

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 : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : PHYSIQUE.
OPTION : SCIENCES DES MATERIAUX

**Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique**

Par: Samir Gueliel

Intitulé

**Contribution à l'étude des propriétés physiques des matériaux
 Mg_2X (X= Si, Ge, Sn) : étude de premier principe**

Soutenu le : 07/06/2017

Devant le jury composé de:

Bahri Deghfel	(Prof.) Université Med Boudiaf – M'sila	Président
Miloud Ibrir	(MCA) Université Med Boudiaf – M'sila	Rapporteur
Moufdi Hadjab	(Attaché de recherche) U.D.C.M.A – Sétif	Co-rapporteur
Nadir Bouarissa	(Prof.) Université Med Boudiaf – M'sila	Examineur

Année universitaire : 2016/2017

Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail en premier lieu à mes parents
qui m'ont soutenus pour me permettre de réaliser tous
mes objectifs et qu'ils trouvent ici toute ma
reconnaissance et ma gratitude.*

*A mes frères, à mes sœurs.
et grande famille Gueliel.*

*A tous mes enseignants depuis le primaire jusqu'à
maintenant surtout les enseignants du département
Physique.*

*A tous mes amis,
et groupe physique solide.*

Samir Gueliel

Remerciement

Avant tout, je remercie Allah le tout puissant qui nous a donné le courage, la volonté, la patience et la santé durant toutes ces années d'étude et que grâce à lui ce travail a peut-être réalisé.

Je tiens en premier à exprimer ma profonde et sincère gratitude envers Dr. Miloud Ibrir, maitre de conférences à

l'université de M'sila d'avoir proposée, dirigé et suivie ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude à Moufdi Hadjab, grade, qui suivie ce travail.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Deghfel Bahri, maitre de conférences à l'université de M'sila, d'avoir accepté de faire partie du Président et d'examiner ce mémoire.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Bouarissa Nadir, maitre de conférences à l'université de M'sila, d'avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner ce mémoire.

Un grand remerciement aussi à Megag Nafissa et toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement et à l'impression de ce manuscrit.

Un grand remerciement aussi à mes parents, ma famille.

Je remercie ensuite tous les enseignants de département

Physique

Je remercie mes amis spécialement groupe physique de solide

Samir Gueliel

Liste des figures

Figure I.1: Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions. (a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin.....	13
Figure I.2. Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions Sphériques.....	14
Figure I.3. La structure du programme Wien2k.....	17
Figure II.1. Expérience originale de Thomas Johann Seebeck.....	21
Figure II.2. Illustration de l'effet Seebeck.....	23
Figure II.3. Illustration de l'effet Peltier.....	23
Figure II.4. Coefficient S, σ, λ et Z en fonction de la concentration de porteurs à température ambiante	25
Figure II.5. Evolution du facteur de mérite des meilleurs matériaux thermoélectriques au cours du temps.....	26
Figure II.6. Structure cristalline type cubique du composé Mg_2X ($X= Si, Ge, Sn$)	28
Figure II.7. Conductivité électrique des composés Mg_2X en fonction de l'inverse de la température ; symboles pleins les matériaux du type n, et symboles vides ceux type	28
Figure II.8. Coefficient Seebeck des composés Mg_2X en fonction de la température [9].....	29
Figure II.9. Conductivité thermique des composés Mg_2X en fonction de la température [10].....	29
Figure III.1 La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Le binaire Mg_2Ge , dans la Structure cristalline cubique.....	34
Figure III.2 La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Le binaire Mg_2Si , dans la Structure cristalline cubique.....	35
Figure III.3. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le binaire Mg_2Sn , dans la structure cristalline cubique.....	35

Figure III.4 La structure de bandes de Mg ₂ Ge dans la phase cubique calculée par mBJ.....	3
7	
Figure III.5 La structure de bandes de Mg ₂ Si dans la phase cubique calculée par mBJ.....	38
Figure III.6: La structure de bandes de Mg ₂ Sn dans la phase cubique calculée par mBJ.....	38
Figure III.7: Densité d'états totale et partielle du Mg ₂ Ge dans la phase cubique.....	40
Figure III.8 : Densité d'états totale et partielle du Mg ₂ Si dans la phase cubique.....	41
Figure III.9 : Densité d'états totale et partielle du Mg ₂ Sn dans la phase cubique.....	42
Figure III.10 : La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour les trois composés par mBJ.....	44
Figure III.11. Spectre d'absorption linéaire $a(\omega)$ pour les trois composés par mBJ.....	45
Figure III.12 Variation de l'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie pour les trois composés par mBJ.....	46
Figure III.13 : Spectre de la réflectivité $R(\omega)$ et de la perte électronique d'énergie $L(\omega)$ pour les trois composés par mBJ.....	47
Figure III. 14 Variation du coefficient Seebeck, conductivité électrique, thermique, facteur de mérite en fonction potentiel chimique du composé Mg ₂ Ge en la température (300k, 500k, 600k).....	48
Figure III.15 Variation du coefficient Seebeck, conductivité électrique, thermique, facteur de mérite en fonction potentiel chimique du composé Mg ₂ Si en la température (300k, 500k, 600k).....	49
Figure III.16 Variation du coefficient Seebeck, conductivité électrique, thermique, facteur de mérite en fonction de potentiel chimique composé Mg ₂ Sn en la température (300k, 500k, 600k).....	50

Liste des tableaux

Tableau II.1. Propriétés physico-chimiques composés Mg_2X (Si, Ge, Sn) [9].....	27
Tableau III.1 : les paramètres d'entrée de la méthode FP-LAPW pour les matériaux Mg_2X (X=Ge, Si et Sn).....	33
Tableau III.2: Le paramètre du réseau a (Å), module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' et E_{\min} l'énergie minimale, de Mg_2X (X = Si, Ge, Sn).....	36
Tableau.III.3 : Le Gap d'énergie des composés Mg_2X (X=Ge, Si, Sn) calculé par les approximations LDA, mBJ.....	39
Tableau III.4. Variation des propriétés thermoélectrique en fonction de la température en Mg_2Ge	48
Tableau III.5. Variation des propriétés thermoélectrique en fonction de la température en Mg_2Si	49
Tableau III.6. Variation des propriétés thermoélectrique en fonction de la température en Mg_2Sn	50

