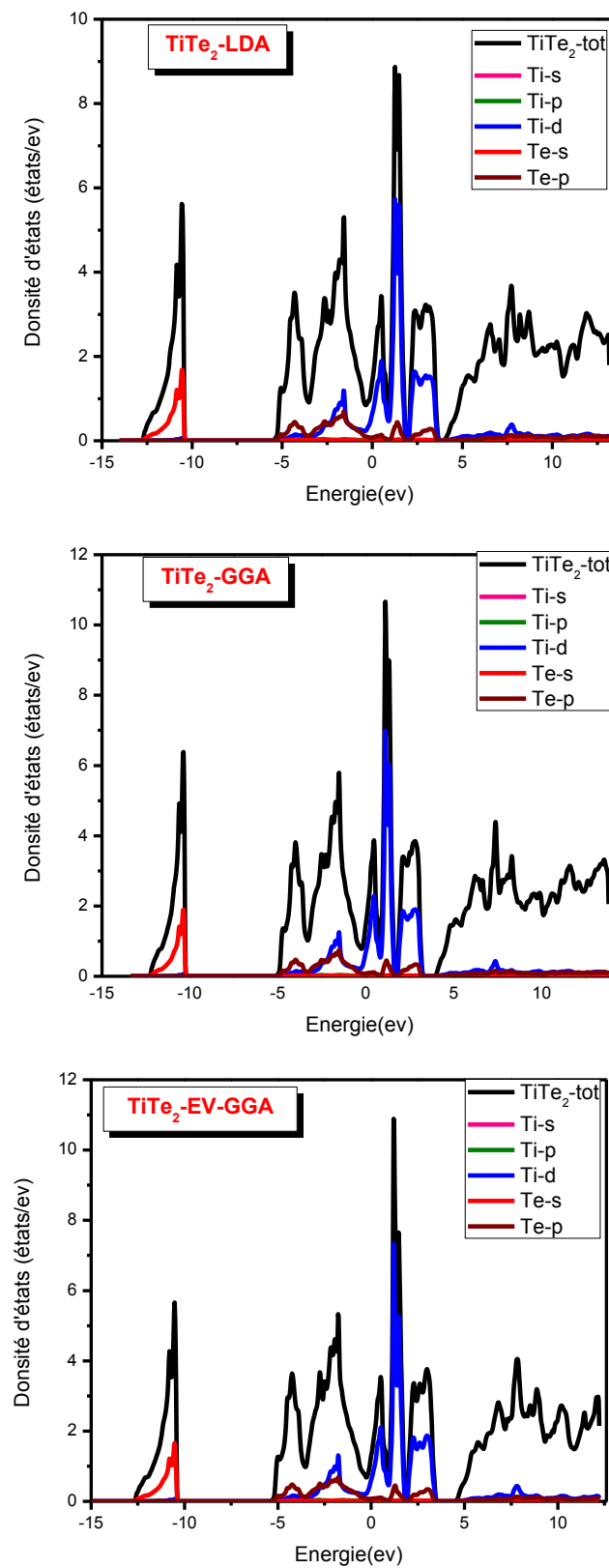


Figure IV.11 : La densité d'états totale et partielle de TiTe_2 calculée par LDA, GGA et EV-GGA.

IV.6. Propriétés de transport thermoélectrique du composé TiX_2 (X= S, Se et Te) :

La thermoélectricité permet de transformer la chaleur en électricité, alors c'est le flux de chaleur qui entraîne un déplacement des porteurs de charge et donc l'apparition d'un courant électrique. Dans cette partie, nous proposons d'étudier en détail les propriétés de transport du composé TiX_2 (X= S, Se et Te) à différentes températures. Les calculs ont été effectués par l'utilisation du code (Boltztrap) et on a utilisé plusieurs approximations à savoir l'approximation LDA, l'approximation GGA et EV-GGA.

L'objectif de l'étude des matériaux thermoélectrique est d'améliorer le facteur de mérite ZT. Généralement qu'un bon matériau thermoélectrique doit posséder un bon coefficient Seebeck, sa résistivité électrique ρ doit être faible pour minimiser les pertes de chaleur par effet joule, il doit présenter une faible conductivité thermique.

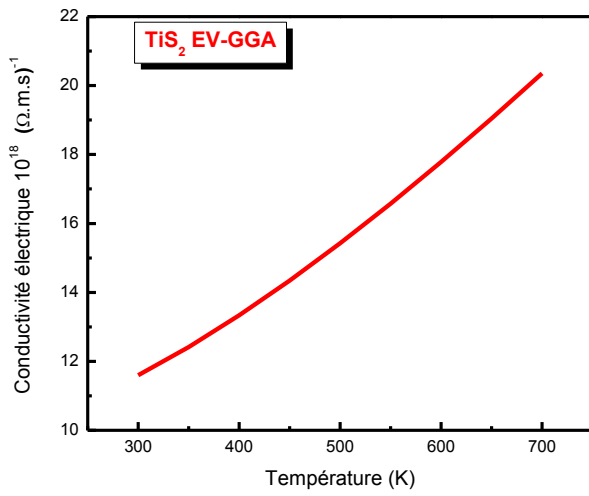
IV.6.1. Les propriétés thermoélectriques en fonction de la température du composé TiS_2 :

Figure IV.12 représente la variation de la conductivité électrique du composé TiS_2 dans la gamme de température 300 à 700 K. Nous remarquons que la conductivité électrique augmente avec la température.

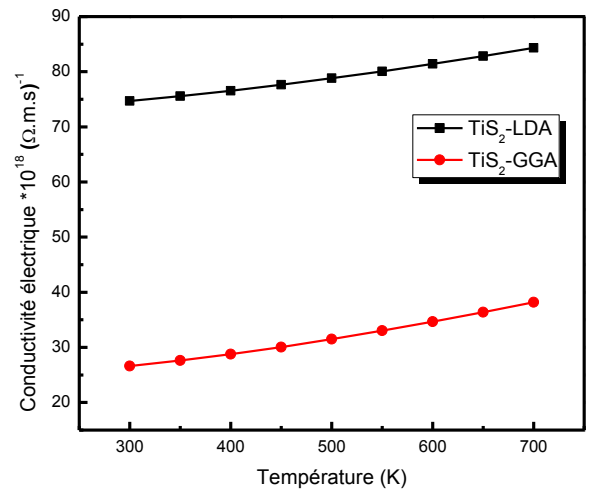
De même la conductivité thermique (λ/τ) augmente lorsque la température augmente dans la même gamme de température que les variations de la conductivité électrique (300K-700K) (Figure IV.13.a). En revanche, Nous remarquons que les valeurs de la conductivité thermique et électrique trouvées par la LDA et GGA sont plus supérieures que celles obtenus par EV-GGA (Figure IV.12.b) (Figure IV.13.b).

A partir de la figure IV.14.a, on voit que la valeur absolue de pouvoir thermoélectrique augmenté avec l'accroissement de la température jusque $T = 650$ K puis se stabilise aux températures les plus élevées (650- 700 K). Le coefficient de Seebeck a été trouvé par GGA suit une forme parabolique en fonction de T et celui trouvé en utilisant la LDA presque égale à zéro figure IV.14.b. Donc l'approximation LDA n'est pas suffisante pour calculer les propriétés thermoélectriques.

Nous avons calculé et représenté le facteur de mérite ZT (la figure IV.15.a). Le facteur de mérite ZT atteint une valeur maximale de 0.51 à 600K ensuite diminue lentement à partir de cette température. Les valeurs de ZT obtenus par LDA et GGA (figure IV.15.b) sont très faible comparativement à celle trouvés par EV-GGA.

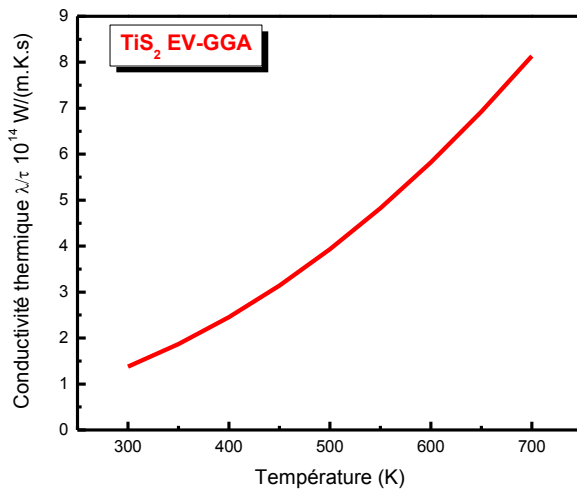


(a)

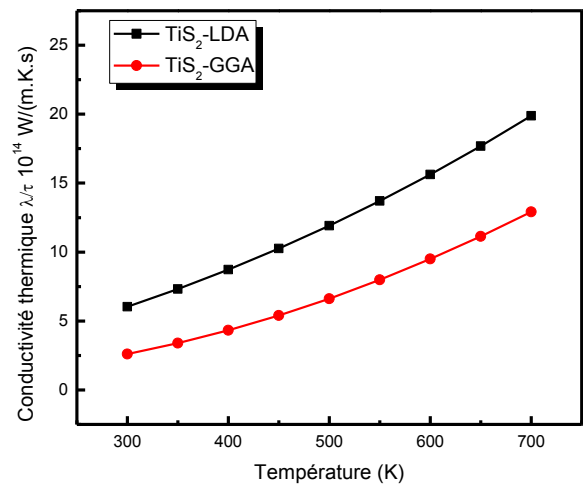


(b)

Figure IV.12 : Variation de la conductivité électrique de composé TiS₂ en fonction de la température.



(a)



(b)

Figure IV.13 : Variation de la conductivité thermique de composé TiS₂ en fonction de la température.

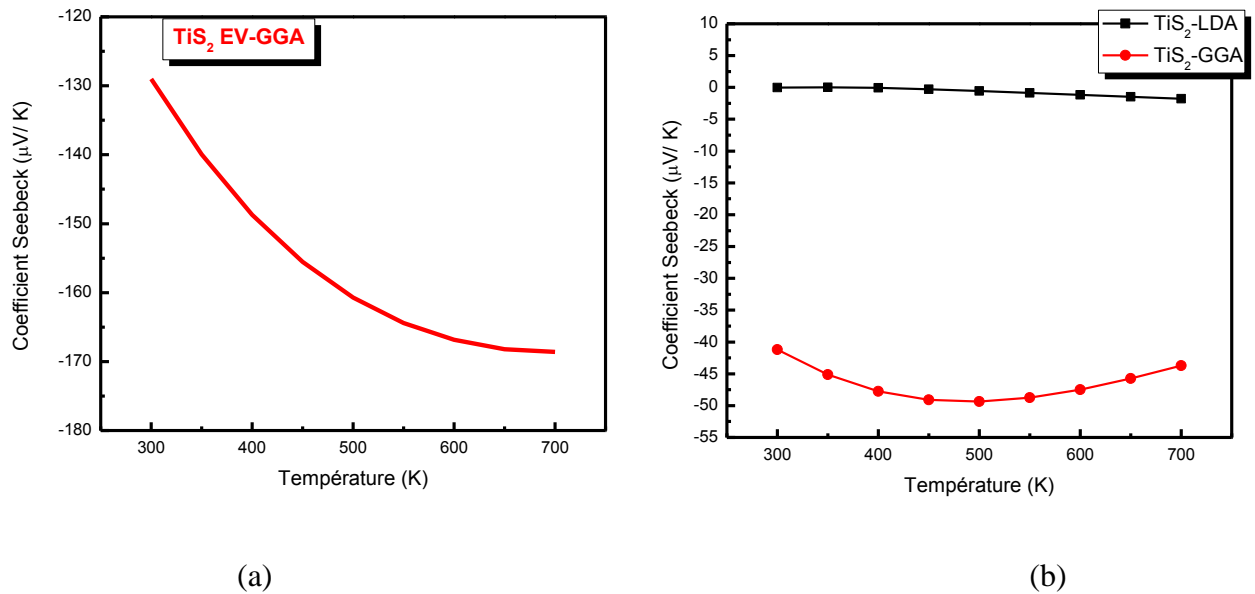


Figure IV.14 : Variation du coefficient Seebeck en fonction de la température du composé TiS_2 calculée par (a) EV-GGA, (b) LDA et GGA.

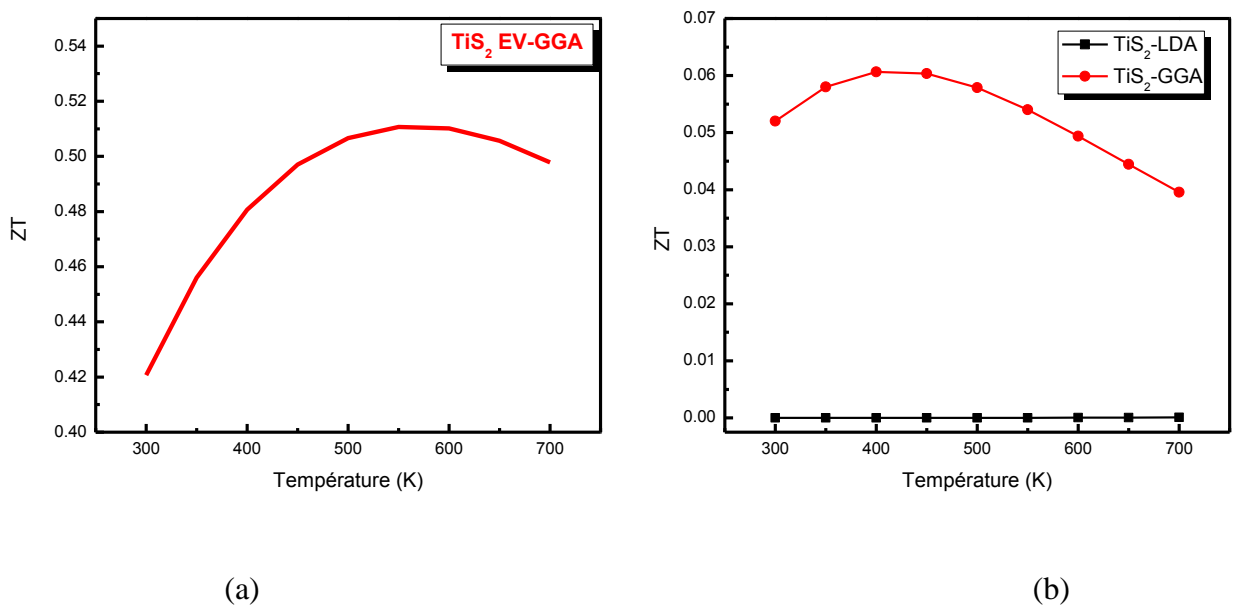


Figure IV.15 : Evolution du figure de mérite ZT en fonction de la température de composé TiS_2 (a) EV-GGA, (b) LDA et GGA.

Comme nous avons décrit au début de ce chapitre la structure de composé TiS_2 est hexagonale ça veut dire que le matériau anisotrope, donc on a calculé la conductivité électrique et la conductivité thermique dans deux directions (selon l'axe x et z).

A partir la figure IV.16 dans l'axe x la conductivité électrique et thermique augmente fortement avec la température après avoir passé 300K par contre dans l'axe z l'augmentation thermoélectrique est très lentement avec la température.

La conductivité thermique est composée de deux termes, un terme qui dépend du paramètre de maille et un terme électronique. A température ambiante, la conductivité thermique est principalement affectée par la structure du réseau (plus de 98%) [7].

Dans la figure IV.17.a on observe que a $T > 300\text{K}$ la valeur du pouvoir thermoélectrique dégradé dans les deux directions x et z. Pour le figure de mérite ZT (figure IV.17.b) la meilleure valeur trouvée est dans la direction selon l'axe x ($ZT = 0.58$).

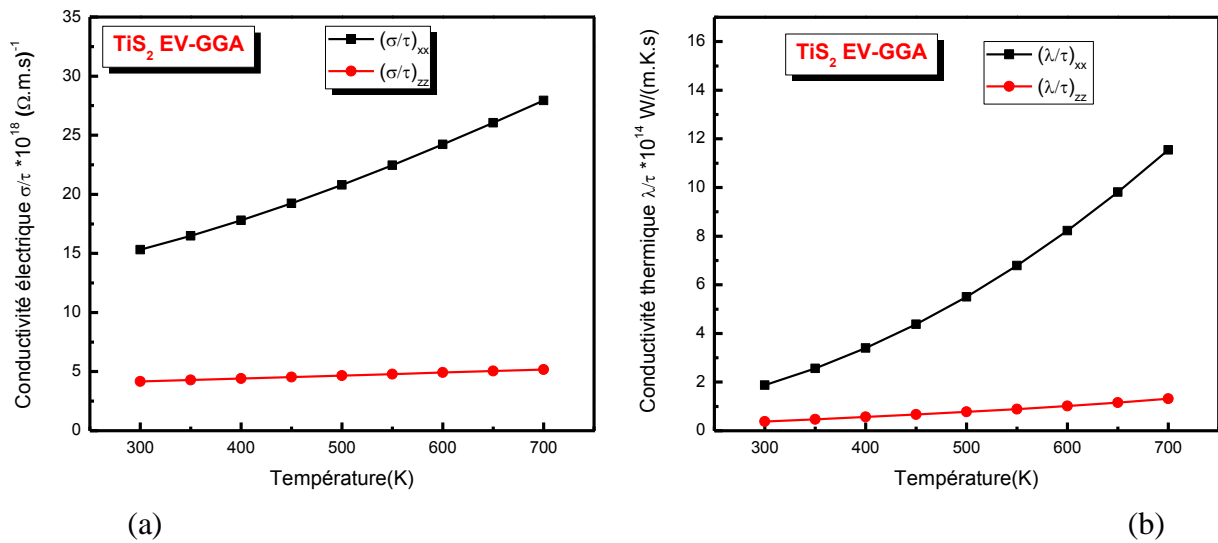


Figure IV.16 : Variation de la conductivité électrique (a) et thermique (b) de composé TiS_2 selon la direction x et z en fonction de la température.