Sommaire

Introduction générale.....1

Chapitre I: Concept et méthode de calcul

I.1. Introduction.....3

I.2. Equation de Schrödinger3

I.3. L'approximation de Born-Oppenheim5

I.4. Approximation de Hartree et Hartree-Fock5

I.5. La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)7

I.5.1. L'approximation de *Hohenberg* et *Kohn*7

1) Théorème 01.....7

2) Théorème 028

I.5.2. Les équations de Kohn et Sham(KS) (1965)9

I.5.3. Traitement de l'échange et de la corrélation.....9

I.6. L'approximation de la densité locale (LDA)10

I.7. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)10

I.8. Approximation mBJ11

I.9. La méthode des ondes planes augmentées linéarisés (FP-LAPW)12

I.10. La méthode des ondes planes augmentées (APW)13

I.11. Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)15

I.12. Constructions des fonctions radiales.....15

I.13. Le code Wien2k.....16

I.14. Conclusion.....18

I.15. Références bibliographiques du Chapitre I.....19

Chapitre II: Généralités sur la thermoélectricité

II.1. Introduction	21
II.2. Les effets thermoélectriques.....	22
II.2.1. Effet Seebeck	22
II.2.2. l'effet Peltier	23
II.2.3. l'effet Thomson	24
II.3. Coefficients thermoélectriques	24
II.4. Matériaux thermoélectriques Mg_2X et leurs solutions solides	26
II.5. Les structures cristallines des composée Mg_2Ge , Mg_2Si , Mg_2Sn	27
II.6. Conclusion	30
II.7. Références bibliographiques du Chapitre II.....	31

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction.....	32
III.2. Détails de calcul.....	32
III.3. Les propriétés structurales des composés Mg_2X ($X= Ge, Si, Sn$).....	34
III.4. Les Propriétés Electroniques	37
III.4.1. Structure de bandes électroniques	37
III.4.2. La densité d'états électroniques	39
III.5. Propriétés optiques.....	42
III.5.1. Fonction diélectrique	43
III.5.2. Absorption optique	44

III.5.3. Indices de réfraction	45
III.5.4. Réflectivité et perte conductivité optique.....	46
III.6. Propriétés thermoélectriques du composé Mg₂Ge et Mg₂Si et Mg₂Sn	47
III.7. Références bibliographiques du Chapitre III.....	53
Conclusion générale.....	54

Introduction général

Actuellement le progrès technologique et industriel dépend fortement de l'avancement des matériaux. La conception des matériaux par ordinateur est devenue actuellement le moyen le plus efficace dans la recherche des sciences des matériaux. Ceci reflète les développements récents dans la théorie électronique pour l'explication de plusieurs résultats expérimentaux et la prédiction des propriétés physiques des matériaux qui n'ont pas encore été conçus. En plus la technologie des semi-conducteurs a donné la possibilité de mettre en œuvre des matériaux artificiels, tels que les super-réseaux, puits quantiques, couches minces fabriquées par plusieurs techniques de croissance des couches cristallines.

Présentement on peut fabriquer des matériaux avec des nouvelles propriétés qui ne se trouvent pas dans la nature. Il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales et surtout d'effectuer des simulations ou «des expériences virtuelles » qui peuvent prédire le comportement des matériaux là où l'expérience réelle fait défaut, ou qu'elle soit très coûteuse et parfois difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum. La connaissance de toutes les propriétés d'un matériau donné est étroitement liée à la détermination de son énergie totale.

Les premières méthodes «quantiques » développées dans ce but, sont celles de Hartree et de *Hartree-Fock*. Moyennant certaines approximations, on transforme la fameuse équation de Schrödinger en un système d'équations que l'on peut résoudre numériquement. Ces méthodes souffrent cependant de deux inconvénients : elles nécessitent un calcul énorme pour un solide, et surtout, elles omettent la corrélation électronique, qui est la principale caractéristique du comportement quantique des électrons. Ces problèmes ont pu être contournés avec l'avènement de la théorie de la fonctionnelle de densité « DFT » qui est basée sur les deux théorèmes de *Hohenberg et Kohn* (1964), où l'équation de Schrödinger est remplacée par une autre équivalente mais ayant pour seule variable la densité électronique. Parmi les méthodes *ab-initio* les plus connues est les plus utilisables, on cite la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) utilisée pour le calcul des propriétés physiques des matériaux. Elle est restée de loin la

plus utilisée et la plus efficace pendant plusieurs années. Son avantage réside dans le fait qu'elle peut traiter un grand nombre d'atomes.

L'objectif essentiel de ce travail est d'étudier des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques des composés semi-conducteurs Mg_2Ge , Mg_2Si , Mg_2Sn dans la structure cubique. Ces matériaux avec un potentiel immense pour les applications technologiques.

Ce travail que nous présentons dans ce mémoire comprend trois chapitres ; le premier chapitre est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la méthode employée pour résoudre le problème électronique résultant de l'introduction de l'approximation de Born-Oppenheimer sur l'équation de Schrödinger multi-corps, et les approximations utilisées pour l'énergie d'échange-corrélation sont présentés, tels que : LDA, GGA et mBJ.

Le deuxième chapitre, Une partie importante de ce travail a consisté en l'étude de la thermoélectricité, ainsi que les effets thermoélectriques tels que l'effet Seebeck, Peltier et Thomson pour lesquels nous avons donné une explication physique. Par la suite nous avons mentionné les coefficients à optimiser dans le but d'avoir un bon matériau thermoélectrique et donc un facteur de mérite ZT élevé.

Dans le troisième chapitre, nous avons présenté les résultats de nos calculs des propriétés structurale (le paramètre de maille, le module de compressibilité et sa dérivée première), les propriétés électroniques (structure de bandes, densité d'états électroniques), les propriétés optiques (fonction diélectrique, l'indice de réfraction, coefficient d'absorption et la réflectivité, perte et conductivité optique) et en fin les propriétés thermoélectriques (coefficient de Seebeck, conductivité électrique / thermique et le facteur de mérite), pour les composés binaires Mg_2Ge, Mg_2Si, Mg_2Sn dans la phase cubique. Les coefficients de transport auront été calculés en utilisant le code BoltzTrap qui va résoudre l'équation de transport semi-classique de *Boltzman* sous l'approximation du temps de relaxation constant.

Le mémoire est terminé par une conclusion générale dans laquelle sont regroupés les principaux résultats obtenus.

Chapitre I : Concept et méthode de calcul

I.1. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des méthodes quantiques les plus couramment employées dans les domaines de la physique du solide et de la chimie quantique pour la détermination des grandeurs physique et quantique d'un système (et particulièrement les systèmes contenant un grand nombre d'électrons), telles que sa structure électronique, en effet, elle repose sur les fondements de la mécanique quantique et ne fait intervenir qu'un nombre limité de données d'entrées . Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises. Ainsi le développement de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) Pour décrire un matériau. Il faut savoir ses propriétés (structurales, électroniques, optique, thermoélectrique), et cela implique la connaissance des interactions entre les électrons et ions qui le constituent. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger.