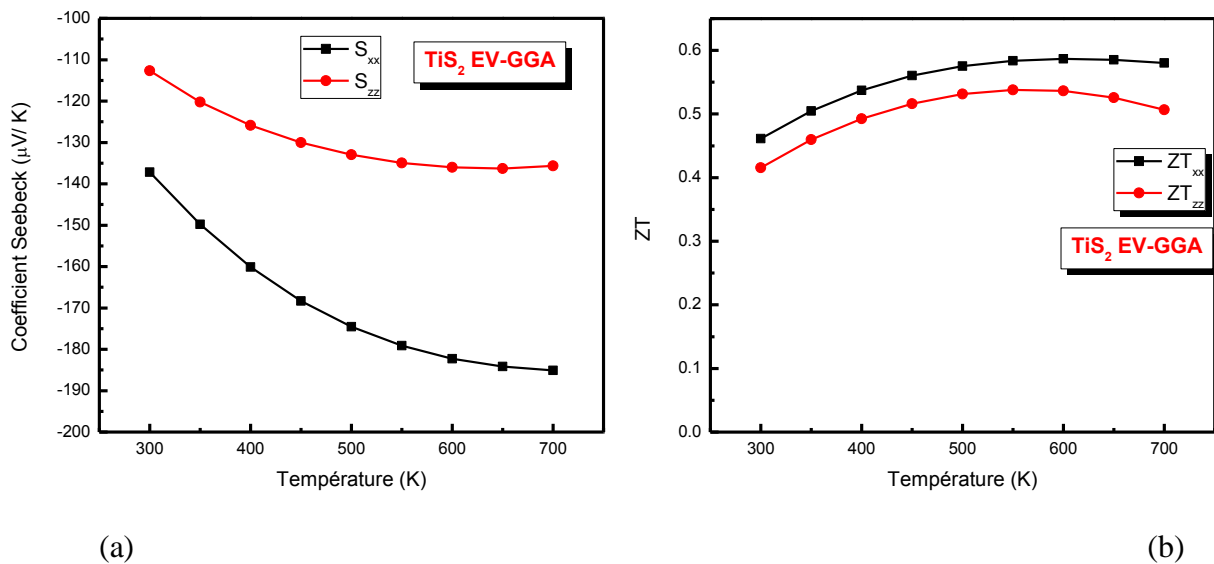


Figure IV.17 : Evolution du coefficient Seebeck (a) et figure de mérite ZT (b) avec la température de composé TiS_2 selon la direction x et z.

Comme nous avons décrit dans le 3^{ème} chapitre, un bon matériau thermoélectrique est un matériau qui possède un bon coefficient de Seebeck, une bonne conductivité électrique, une faible conductivité thermique et par conséquent un facteur de mérite ZT élevé.

Dans le but d'améliorer les propriétés thermoélectriques du composé TiS_2 , on a étudié l'effet de la concentration des porteurs de charges sur les coefficients thermoélectriques (coefficient de Seebeck, facteur de mérite.)

Tableau IV.3 illustre les valeurs du coefficient de Seebeck (S) et le facteur de mérite ZT pour différentes concentrations des électrons et des trous.

matériau	T(K)	N (cm^{-3})	N (maille) ⁻¹	S ($\mu\text{V}/\text{K}$)	Type	ZT
TiS_2	300(K)	$1 \times 10^{21} e$	$0.0588 e$	-74.3	n	0.18
		$1 \times 10^{20} e$	$0.00588e$	-211	n	0.66
		$4 \times 10^{19} e$	$0.00235 e$	-276	n	0.72
		$2 \times 10^{19} e$	$0.00118 e$	-310	n	0.65
		$2 \times 10^{19} t$	$0.00118 t$	211	p	0.62
		$4 \times 10^{19} t$	$0.00235 t$	172	p	0.58
		$1 \times 10^{20} t$	$0.00588t$	124	p	0.44
		$1 \times 10^{21} t$	$0.0588 t$	52	p	0.11

Tableau IV.3 : Variation du coefficient Seebeck et facteur de mérite ZT en fonction de concentration du porteurs de charge de TiS_2 à température ambiante 300K.

N (cm^{-3}) : concentration des porteurs de charge.

e : électron

t : trou

A partir la figure IV.18 nous observons que la meilleur valeur de pouvoir thermoélectrique et le coefficient ZT pour le composé TiS_2 trouvé dans la température ambiante (300 K) avec une concentration de charge $N \sim 0.00235(\text{e/mail}) \sim 4 \times 10^{19} e. \text{cm}^{-3}$. La variation des facteurs (S, ZT) en fonction de température correspondent à cette concentration illustré dans la figure suivante (Figure IV.19) :

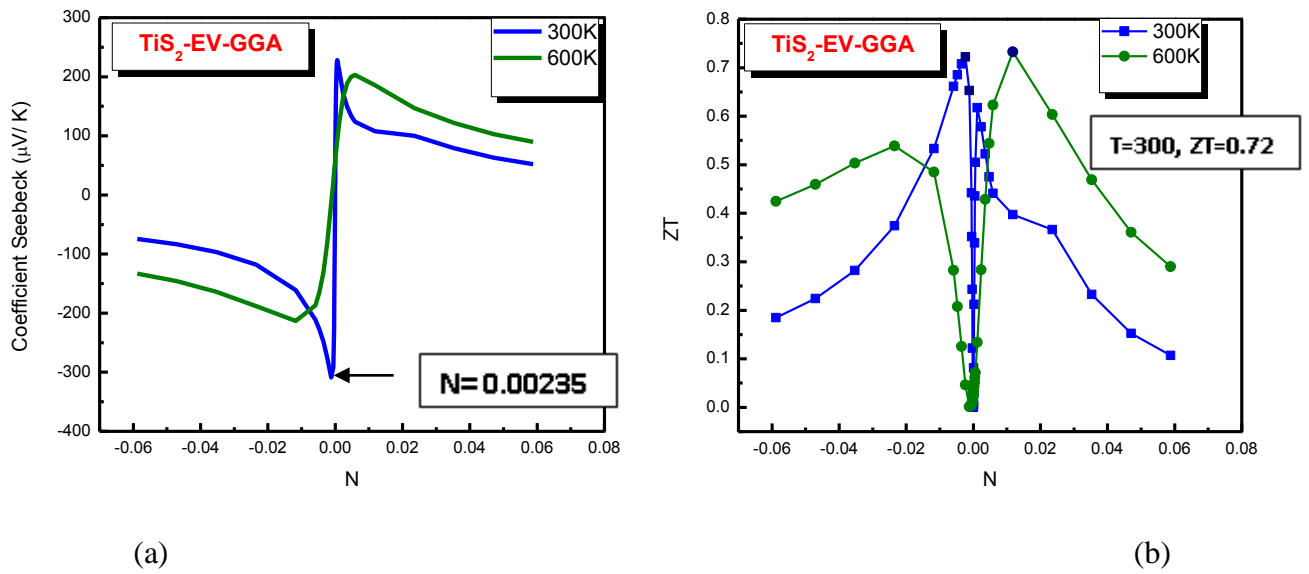


Figure IV.18 : Variation du coefficient Seebeck (a) et facteur de mérite (ZT) (b) en fonction de nombre de porteur de charge par maille (N) de TiS_2 .

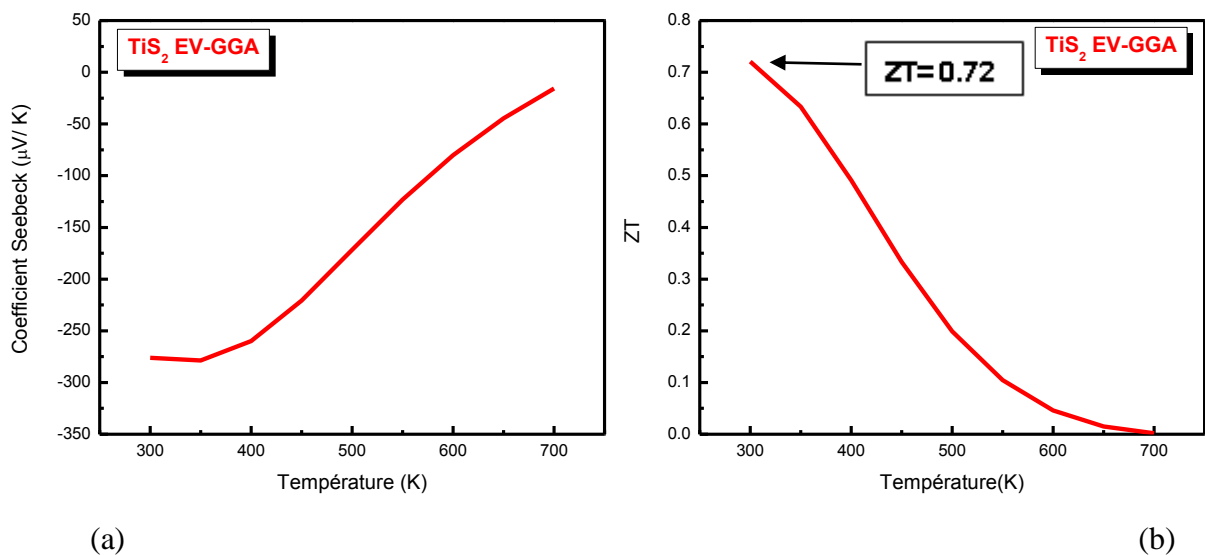


Figure IV.19 : Evolution du coefficient Seebeck (a) et figure de mérite ZT (b) avec la température de TiS_2 à concentrations ($N = 4 \times 10^{19} \text{ e. cm}^{-3}$) calculé par EV-GGA.

IV.6.2. Propriétés thermoélectrique de TiS_2 en fonction de potentiel chimique :

Dans la figure IV.20 qui représente la variation du coefficient de Seebeck de TiS_2 en fonction du potentiel chimique, il est clair qu'au voisinage du niveau de Fermi il y a deux pics prononcés représentant le coefficient de Seebeck pour de TiS_2 . On peut voir que TiS_2 présente les valeurs les plus élevées d'environ $(-130\mu\text{V} / \text{K})$ à $(T = 300\text{K})$ pour un potentiel chimique μ_0 trouvé quand le semi-conducteur intrinsèque $(\mu_0 = 0.44304 \text{ Ry})$ et $(-310 \mu\text{V}/ \text{K})$ à $(T = 300\text{K})$ lorsque le potentielle chimique $(\mu \sim \mu_0 - 0.0075 \text{ (Ry)})$. Dans ce cas la valeur négatif élevé du coefficient de Seebeck observé révèle que la conduction a été faite principalement par les électrons (type-n).