Toutes les propriétés physiques d'un système constitué d'électrons et de noyaux peuvent être déterminées en principe en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps:

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

Où

H: est l'Hamiltonien du système.

Ψ : la fonction d'onde du système.

E: l'énergie totale du système.

L'opérateur Hamiltonien non-relativiste total, peut ainsi s'exprimer plus précisément selon l'équation :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{eN} + T_N + V_{NN} \quad (I.2)$$

T_e : L'énergie cinétique des électrons.

V_{ee} : L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

V_{eN} : L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

T_N : L'énergie cinétique des noyaux.

V_{NN} : L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_k^N \frac{1}{M_k} \nabla_k^2 + \frac{1}{2} \sum_k^N \sum_l^N \frac{Z_k Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (I.3)$$

Où

e : la charge de l'électron.

m : la masse de l'électron.

M_k : masse du noyau.

$|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$: est la distance entre l'électron (i) et l'électron (j).

$|\vec{R}_k - \vec{R}_l|$: est la distance entre les centres des noyaux (k) et (l).

Z_k, Z_l : Les nombres atomiques des noyaux (k) et (l).

L'équation de Schrödinger (I.1) contient $3n(Z+1)$ variables, n étant le nombre d'atomes du cristal. Puisque on trouve dans 1cm^3 d'un solide cristallin près de 5.10^{22} atomes, en posant $Z=14$, le nombre des variables sera égale 2.10^{24} . Il est évident qu'on ne peut pas obtenir une solution générale à cette équation. Cela revient non seulement à des difficultés de calcul d'ordre technique, mais également à une impossibilité de faire, car la mécanique quantique ne dispose aucune méthode pour résoudre des problèmes concernant à un grand nombre de particules. Pour trouver une solution de l'équation de Schrödinger d'un système de particules se trouvant en interaction, on doit faire des approximations.

I.3. L'approximation de Born-Oppenheimer

Elle consiste à découpler le mouvement des noyaux de celui des électrons, elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est beaucoup plus supérieure à celle des électrons. Ces électrons se trouvent à tout moment dans l'état fondamental correspondant à la position courante des noyaux, c.-à-d. pour des particules aussi rapides que le sont les électrons ce sont les positions instantanées des noyaux qui importent. Quant aux noyaux, leur mouvement ne pourra être affecté par la position instantanée de chacun des électrons, ce n'est que la moyenne des mouvements de l'ensemble des électrons qui peut avoir de l'importance [1] Donc nous pouvons éliminer le terme T_N , et nous considérons que V_{NN} est constante. Ce qui permet de mettre.

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \quad (I.4)$$

Alors

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{i \neq j}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_i^n \sum_k^N \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (I.5)$$

On a donc réduit la complexité du problème. Mais la solution de l'équation (2) reste toujours difficile. Il faut faire d'autres approximations pour résoudre ce problème.

I.4. Approximation de Hartree et Hartree-Fock

L'une des premières tentatives de résoudre l'équation de *Schrödinger* est proposée par *Hartree* [4]. Cette approximation consiste à chercher les fonctions propres de H sous la forme approchée:

$$\Psi = \Psi_1(\vec{r}_1) \Psi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \Psi_N(\vec{r}_N) \quad (I.6)$$

L'approximation *Hartree* est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes. La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée. Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

$$H = \sum_i H_i \quad (I.7)$$

Avec:

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i \Omega_i(\vec{r}_i) + U_i(\vec{r}_i) \quad (I.8)$$

Où:

$$U_i(\vec{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} \quad (\text{I. 9})$$

Et l'énergie potentielle de l'électron i dans le champ de tous les noyaux α est :

$$\Omega_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{I. 10})$$

Est le champ effectif.

Le potentiel effectif est la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff} = V_H(\vec{r}) + V_N(\vec{r}) \quad (\text{I. 11})$$

$V_H(\vec{r})$: Le potentiel de Hartree.

$V_N(\vec{r})$: Le potentiel d'interaction électron- toutes autres noyaux.

En introduisant le potentiel effectif dans l'équation de Schrödinger. On trouve :

$$-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 \Psi_i(\vec{r}) + V_{eff}(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I. 12})$$

La fonction d'onde du système électronique a la forme d'un produit de fonction d'ondes des électrons, et l'énergie de ce système égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$= E_1 + E_2 + \dots + E_N \quad (\text{I. 13})$$

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première. Pour corriger ce défaut, *Fock* [2] a proposé le principe d'exclusion de *Pauli*, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de *Slater* composé de spin orbital mono-électronique qui respecte l'antisymétrie de la fonction d'onde:

$$\Psi^{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \dots \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \Psi_N(\vec{r}_1) & \dots & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I. 14})$$

Où $\left(\frac{1}{\sqrt{N!}}\right)$ est un facteur de normalisation.

Ψ Représente la fonction d'onde d'un système de n électrons dans la représentation spin-orbite.

I.5. La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT)

Pour résoudre l'équation de *Schrödinger* avec N électrons, on doit utiliser des méthodes approximatives qui permettent de reproduire plus exactement les quantités physiques contenant le plus d'informations. Il existe une théorie plus moderne, probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) permettant d'obtenir la densité électronique ρ . Cette méthode est basée sur le postulat proposé par *Tomas* [3] et *Fermi* [4] qui ont tenté d'exprimer l'énergie totale d'un système en fonction de sa densité électronique en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Avec la publication des deux articles de *Hohenberg et Kohn* en 1964 [5] et de *Kohn et Sham* en 1965 [6] uni fondèrent les bases de cette théorie. La DFT s'est donnée pour le but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité fixé d'électrons, en interaction avec les noyaux ponctuels.

I.5.1. L'approximation de *Hohenberg et Kohn*

1) Théorème 01

Ce théorème de *Hohenberg et Kohn* montre que la densité électronique est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système. 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 [7]. Ainsi, toutes les propriétés concernant cet état 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 $\rho(\vec{r})$ L'expression de l'hamiltonien électronique d'un système poly électronique est:

$$H = -\frac{1}{2}\sum_i^n \Delta_i + \sum_{i>j}^n \frac{1}{r_{ij}} + V_{ext}(\vec{r}_i) \quad (I.15)$$

$$V_{ext}(\vec{r}_i) = - \sum_{K=1}^N \frac{Z_k}{R_{ki}} \quad (I.16)$$

$V_{ext}(\vec{r}_i)$: Potentiel externe de l'électron i .

$\rho(\vec{r})$: La densité électronique. Elle est égale à n , le nombre totale des électrons, lorsqu'elle est intégrée sur tout l'espace.

$$\int_0^\infty \rho(\vec{r})d(\vec{r}) = N \quad (I.17)$$

L'énergie totale du système peut s'écrire comme la somme de trois fonctionnelles: celle de l'énergie potentielle noyau-électron, de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle électron-électron.

$$F[\rho] = V_{Ne}[\rho] + T[\rho] + V_{ee} \quad (I.18)$$

En posant:

$$V_{Ne}[\rho] = \int \rho(r) V_{ext} \quad (I.19)$$

$$F[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (I.20)$$

La fonctionnelle d'énergie s'écrit alors:

$$F[\rho] = \int \rho(r) V_{ext}(\vec{r}) d(\vec{r}) \quad (I.21)$$

$F[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de *Hohenberg et Kohn* et qui regroupe tous les termes indépendants du potentiel externe. Cette fonctionnelle contient l'énergie cinétique électronique et l'énergie potentielle répulsive électron-électron.

2) Théorème 02

Le deuxième théorème de *Hohenberg-Kohn* établit le caractère vibrationnel de la fonctionnelle de l'énergie $E[\rho]$ et il s'énonce comme suit: On peut définir une fonctionnelle universelle de l'énergie $E[\rho]$ en terme de la densité $\rho(r)$, valide pour tout potentiel externe $V_{ext}(r)$. Pour chaque $V_{ext}(r)$ particulier, l'énergie exacte de l'état fondamental du système est le minimum global de cette fonctionnelle et la densité qui minimise la fonctionnelle de l'énergie est la densité exacte de l'état fondamental [8].

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

Cette énergie est calculée en appliquant un principe vibrationnel pour une fonctionnelle de la densité de charge électronique

$$\partial E[\rho(r)] / \partial \rho(r) = 0 \quad (I.23)$$

L'énergie associée à toute densité d'essai satisfaisant aux conditions aux limites, et à un potentiel $V_{ext}(r)$, est supérieure ou égale à l'énergie associée à la densité électronique de l'état fondamental.

I.5.2. Les équations de Kohn et Sham(KS) (1965)

En 1965, *Kohn et Sham* ont décrit la densité électronique comme une somme de densités à une particule, et pour déterminer l'état fondamental de n'importe quel système, ils ont utilisé un principe vibrationnel [9].

Ils ont montré que la vraie densité est donnée par la solution auto-cohérente (self consistent) d'un ensemble d'équations de Schrödinger à une particule [10]. Une équation est donnée par:

$$H_{KS}\Psi_i = E_i \Psi_i \quad (I.24)$$

$\Psi_i(\vec{r})$: Fonction d'onde à une particule.

E_i : Énergie d'une particule.

$$H_{KS} = T_0 + V_H + V_{xc} + V_{ext} \quad (I.25)$$

$$H_{KS} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{ext} + \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho} \quad (I.26)$$

T_0 : Opérateur de l'énergie cinétique d'un électron.

V_H : Opérateur du potentiel de *Hartree-Fock* d'un électron.

V_{XC} : Opérateur du potentiel d'échange et corrélation où l'expression de l'énergie d'échange et corrélation est donnée comme suit [11]:

$$E_{XC}[\rho] = E_{HK}[\rho] - T_0[\rho] - V_H[\rho] \quad (I.27)$$

E_{HK} : est fonctionnelle de *Hohenberg et Kohn*.

I.5.3. Traitement de l'échange et de la corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de *Kohn et Sham* demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $E_{HK}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et corrélation $E_{XC}[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

I.6. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (Local Densité Approximation (LDA) [12] considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point \vec{r} dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point \vec{r} [13,14]. Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(\vec{r})$, il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité $\rho(\vec{r})$. L'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)] dr^3 \quad (I.29)$$

Où la fonction $\varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation par électron de densité d'un gaz homogène d'électrons.

Le potentiel d'échange-corrélation s'écrit alors:

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \frac{\partial E_{XC}^{LDA}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (I.30)$$

Le potentiel d'échange-corrélation contient tous les effets multi corps (plusieurs particules).

I.7. Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Une amélioration de la LDA est l'approximation du gradient généralisé, GGA (Generalized Gradient Approximation) [15,16]. Dans cette approximation, le gradient de la densité est incorporé dans l'énergie d'échange-corrélation :

$$[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r), |\nabla \rho(r)|] \rho(r) d^3r \quad (I.31)$$

$\nabla \rho$: exprimé le gradient de la densité électronique.

De façon générale, la GGA est amélioré par rapport à la LDA dans un certain nombre de propriétés, comme l'énergie de liaison et l'énergie de cohésion. Par exemple, la LSDA a montré que l'état fondamental du fer est non magnétique de structure à face centré. Ce résultat est en contradiction avec les observations expérimentales qui montre que l'état fondamental du fer est ferromagnétique de structure centrée (bcc). Par contre la GGA donne l'état fondamental correct donné expérimentalement [17].

I.8. Approximation mBJ

La structure électronique des solide périodiques peut être calculée en utilisant les équations de *Kohn et Sham* données par

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}^{K-S}(r) \right) \Psi_i(r) = E_i \Psi_i(r) \quad (I.32)$$

Ou Ψ_i : sont les fonctions d'onde mono électronique.

Le potentiel effectif de *Kohn et Sham*

$$V_{eff}^{KS} = V_{ext} + V_H + V_{xc} \quad (I.33)$$

V_{eff}^{KS} : est la somme du potentiel externe de Hartree et le terme d'échange - corrélation. Dans ceci, les deux premiers termes sont calculés précisément tandis que le terme d'échange corrélation nécessite des approximations.