La figure IV.21 représente la variation du facteur de mérite (ZT) de TiS_2 en fonction du potentiel chimique. Au voisinage du niveau de Fermi et à température ambiante il y a un pic correspondant à la valeur plus élevé de $(ZT=0.72)$ à $\mu = \mu_0 - 0.0055 \text{ (Ry)}$.

On note que les résultats obtenus à partir l'approximation GGA et LDA très inférieure à celle trouvé dans l'approximation EV-GGA.

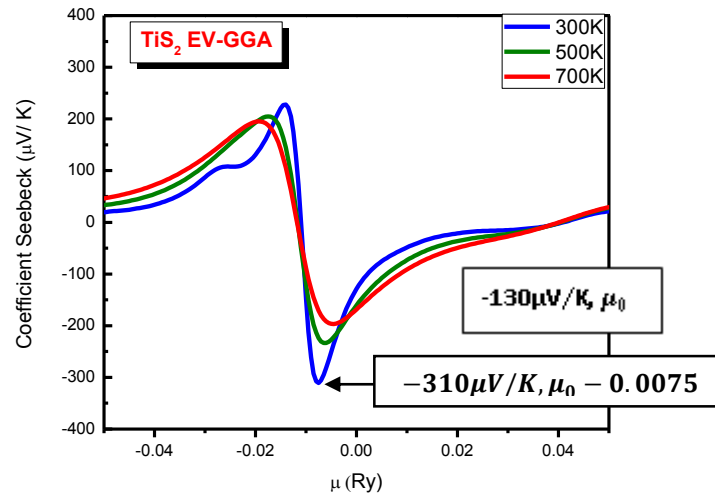


Figure IV.20 : Variation du coefficient de Seebeck de TiS_2 en fonction du potentiel chimique dans la gamme d'intervalle $(\mu - \mu_0 = - / + 0.05 \text{ Ry})$, à trois températures constantes 300, 500 et 700 K.

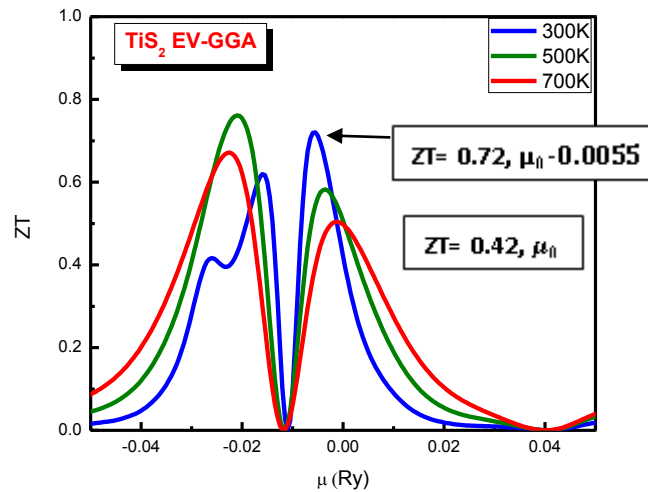


Figure IV.21 : Variation du figure de mérite de TiS_2 en fonction du potentiel chimique dans la gamme d'intervalle $(\mu - \mu_0 = - / + 0.05 \text{ Ry})$, à trois températures constantes 300, 500 et 700 K.

IV.6.3. Les propriétés thermoélectriques en fonction la température des composés TiSe_2 et TiTe_2 :

La figure IV.22.a. La conductivité électrique σ/τ augmente linéairement avec la température Pour TiSe_2 et presque constante pour le composé TiTe_2 . Les plus faibles valeurs de σ/τ sont observées pour TiSe_2 comparativement à TiTe_2 . Le même comportement à été observé pour différentes approximations (figure IV.22.b.). D'autre part, la conductivité thermique augmente fortement avec la température pour les deux composés, mais l'accroissement de λ/τ de TiTe_2 est plus supérieur que de TiSe_2 (Figure IV.23). Les deux composé TiSe_2 et TiTe_2 ayant des faible valeurs du pouvoir thermoélectrique (stable avec la température) (Figure IV.24) et de facteur de mérite ZT (Figure IV.25) en raison de leurs conductivité électrique et thermique élevées. La meilleure valeur observée de ZT est pour TiSe_2 (0.058 à 300 K).

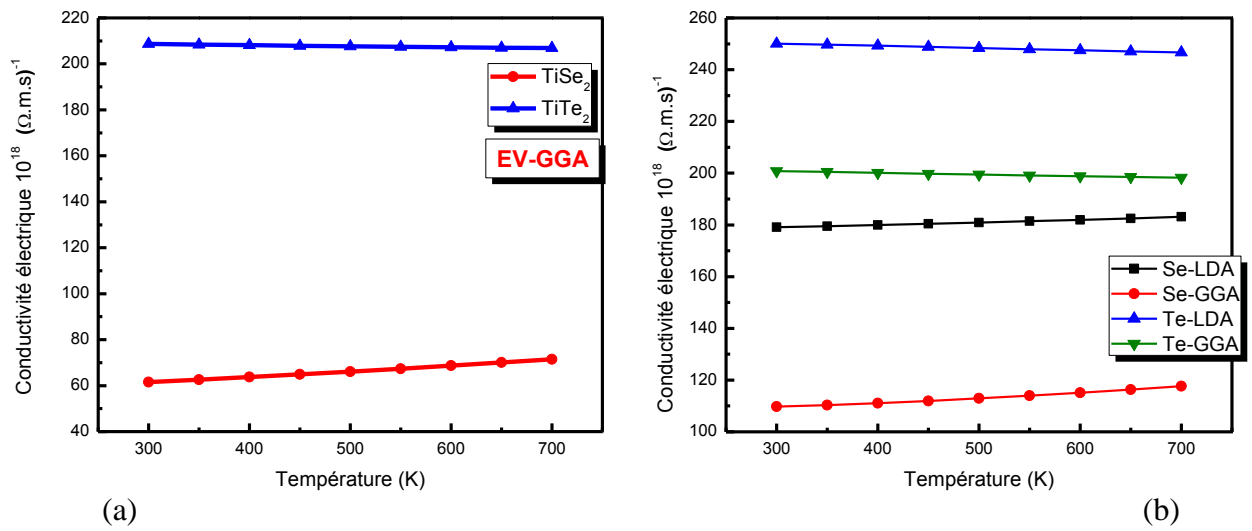


Figure IV.22 : Variation de la conductivité électrique de TiSe_2 , TiTe_2 en fonction de la température calculée par (a) EV-GGA, (b) LDA et GGA.

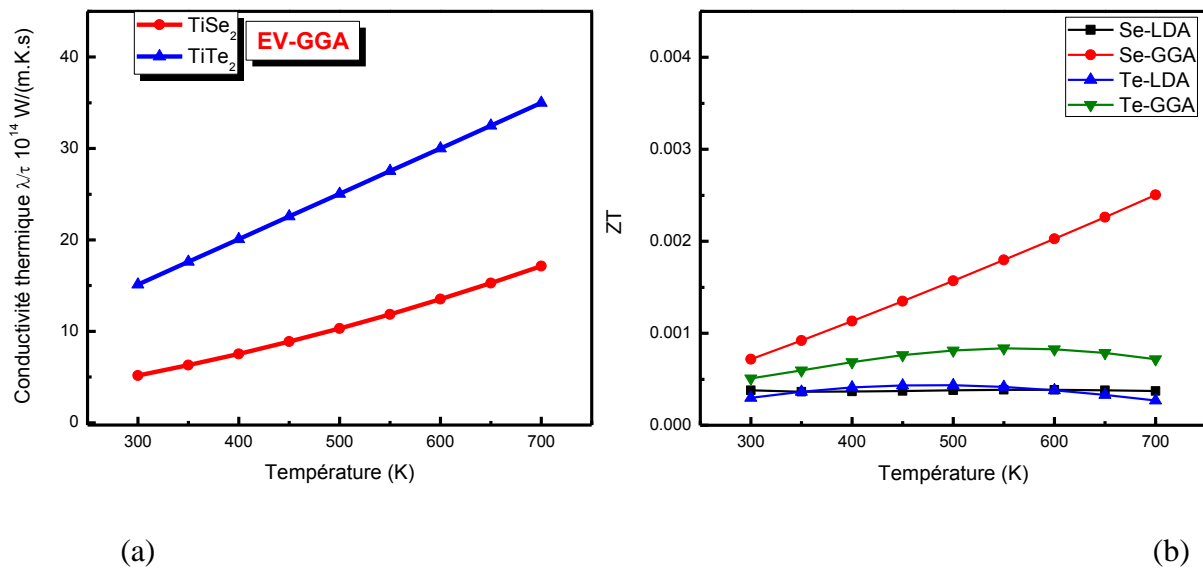


Figure IV.23 : Variation de la conductivité thermique de TiSe_2 , TiTe_2 en fonction de la température calculée par (a) EV-GGA, (b) LDA et GGA. .