La fonctionnelle de *Tran et Blaha* [18].notée (mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de *Becke et Johnson*. Cette dernière a prouvé rapidement son efficacité par rapport aux modes de calculs le plus souvent utilisés tel que LDA, ou PBE (la version du GGA pour les solides) [19]

La forme de la version modifiée de la fonctionnelle de *Becke et Johnson* [20], est comme suit :

$$v_x^{mBJ}(r) = cv_x^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t(r)}{\rho(r)}} \quad (I.34)$$

Avec :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\psi_i|^2 \text{ la densité électronique .}$$

$$t(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N |\psi_i^* \nabla \psi_i|^2 \text{ la densité d'énergie cinétique}$$

$v_x^{BR}(r) = -\frac{1}{b(r)} \left[1 - e^{-X(r)} - \frac{1}{2} X(r) e^{-X(r)} \right]$: Le potentiel de *Becke-Roussel* est introduit pour minimiser le potentiel coulombien $X(r)$ Est déterminé par une équation non-linéaire impliquant ρ , $\nabla\rho$, $\nabla^2\rho$ et t

La fonction b est donnée par :

$$b = [x^3 e^{-x} / (8\pi\rho)]^{\frac{1}{3}} \quad (I.35)$$

Le potentiel de *Becke-Roussel* proposé ici est à peu près équivalent au potentiel de **Slater** utilisé dans *Beck et Johnson*. La modification principale se trouve au niveau de l'apparition du paramètre c dans la formule de la fonctionnelle. Notons que si on prend $c=1$ on retombe sur la

fonctionnelle de *Becke et Johnson*, ce paramètre a été choisi pour dépendre linéairement de la racine carrée de la moyenne $\frac{|\vec{\nabla}\rho(r)|}{\rho(r)}$

La forme proposée pour c est la suivante :

$$c = \alpha + \beta \left(\left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\vec{\nabla}\rho(r')|}{\rho(r')} d^3r' \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (I.36)$$

α et β sont deux paramètres libre, V_{cell} le volume de la cellule unitaire du système.

$$\alpha = -0.012$$

$$\beta = 1.023 \text{bohr}^{1/2}$$

I.9. La méthode des ondes planes augmentées linéarisés (FP-LAPW)

Pour comprendre les différentes propriétés des solides, il est nécessaire d'étudier le comportement des électrons dans ces derniers, et ceci est en lien direct avec les méthodes de calcul, parmi elles la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW). En 1937, Slater [21] a développé la méthode de l'onde plane augmentée (APW). Après plusieurs modifications faites par Anderson [22]. Cette méthode devienne la Méthode des ondes planes augmentées linéairement (FPLAPW). Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel Muffin-Tin. Ce potentiel est représenté dans Figure. I.1 et Figure. I.2 selon cette approximation, le Potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieure sphère atomiques du rayon r_s [$U(\vec{r}) = U(|\vec{r}|)$] et assumé constant à l'extérieur [$U(\vec{r}) = U_0$] Pour plus de simplification, l'énergie à l'origine calculée peut être choisie de telle façon que U_0 soit nulle [$U_0=0$] Donc, le potentiel s'écrit sous la forme :

$$U((\vec{r})) = \begin{cases} U(r), & r \geq 0 \\ 0, & r < 0 \end{cases} \quad (I.37)$$

Avec : $r = |\vec{r}|$

Avant d'entamer cette nouvelle méthode, en commençant tout d'abord par décrire la Méthode (APW) et les motivations derrière le développement de la méthode (FP-LAPW).

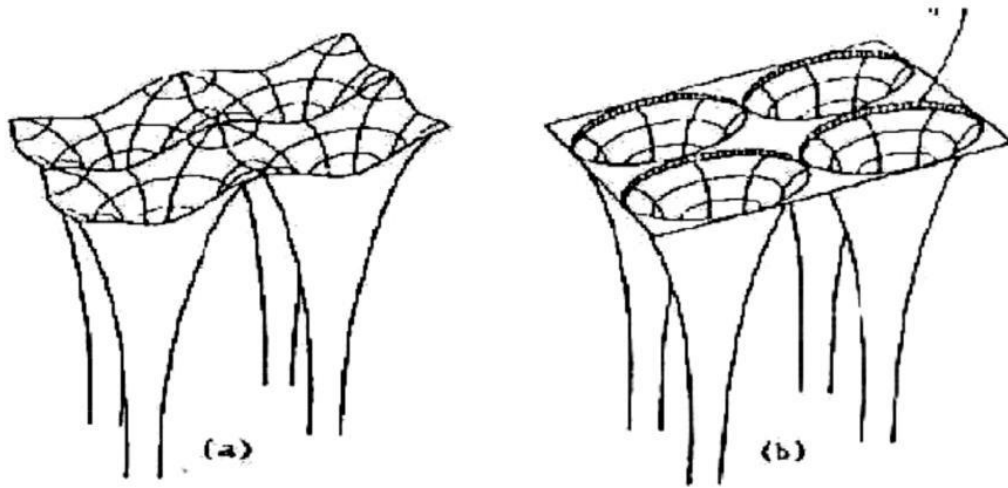


Figure I.1: Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions. (a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin.

I.10. La méthode des ondes planes augmentées (APW)

À la recherche d'une base qui emploie des fonctions autres que les ondes planes, Slater a stipulé que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Cela fait introduire l'approximation de *Muffin tin* pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation le système se divise en deux régions, illustré sur la figure (II.2). La première région décrit les sphères centrées sur les sites atomiques dans lesquels les solutions radiales de l'équation de *Schrödinger* sont employées. La seconde décrit la région interstitielle restante avec l'expansion de base d'ondes planes. Les deux régions sphériques et interstitielles sont définies par les fonctions d'ondes.

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (I.38)$$

Ω : Volume de la cellule.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

C_G, A_{lm} : sont des coefficients d'expansion.

$U_l(r)$: La solution régulière de l'équation suivante [23]

r : est la position en coordonnées polaires à l'intérieur de la sphère

k : est le vecteur d'onde dans la zone de Brillouin irréductible (IBZ).

G : vecteur de l'espace réciproque.

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (I.39)$$

Où E_l : paramètre d'énergie. $V(r)$: Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

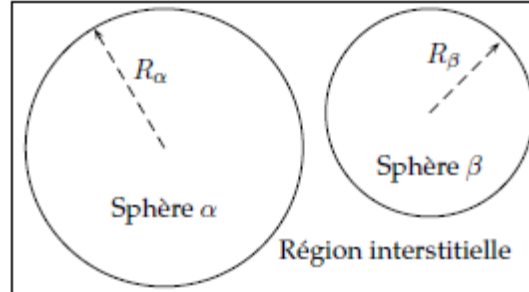


Figure I.2. Répartition de la cellule unitaire, une région interstitielle et des régions sphériques : Sphères α et β de rayons *muffin-tin* R_α et R_β , respectivement

Les fonctions radiales définies par (I.2) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [24] comme le montre l'équation de *Schrödinger* suivante :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (I.40)$$

Avec U_1 et U_2 sont les solutions radiales aux différentes énergies E_1 et E_2 respectivement. Slater introduit une modification à ce choix particulier présentant les ondes planes comme solutions de l'équation de *Schrödinger* dans un potentiel constant. Cette approximation du potentiel, appelée l'approximation *muffin-tin* (MT). Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve qu' E_l est égale à la valeur propre E . Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients CG des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_l(r_l)} \sum_G C_G j_l(|K + G|r_0) Y_{lm}^*(K + G) \quad (I.41)$$

j_l : La fonction de Bessel.

Où l'origine est prise au centre de la sphère et r est son rayon, Ainsi les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et les paramètres d'énergie E_l sont des coefficients vibrationnels dans la méthode (APW).

I.11. Méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW)

En 1975, Andersen [25] a proposé la méthode linéaire des ondes planes augmentées (LAPW), dans laquelle les fonctions de base et leurs dérivées sont continuées par adaptation à la fonction radiale et sa dérivée, avec la fixation du paramètre E_l . Ce choix résous les problèmes rencontrés dans la méthode APW dans la méthode 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 $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (I.3) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (I.42)$$

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

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{k})\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \left(A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (I.43)$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(r)$ et sont de même nature que les coefficients A_{lm} . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que les fonctions APW. 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 APW constituées d'une seule fonction radiale. Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ et de l'énergie E_l

I.12. Constructions des fonctions radiales

Dans la méthode (FP-LAPW) les fonctions de bases U_l sont des fonctions radiales à l'intérieur des sphères, avec la condition qu'elles soient ainsi que leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ continuées à la limite de cette sphère, et des ondes planes dans la région interstitielle. Ainsi, la construction des fonctions de base consiste à déterminer :

- 1- les fonctions radiales U_l et leurs dérivées \dot{U}_l .
- 2- les coefficients A_{lm} et B_{lm} qui satisfient aux conditions aux limites.

La condition aux limites permet de déterminer les moments angulaires de coupure L_{\max} de la représentation des sphères dans les termes du coefficient des ondes planes, G_{\max} Ceci peut

être réalisé en notant que L_{\max} permet une représentation des fonctions avec un nœud maximum de $2L_{\max}$ le long du grand cercle autour de la sphère.

I. 13. Le code Wien2k

Historiquement, Wien2k a été développé par Peter *Blaha et Karlheinz Schwartz* [26] de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche). Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97, WIEN2K. Une application réussie de la méthode (FP-LAPW) est le programme Wien2k, Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [27,28] les minéraux, les surfaces des métaux de transition [29], les oxydes non ferromagnétiques [30] et même les molécules [31]. Le code Wien2k [32] est constitué en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du Wien2k sont illustrés dans le diagramme suivant **Figure I.3**.

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

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.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités le critère de convergence soit v édifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

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

Les différents processus de calcul sont illustrés sur le diagramme de la **Figure I.3**.

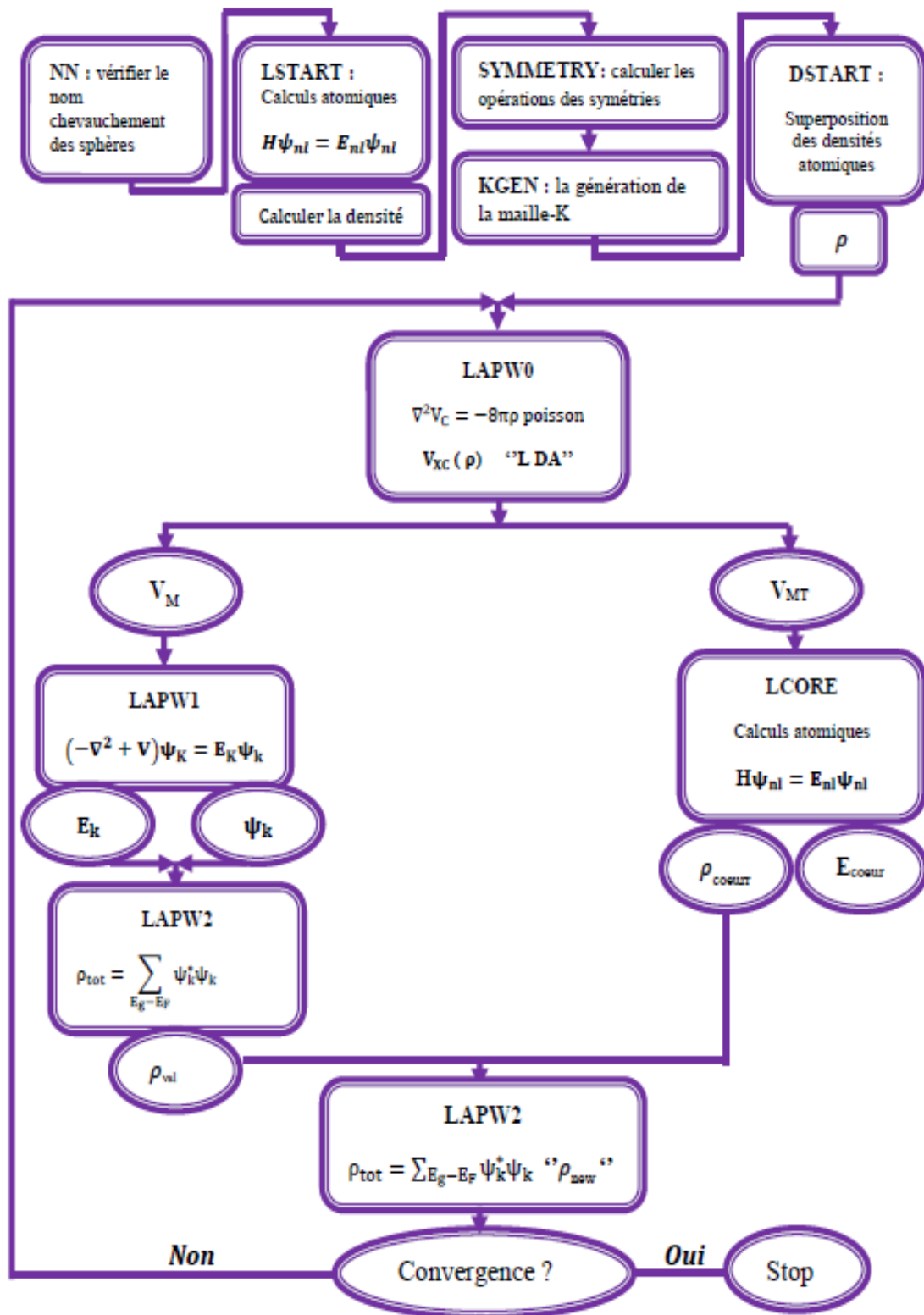


Figure I.3. La structure du programme Wien2k.