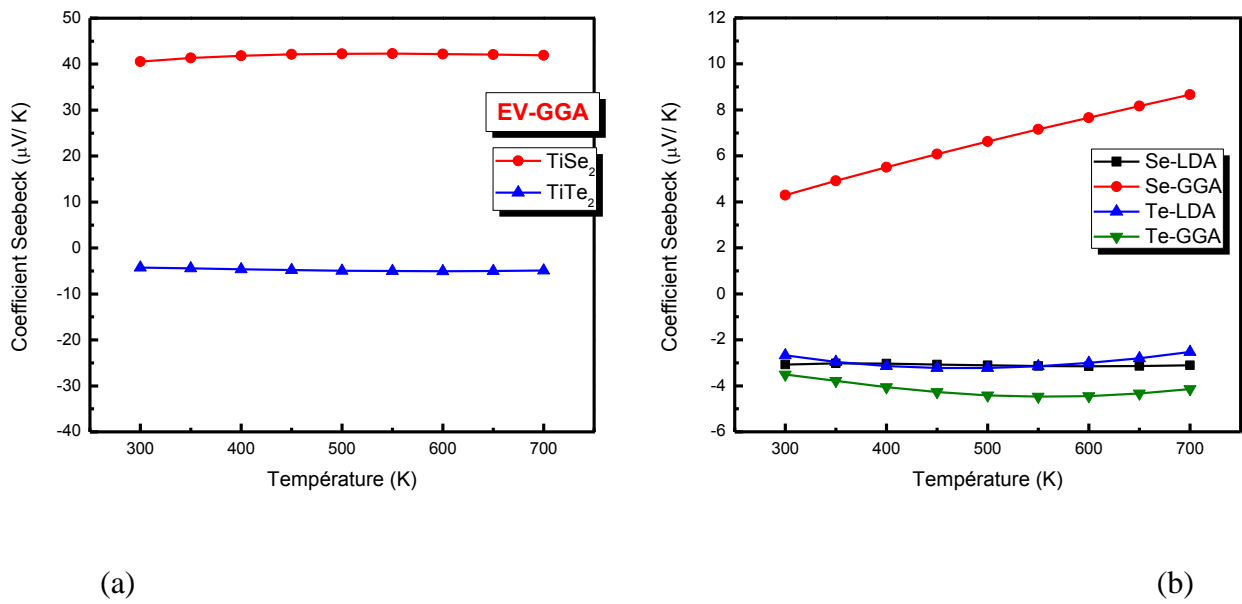


Figure IV.24 : Evolution du coefficient Seebeck avec la température du composé TiSe_2 , TiTe_2 calculée par (a) EV-GGA, (b) LDA et GGA.

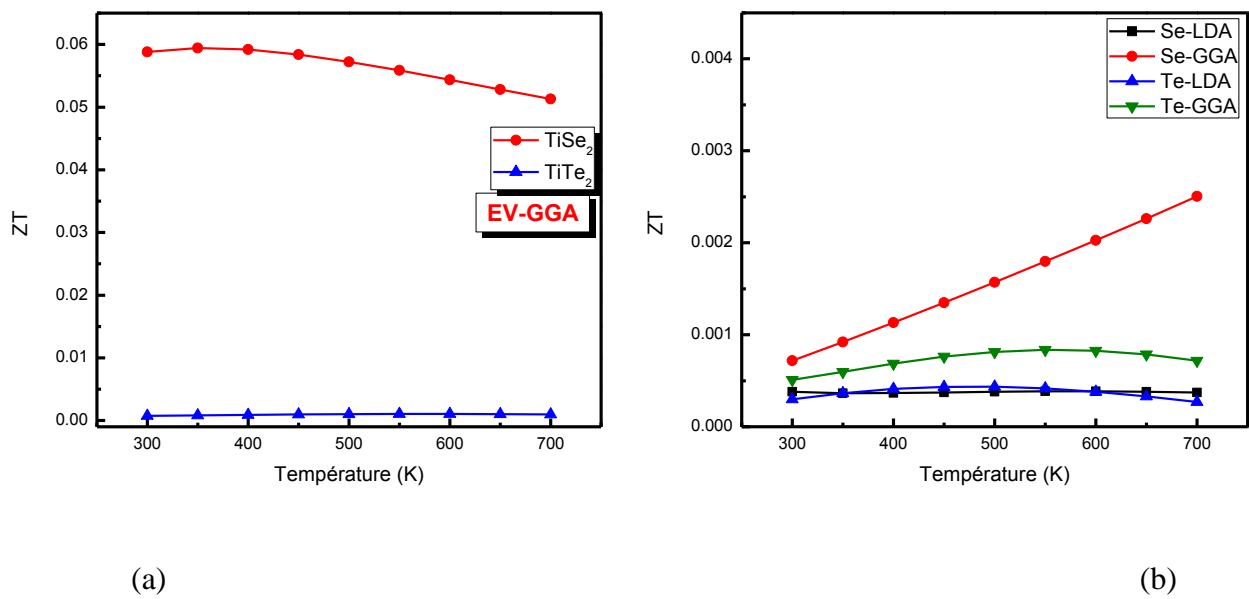


Figure IV.25 : Evolution du figure de mérite avec la température du composé TiSe_2 et TiTe_2 calculée par (a) EV-GGA, (b) LDA et GGA.

IV.6.3.1. Les propriétés de transport de TiSe_2 et TiTe_2 selon différentes directions (xx et zz) :

D'après la figure IV.26, la conductivité électrique σ/τ et thermique λ/τ augmente linéairement avec la température selon l'axe x et sa valeur est plus élevée que sur la direction z. On constate que la conductivité électrique et thermique variant lentement avec la température suivant l'axe z.

Dans la figure IV.27 on n'observe que la valeur de coefficient de Seebeck dans la direction selon l'axe z est plus supérieure que celle suivant x dans tout l'intervalle de température. Pour le facteur de mérite ZT la meilleure valeur trouvée est dans la direction selon l'axe z ($ZT=0.27$ à 700K).

Dans la figure IV.28 la conductivité électrique σ/τ diminue lentement avec la température pour la direction x, elle stable et faible dans la direction z. En revanche la conductivité thermique λ/τ augmente fortement avec la température pour les deux directions.

A partir de la figure IV.29 on remarque que la valeur absolue du pouvoir thermoélectrique augmente dans la direction x et z de la même façon. Le facteur de mérite ZT à $T=300\text{k}$ égale 0.0035 suivant x et 0.0015 suivant z et la valeur la plus élevée correspond à $T=700\text{k}$ pour la direction x. ($ZT_{xx}=0.009$).

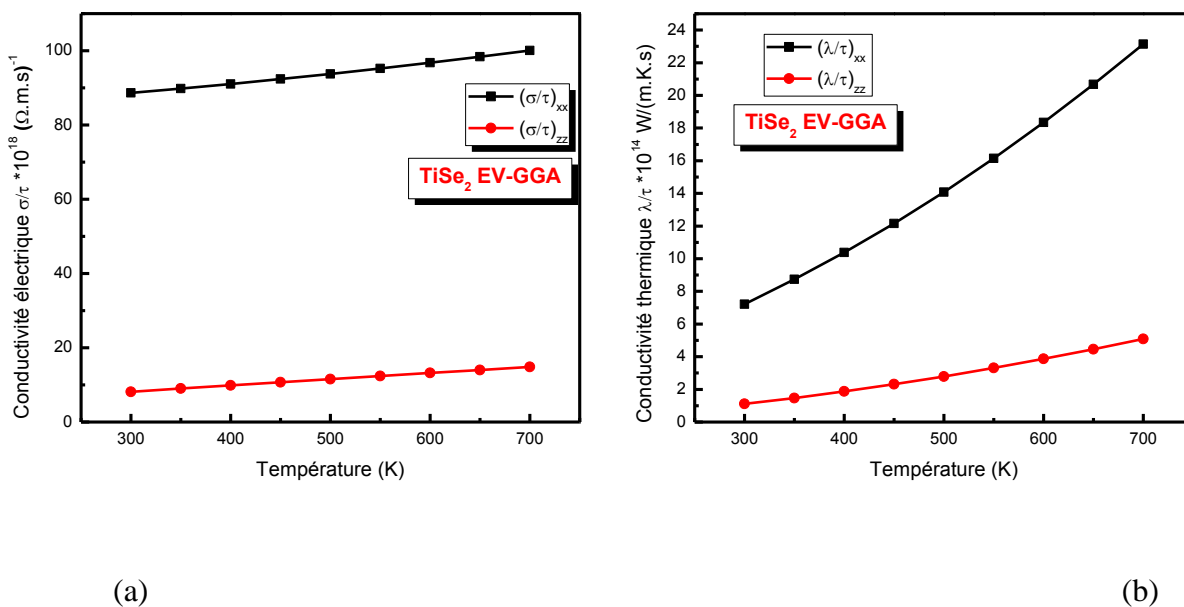


Figure IV.26 : Variation de la conductivité électrique (a) et thermique (b) de TiSe₂ selon la direction x et z en fonction de la température.

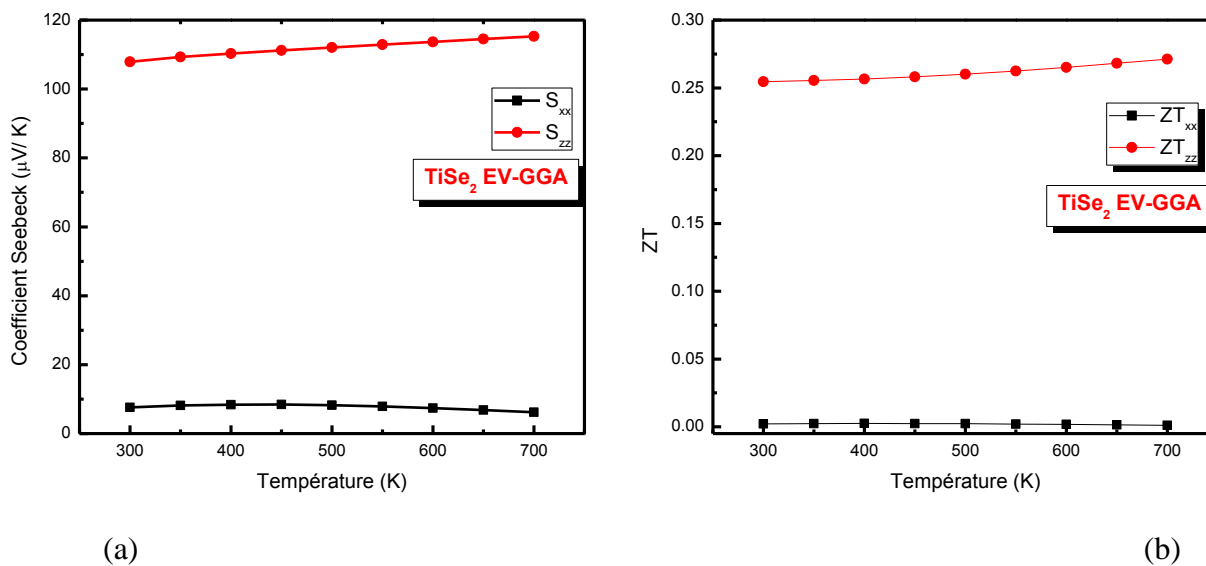


Figure IV.27 : Evolution de coefficient Seebeck (a) et figure de mérite ZT (b) avec la température du composé TiSe₂ selon la direction x et z.

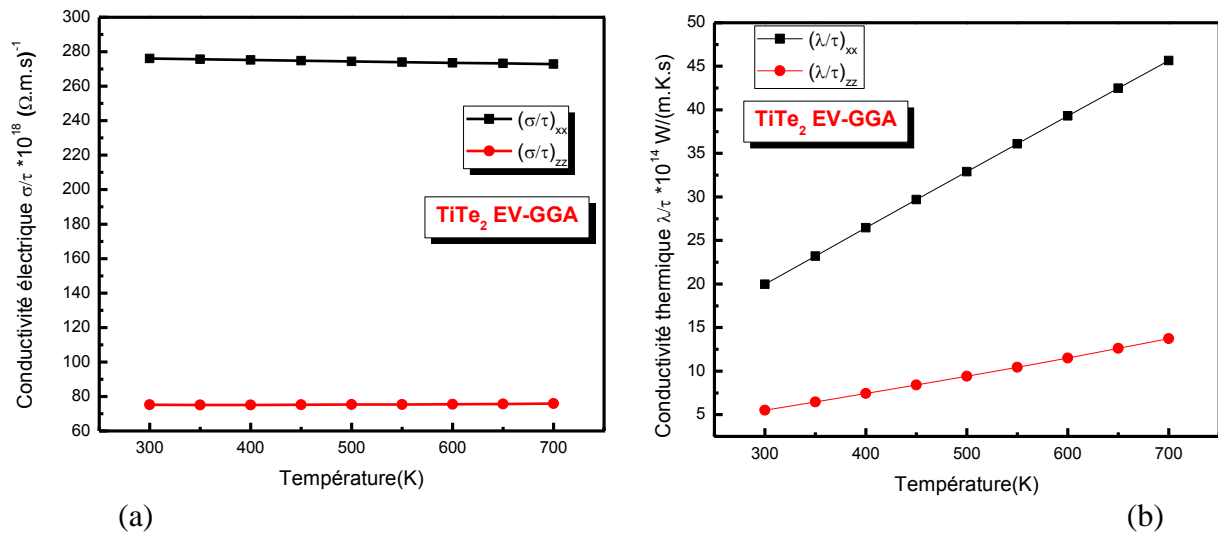


Figure IV.28 : Variation de la conductivité électrique (a) et thermique (b) de TiTe_2 selon la direction x et z en fonction de la température.

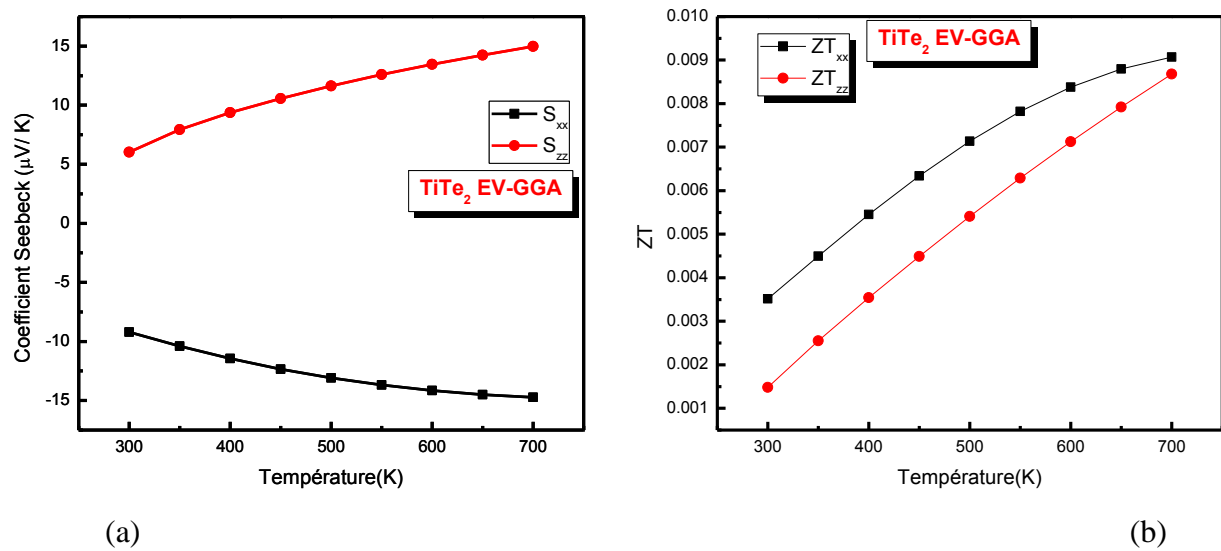


Figure IV.29 : Evolution du coefficient Seebeck (a) et figure de mérite ZT (b) en fonction de la température du composé TiTe_2 selon la direction x et z.

IV.6.3.2. Les propriétés thermoélectriques en fonction des porteurs de charge de TiSe_2 et TiTe_2 :

La figure IV.30 représente la variation des coefficients de Seebeck et facteur de mérite ZT mesuré en déférente concentration des postures de charge de composé TiTe_2 . On remarque que la valeur la plus élevé du pouvoir thermoélectrique (S) et facteur de mérite ZT trouvé dans la concentration ($N=0.04$ t/maille = 4.8×10^{20} t.cm⁻³).

De même, pour la figure IV.32 qui représente la variation des coefficients de Seebeck et facteur de mérite ZT mesuré en déférente concentration des postures de charge de composé TiSe_2 . On observe que la meilleur valeur du pouvoir thermoélectrique (S) et facteur de mérite ZT trouvé dans la concentration ($N=0.06$ t/maille = 9×10^{20} t.cm⁻³).

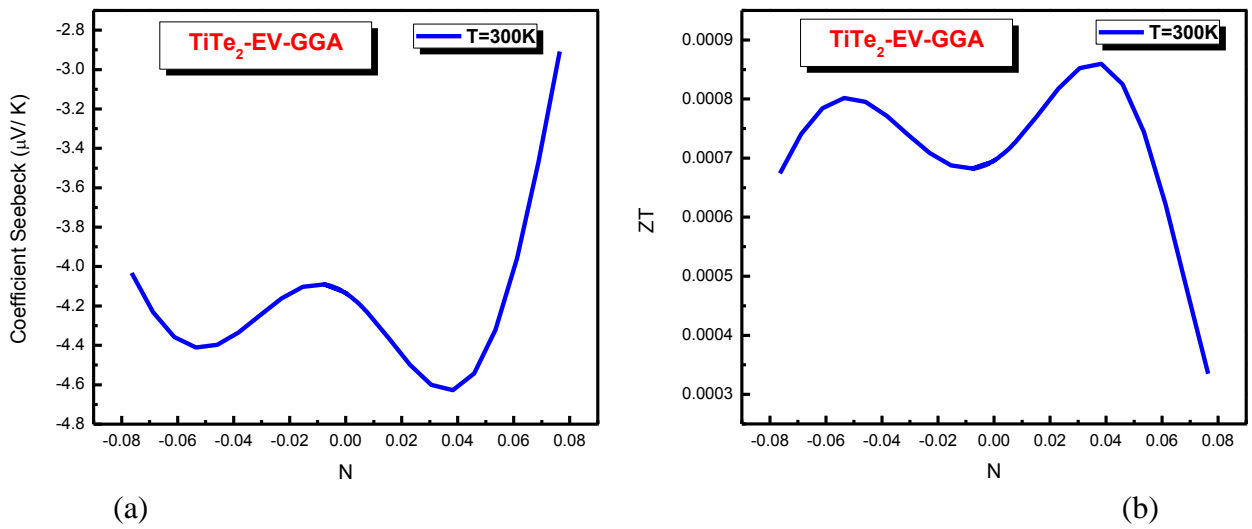


Figure IV.30 : La variation du coefficient Seebeck (a) et facteur de mérite (ZT) (b) en fonction de nombre des porteurs de charge par maille (N) de TiTe_2 .