I.14. Conclusion

La théorie de la fonctionnelle de densité (Density Functional Theory) est un outil très convenable pour l'étude des systèmes d'électrons en interaction. En effet, elle ramène le problème à N corps en interaction à celui de N corps indépendants se déplaçant dans un potentiel effectif. Cette simplification du problème introduit, néanmoins la notion de self consistence car le potentiel effectif dépend de la densité électronique [33]. Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes 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 GGA, LDA et enfin l'approximation mBJ (*modified Becke-Johnson*).

I.15. Références bibliographiques du Chapitre I

- [1] (M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927)
- [2] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, (1930) 795
- [3] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, (1930) 376
- [4] E. Fermi, Z. Phys., 48, (1928) 73
- [5] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864, (1964)
- [6] q W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev. 140, A1133, (1965)
- [7] L. H. Thomas, Pro. Combridge Philos. Soc. 23, 542 (1927)
- [8] E. Engel, S. H. Vosko Phys. Rev. B47, 20 (1993)
- [9] D. J. Singh, Plane waves, Pseudo-potentials, and LAPW Method, Kluwer Academic Publisher, Boston, 1994
- [10] M. Haroun, Rapport de stage de DEA, Université Louis Pasteur de Strasbourg, France, 2002
- [11] M. Usuda, Quasi-particle band-structure calculation based on the FP-LAPW method, PhD thesis, University of Tokyo, 2002
- [12] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (1985), (Plenum, NewYork)
- [13] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38 (1988) 3098.
- [14] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh
- [15] J.P. Perdew et Y. Wang; Phys. Rev. B 33 8800 (1986)
- [16] J.P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof; Phys. Rev. Lett. 77 3865 (1996)
- [17] W. Kohn; Rev. Mod. Phys. 71 1253 (1999)
- [18] F. Tran and P. Blaha, Phys Rev.lett. 102(2009) 226401
- [19] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77(1996)3865
- [20] A.D. Becke and E.R. Johnson, J.chem.Phys.124 (2006) 221101
- [21] J. C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [22] (1964). (P. Hohenberg , W. Kohn, Phys. Rev. B 136,864 (1964)
- [23] Ilastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN:Mn systems, univesité de Tlemcen. (2004).
- [24] T.L. Loucks, « The Augmented Plane Wave Method », Benjamin, New York (1967)
- [25] O.L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids 24, (1963) 909.
- [26] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 75, 3545 (1995)
- [27] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B 42, 2051 (1990)
- [28] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist 81, 545 (1996)
- [29] B. kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. lett. 74, 1387 (1995)

- [30] X-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R Schlgl, and M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 81, 1038 (1998)
- [31] Eric S. Toberer, Andrew F. May, Cidney J. Scanlon, and G. Jeffery Snyder *J. Phys* 105, 063701 (2009)
- [32] Perdew, J. P. and Wang Y., *Phys. Rev.*, B45, 13244 (1992)
- [33] Dilmi Souad , *Mémoire de master. Univ de M'sila.* 2013

Chapitre II : Généralités sur la thermoélectricité

II.1. Introduction

En 1821, *Thomas Johann Seebeck* remarque qu'un circuit formé par deux conducteurs métalliques différents dont les deux jonctions sont soumises à une température différente dévie une aiguille métallique (Figure II.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.

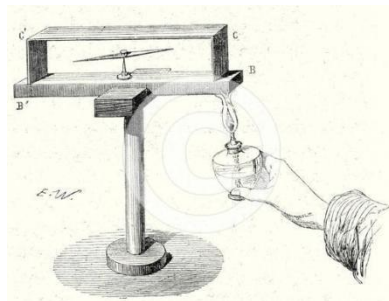


Figure II.1. Expérience originale de Thomas Johann Seebeck.

En 1834, *Jean Peltier*, découvre que la circulation d'un courant électrique peut soit produire, soit absorber de la chaleur à la jonction de deux matériaux différents [2] C'est en 1838 que Lenz a expliqué le phénomène en concluant que le chauffage ou le refroidissement dépendaient du sens de circulation du courant. Pour se faire, il a cristallisé de l'eau autour d'une jonction bismuth-antimoine, et, en inversant le sens de circulation du courant, a fait fondre la glace. Un peu plus tard, dans les années 1840, *James Prescott Joule* démontre l'existence d'un phénomène irréversible lorsqu'un courant circule dans un matériau, c'est l'effet Joule. Ce dernier indique que la quantité de chaleur produite par la circulation du courant est proportionnelle au carré de son intensité. Au siècle suivant, en 1909, Edmund Altenkirch,

calcule pour la première fois correctement l'efficacité énergétique d'un générateur thermoélectrique fondé sur l'effet Seebeck [3]. Deux ans plus tard, il étend son calcul au refroidissement et décrit-les conditions optimales de fonctionnement. Après avoir introduit la thermoélectricité dans son contexte historique, attardons-nous plus précisément sur les trois principaux effets thermoélectriques : l'effet *Seebeck*, l'effet *Peltier* et l'effet *Thomson*. A ceux-ci peut s'ajouter l'effet Joule qui convertit directement l'électricité en chaleur.

De récentes études montrent que les films minces présentent des performances thermoélectriques nettement plus importantes (jusqu'à un facteur 3) que celles obtenues dans les matériaux massifs [4]. Cependant peu de travaux ont été jusqu'à présent consacrés aux matériaux en couches minces et devraient permettre d'améliorer les rendements de conversion de la chaleur en électricité, la conversion thermoélectrique comme d'autres sources alternatives (énergie éolienne, énergie solaire) peut jouer un rôle important dans ce double combat. Elle permet en fait la génération d'électricité à partir de la chaleur disponible, par le biais de dispositifs de conversions thermoélectriques (effet *Seebeck*) et apparaît donc comme l'un des procédés alternatifs de production d'énergie propre. Les matériaux thermoélectriques sont utilisés pour la réfrigération (effet *Peltier*) avec de nombreuses applications dans le domaine de l'électronique. Bien que découverte il y a plus d'un siècle, la conversion thermoélectrique n'est pas encore passée au stade d'application à grande échelle du fait des efficacités limitées des générateurs thermoélectriques dues essentiellement au faible facteur de mérite ZT .

II.2. Les effets thermoélectriques

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) ; Ainsi l'énergie thermique peut être transformée en énergie électrique et réciproquement.

II.2.1. Effet Seebeck

Un champ électrique est généré si l'on soumet un barreau uniquement à un gradient de température. Cet effet est illustré Figure II.5 et se traduit par l'équation locale II-1 suivante

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

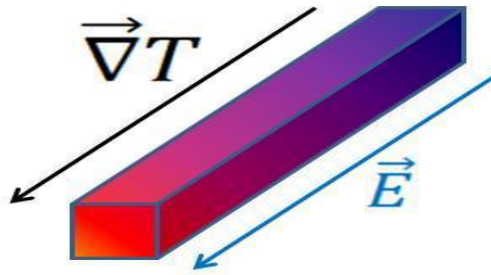


Figure II.2. Illustration de l'effet Seebeck.