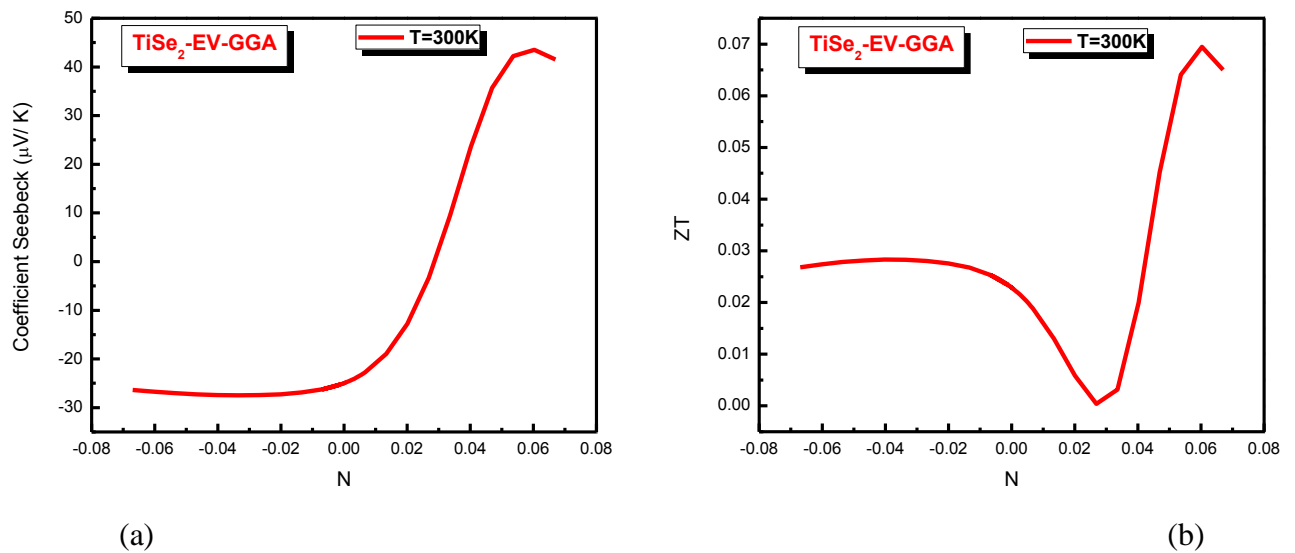


Figure IV.32 : La variation du coefficient Seebeck (a) et facteur de mérite (ZT) (b) en fonction de nombre des porteurs de charge par maille (N) de TiSe_2 .

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 des porteurs de charges (concentration d'électrons ou de trous). Les meilleurs pouvoirs thermoélectriques seront obtenus dans des matériaux de faible concentration en porteurs [8], tandis que les meilleures conductivités électriques le seront dans des matériaux à forte concentration de porteurs. Donc les meilleurs matériaux thermoélectriques appartiendront à la classe des semi-conducteurs.

IV.6.4. Comparaison entre les résultats obtenus avec les résultats expérimentaux :

Nous avons comparés les résultats obtenus aux différentes approximations aux résultats expérimentaux (Tableau IV.4). On remarque que le coefficient de Seebeck (S) obtenus par EV-GGA très proche de (S) trouvé expérimentalement, on remarque aussi que le facteur de mérite ZT obtenus par l'approximation GGA à basse température dans la gamme [300-350K] plus Proche des résultats expérimentaux.

composés	T(K)	S ($\mu V/K$)				ZT			
		LDA	GGA	EV-GGA	Expérimentale	LDA	GGA	EV-GGA	Expérimentale
TiS ₂	350 K	0.01	-45	-140	-170 [10] -180 [9]	5.10^{-9}	0.06	0.45	0.07 [9] 0.15 [10]
	700 K	-2	-44	-170	-252 [10]	9.10^{-5}	0.04	0.49	0.48 [12] 0.34 [10]
TiSe ₂	300 K	-3	4.3	40	44 [11] -5 [10]	$3.8.10^{-4}$	7.10^{-4}	0.058	0.01 [11] 10^{-4} [10]
	660 K	-3	8	42	100 [11] 48 [10]	$3.8.10^{-4}$	0.0022	0.055	0.1 [11] 0.02 [10]
TiTe ₂	300 K	-3	-3.5	-5		3.10^{-4}	5.10^{-4}	1.10^{-3}	
	700 K	-2.5	-4.13	-4.88		$2.7.10^{-4}$	7.10^{-4}	1.10^{-3}	

Tableau IV.4 : Comparaison des résultats obtenus avec des résultats expérimentaux.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales telles que (le paramètre du réseau le module de compressibilité ...), propriétés électroniques telles que (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielles) et les propriétés thermoélectriques (la conductivité électrique et thermique, pouvoir thermoélectrique et le facteur de mérite...) des composés TiX_2 ($X= S, Se$ et Te). Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé plusieurs approximations à savoir l'approximation LDA, GGA et enfin celle de Engel-Vosko (EV-GGA).

L'étude des propriétés structurales de ces composés a montré que le paramètre de réseau et le module de compressibilité des composés binaires TiX_2 ($X= S, Se$ et Te) sont généralement comparables avec les données disponibles. Pour les propriétés électroniques et à partir des calculs effectués, nous avons conclu que les trois composés sont des matériaux non magnétiques. Le composé TiS_2 est un semi-conducteur avec un gap indirect égale à $\sim 0.32eV$ (le gap trouvé par l'approximation EV-GGA), par contre le $TiSe_2$ et $TiTe_2$ sont des composés métalliques. Les calculs de la densité d'états totales (DOS) confirment l'existence d'un gap d'énergie pour le composé TiS_2 et confirment aussi que les deux composés $TiSe_2$ et $TiTe_2$ sont des métaux. La densité d'états partielles des composés TiX_2 ($X= S, Se$ et Te) montrent que la région de la bande de conduction est dominée principalement de la contribution de l'orbitale d de l'atome Ti .

Une partie importante de ce travail a été consacré à l'étude de la thermoélectricité des matériaux considérés. Pour cela, nous avons clarifié l'effet de la température, la concentration des porteurs de charges et le potentiel chimique sur les valeurs du facteur de mérite ZT . Le calcul des coefficients de transport des $TiSe_2$ et $TiTe_2$ révèle que la valeur de coefficient de Seebeck et figure de mérite est faible tandis que la conductivité thermique et électrique est élevée. Le calcul des coefficients thermoélectrique suivant différentes directions (x et z) montre que la conductivité électrique et thermique selon la direction x plus supérieur que la direction z , pour les trois composés. Une investigation de la concentration des porteurs de charges a été faite. Le meilleur pouvoir thermoélectrique sera obtenu dans faible concentration en porteurs, tandis que la meilleure conductivité électrique a été trouvée dans des matériaux à forte concentration de porteurs ($TiSe_2$ et $TiTe_2$). Par compromis, le meilleur matériau thermoélectrique appartient à la classe des semi-conducteurs (TiS_2). Nous avons obtenu figure de mérite optimal

égal 0.72 à 300 K, à concentration $N = 4 \times 10^{19} \text{ e. cm}^{-3}$ pour (TiS_2), par contre les valeurs trouvées du facteur de mérite ZT pour TiSe_2 et TiTe_2 montrent que les deux composés ont de faibles propriétés thermoélectriques en raison de leur haute conductivité électrique et thermique. Ces résultats obtenus ont été comparés aux mesures expérimentales disponibles où on a conclu que le coefficient de Seebeck obtenu par l'approximation EV-GGA est très proche de celui trouvé expérimentalement.

Bibliographie

Chapitre I

- [1] J. F. Hamilton, *Adv. Phys.* 37,(1988). 359.
- [2] B. E. Mellander, *Phys. Rev.* B26, (1982) 5886
- [3] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 1928, 24, 89.
- [4] W. Pauli Jr., *Z. Physik*, 1925, 31, 765
- [5] V.Z. Fock, *Z. Phys.* 1930, 61, 126.
- [6] J.C. Slater, *Phys. Rev.*, 1929, 34, 1293.
- [7] Richard M. Martin, *electronic structure Basic Theory and practical methods*, Cambridge University Press (2004).
- [8] V. Fock. Naherungsmethode zur losaung des quanten-machanischen Mehrkorperprobleme. *Z. phys.*. 61 :126-148, 1930.
- [9] L. Thomas, "The calculation of atomic fields," *Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc.*, vol 23, p. 542, 1927.
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) 864.
- [11] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory : An Approach to the QuantumMany-Body Problem*, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [12] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [13] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* 71 (1999) 12531266
- [14]. W. Kohn L.J. Sham, *Phys. Rev.* 140, B1133 (1965).
- [15] W. Kohn et L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical Review A*, vol. 140, no. 4, p. 22, 1965.
- [16] W. Kohn, "Multiresolution stereo-a bayesian approach," *Reviews of Modern Physics*, vol. 71, no. 2, p. 305, 1999.
- [17] D. M. Ceperley, B.J. Alder, *phys. Rev. Lett.* 45, 566 (1980).
- [18] A. Dal Corso, A. Pasquarello, A. Baldereschi, et R. Car, "Generalized gradient approximations to density-functional theory : A comparative study for atoms and solids," *Physical Review B*, vol. 53, no. 3, 1996.
- [19]. D. Langreth, J. Perdew, *Phys. Rev. B* 21 (1980) 5469.
- [20] N. Koumvakalis and W. Von der Osten: *Phys. Status Solidi*, 94 (1979).
- [21] E. Engel, S. H.Vosko, *Phys. Rev.* B47, 20 (1993).

Chapitre II

- [1] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [2] R.M.Martin, "Electronic Structure" (Cambridge university press, 2004)
- [3] Adrain P. Sutton, *electronic Structure of Materials*, Clarendon Press. Oxford (1992).
- [4] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [5] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [6] étude des propriétés électronique et structurales des composés à base de Bore et de cuivre.
Thèse le grade de docteur ès science physique. Université de Metz
- [7] D. J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [8] P. Blaha, D.J. Singh, P.I. Sorantin and K. Schwarz, Phys. Rev. B 46, 1321 (1992).
- [9] D.J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [10] L.F. Mattheiss and D.R. Hamann, Phys. Rev. B 33, 823 (1986).
- [11] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1 990). 1052 (1980).
- [12] D.J. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991)
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, in Comput. Phys. Commun. 59(1990) 399.
- [14] P. Blaha, K Schwarz , G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plan.
- [15] R. Dohmen, J. Pichlmeier , M. Petersen , F. Wagner et M. Scheffler, Computing in Science et Engineering, pp.18-28 (2001).

Chapitre III

- [1] T. J. Seebeck, "Magnetische Polarisation der Metalle und Erze Durch Temperatur-Differenz," in *Ostwald's Klassiker der Exakten Wissenschaften Nr. 70 (1895)*. Seebeck *Biography 1*. Seebeck *Biography 2.*, 1822.
- [2] T. J. Seebeck, *Abhand. Deut. Akad. Wiss, Berlin, (1822)*.
- [3] J. C. Peltier, *Ann. Chem. LVI, 371-387 (1834)*.
- [4] W. Thomson, *Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 91-98, (1851)*.
- [5] N.Ashcroft and N.Mermin, *SOLIDE STATE PHYSICS*, p 759, 1976
- [6] P.KIREEV, *La physique des semi-conducteurs*, p 243, 2^eédition, 1975.
- [7] Laurent Chaput, *Calcul des propriétés de transport de matériaux thermoélectriques*, these de doctorat, p 19, INPL, 2006.
- [8] Ascroft
- [9] Kittel 1998
- [10] Ashcroft and N.Mermin, *SOLIDE STATE PHYSICS*, p7, 1976
- [11] Sun X., Cronin S.B., Liu J., Wang K.L., Koga T., Dresselhauss M.S., Chen G., *Proceeding of the 18th International Conference on Thermoelectrics*, Baltimore, USA, 652 (1999).
- [12] D. M. Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*. CRC Press, 2006.
- [13] G. J. Snyder, "Thermoelectric Power Generation: Efficiency and Compatibility," in *Thermoelectrics Handbook Macro to Nano*, CRC Press, 2006.
- [14] H. Julian Goldsmid, "Theory of thermoelectric refrigeration and generation," in *In Introduction to Thermoelectricity*, Springer Berlin Heidelberg, 2010, pp. 7–21.
- [15] S. Nowak, *IEA-PVPS T1-16, (2007)*.
- [16] Ioffe A.F. et al., *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 106, 931 (1956).
- [17] Ioffe A.F., Infosearch Ltd, London (1957).
- [18] B. Lenoir, "Thermoélectricité: des principes aux applications," *Transport*, pp. 1–19, 1990.

- [19] T. M. Tritt, *Kluwer Academic / Plenum Publishers: New York, 2004.*
- [20] A. Ioffe in *Semiconductors, Thermoelements and Thermoelectric cooling*, 1957.
- [21] C. H. L. Goodman, “The prediction of semiconducting properties in inorganic compounds,” *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 6, p. 305, 1958.
- [22] H. J. Goldsmid and R. W. Douglas, “The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration,” *British Journal of Applied Physics* 5, p. 386, 1954.
- [23] G. A. Slack, “New material and performance limits for thermoelectric cooling,” in *CRC Handbook on Thermoelectrics*, D. M. Rowe, ed., p. 407, CRC Press, 1995.
- [24] G. D. Mahan, B. C. Sales, and J. Sharp, “Thermoelectric materials: new approaches to an old problem,” *Physics Today* 50, p. 42, 1997.
- [25] <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00876611>.
- [26] “Biolite.” [Online]. Available: <http://biolitestove.com/>
- [27] M. Kishi et al., « Micro thermoelectric modules and their application to wristwatches as an energy source », in *18th International Conference on Thermoelectrics*, 1999, p. 301-307.
- [28] S. Priya et D. J. Inman, *Energy Harvesting Technologies*. Springer, 2008.
- [29] T. M. Tritt, « Thermoelectric phenomena, materials, and applications », *Annual Review of Materials Research*, vol. 41, no. 1, p. 433-448, 2011.
- [30] V. A. Semenyuk, « Thermoelectric cooling of electro-optic components », in *Thermoelectrics Handbook: macro to nano*, CRC/Taylor & Francis, 2006, p. 58.1-58.21.

Chapitre IV

- [1] J.D. Pack and H.J. Monkhorst, Phys. Rev. B 16, 1748 (1977).
- [2] H.J. Monkhorst and J.D.Pack, Phy. Rev, B 13, 5188(1976).
- [3] C. M. Fang, R. A. de Groot, and C. Haas, PHY REV B 56, 8 (1997) .
- [4] D. K. G. de Boer, C. F. van Bruggen, G. W. Bus, R. Coehoorn, C. Haas, and G. A. Sawatzky H. W. Myron D. Norman and H. PadmorePHY REV B 29,12 (1984).
- [5] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30, S390 (1944).
- [6] D. Vvedensky, K. H. Johnson, V. W. Day and A. H. Thompson, Bull. Am. Phys. Soc., 21 (1976) 263.
- [7] A. Yusufu, K. Kurosaki, A. Kosuga, T. Sugahara, Y. Ohishi, H. Muta, S. Yamanaka, Appl. Phys. Lett. 99 (2011) 061902.
- [8] B. Lenoir, “Thermoélectricité des principes aux applications,” *Transport*, pp. 1–19, 1990.
- [9] Flexible n-type thermoelectric materials byorganic intercalation of layered transitionmetal dichalcogenide TiS₂. Nature Mater. 2015
- [10] CdI₂ structure type as potential thermoelectric materials: Synthesis and high temperature thermoelectric properties of the solid solution TiS_xSe_{2-x}. Journal of Alloys and Compounds · April 2012
- [11] Thermoelectric performance of Cu intercalated layered TiSe₂ above 300K. Journal of Applied Physics · September 2013
- [12] Substitution, Intercalation et Non-stœchiométrie dans les matériaux thermoélectriques TiS₂ densifiés par SPS. Thèse de doctorat en Chimie des matériaux.

Résumé :

Dans notre travail nous avons étudié Les propriétés structurales, électroniques et thermoélectrique des composés TiX_2 ($X= S, Se$ et Te). Les calculs ont été effectués par la méthode de calcul des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour le terme du potentiel d'échange et de corrélation (XC) pour calculer les propriétés structurales tel que (le paramètre de réseau, module de compressibilité, énergie minimal...ect), pour les propriétés électroniques (structure de bandes (les gaps), la densité d'états totale et partielle) on a utilisé LDA, GGA et EV-GGA. Les valeurs du paramètre de réseau d'équilibre sont en accord avec les résultats expérimentaux disponibles. Les résultats obtenus pour la structure de bandes en utilisant EV_GGA montrent une amélioration considérable par rapport à ceux trouvés en utilisant les deux approximations LDA et GGA, Nous avons aussi étudié les propriétés thermoélectrique on utilise trois approximations LDA, GGA et EV-GGA. Le coefficient Seebeck, la conductivité électrique, la conductivité thermique et le facteur de mérite ZT ont été calculés et comparés aux résultats disponibles.

ملخص :

قمنا بدراسة الخصائص البنيوية الاليكترونية والكهر وحرارية للمركبات TiX_2 ($X= S, Se, Te$). الحسابات تمت بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) والتي تتركز على نظرية دالية الكثافة DFT حيث قمنا باستعمال تقريب كثافة الموضع LDA وتقريب التدرج المعمم GGA لإيجاد كمون تبادل-ارتباط (XC) لحساب الخصائص البنيوية (ثابت الشبكة البلورية وثابت الصلابة....). لحساب الخصائص الإليكترونية (عصابة الطاقة، كثافة الحالات....) قمنا باستعمال تقريب كثافة الموضع LDA وتقريب التدرج المعمم GGA وكذا تقريب EV-GGA. قيمة ثابت الشبكة اثناء التوازن المحصل عليه متقاربة مع النتائج التجريبية المتوفرة. النتائج المحصل عليها اثناء حساب عصابة الطاقة وكثافة الحالات باستعمال تقريب EV-GGA أفضل من نظيراتها LDA وGGA. قمنا أيضا بدراسة الخواص الكهرو-حرارية باستعمال ثلاث تقريبات GGA, LDA, EV-GGA. معامل سيبك، الناقلية الحرارية، الكهربية وكذا معامل الجدارة ZT تم حسابهم ومقارنتهم مع النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة.

Abstract :

In our work, we studied Structural, electronic and thermoelectric properties of TiX_2 ($X = S, Se$ and Te). The calculations investigated by using the full potential linearized augmented plane wave) method (FP-LAPW), which it based on density functional theory (DFT). We used the local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA) for the term of the exchange and correlation potential (XC) to calculate the structural properties such that (the lattice parameter, Modulus of compressibility, minimum energy ... ect). For electronic properties the results obtained for the band structure using EV_GGA show a considerable improvement over those found using the two approximations LDA and GGA, We have also studied the thermoelectric properties by using three approximations LDA, GGA and EV-GGA. Seebeck coefficient, electrical conductivity, thermal conductivity and the merit factor ZT were calculated and compared with the available results.