Avec \vec{E} le champ électrique généré, S le coefficient Seebeck du matériau, et $\vec{\nabla}T$ le gradient de température. On utilisera plus spécifiquement l'équation globale II-2 :

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

Pour obtenir un champ électrique fort, une tension électrique V , importante, il faut avoir un coefficient Seebeck S , important (caractéristique intrinsèque du matériau thermoélectrique) et/ou un gradient thermique important (dépend de l'ensemble du dispositif).

II.2.2. l'effet Peltier

En 1834, *JEAN PELTIER* découvrit le second effet thermoélectrique : une différence de température apparaît aux jonctions de deux matériaux de nature différente (matériau type n et matériau type p) soumis à un courant électrique. Un matériau thermoélectrique permettra donc de générer du froid ou de la chaleur par l'application d'un courant électrique.

$$q = \pi_{AB} I \quad \text{Et} \quad (\text{II.3})$$

$$\pi_{AB} = \pi_A - \pi_B$$

Avec q le flux de chaleur, I le courant électrique, π_A et π_B respectivement les coefficients Peltier des matériaux a et b représentés Figure II.6.

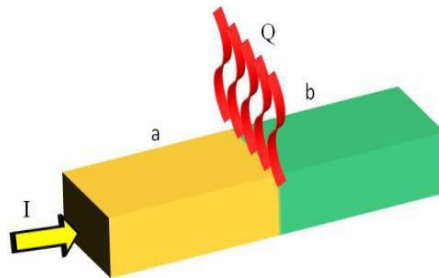


Figure II.3. Illustration de l'effet Peltier.

On peut y voir les deux matériaux thermoélectriques notés a et b mis en contact. La circulation du courant I entraîne ici au niveau de la jonction un échauffement (cas $\pi_A > \pi_B$). En inversant le sens du courant ou en ayant $\pi_A < \pi_B$, on aurait obtenu un refroidissement.

II.2.3. l'effet Thomson

En 1851, *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. La différence fondamentale avec les deux premiers effets est que ce dernier ne concerne qu'un seul matériau et ne nécessite pas la présence d'une jonction ; en d'autre terme, 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

Dans chaque segment dX du matériau, le gradient du flux thermique est donné par :

$$\frac{dQ}{dX} = \tau I \frac{dT}{dX} \quad (\text{II.4})$$

Où X est la coordonnée spatiale et τ le facteur de Thomson, donné par la relation :

$$\tau_A - \tau_B = T \frac{dS_{AB}}{dT} \quad (\text{II.5})$$

Les trois coefficients absolus S , π et τ sont liés par la relation

$$\pi = \tau ST \quad (\text{II.6})$$

II.3. Coefficients thermoélectriques

Les matériaux thermoélectriques sont caractérisés par trois paramètres :

- S Le coefficient Seebeck (V/K).
- σ La conductivité électrique ($\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$).
- λ La conductivité thermique (W/m.k).

D'un point de vue qualitatif, on comprend aisément qu'un bon matériau thermoélectrique doit posséder un bon coefficient Peltier ou Seebeck pour générer les effets attendus. Sa résistivité électrique ρ doit être faible pour minimiser les pertes de chaleur par effet joule, et il doit présenter une faible conductivité thermique λ pour maintenir une différence de température appréciable aux bornes du matériau.

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

$$ZT = TS^2 \frac{\sigma}{\lambda} \quad (\text{II.7})$$

Pour obtenir un bon matériau thermoélectrique il faut optimiser les coefficients de transport électrique et thermique du matériau.

Alors que les trois coefficients S , λ et σ qui interviennent dans la définition du facteur de mérite ZT , ne sont pas indépendants les uns des autres. En effet, tous dépendent de la concentration de porteurs de charge. La Figure II.4. Représente les variations de ses trois paramètres en fonction du logarithme de la concentration en porteurs de charge. Les meilleures valeurs du facteur de puissance sont observées dans la gamme de concentration de porteurs de charges 10^{18} cm^{-3} à 10^{21} cm^{-3} .

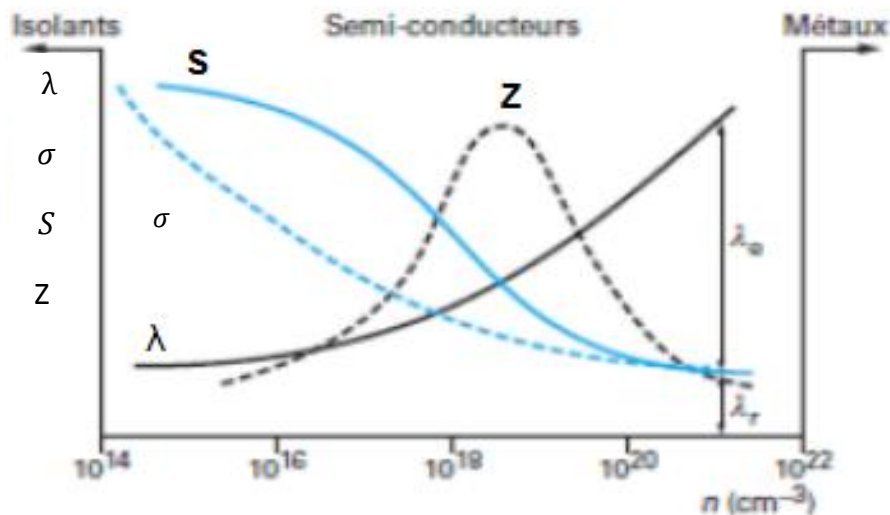


Figure II.4. Coefficient S , σ , λ et Z en fonction de la concentration de porteurs à température ambiante [5].

Alors le facteur de mérite ZT est un indicateur de la capacité de conversion de l'énergie thermique \leftrightarrow électrique d'un matériau donné, est donc une fonction de des caractéristiques intrinsèques du matériau considéré. Les progrès enregistrés dans le domaine des matériaux thermoélectriques au cours du temps sont résumés sur la Figure II.4 Sur cette figure, on retrouve les matériaux thermoélectriques découverts dans les années 50 à 60 (Bi_2Te_3 , PbTe , SiGe), sur la base des approches classiques, par l'optimisation de la concentration des porteurs de charge (augmentation du facteur de puissance $S^2\sigma$) et par la réduction de la conductivité thermique (λ) en formant des compositions dérivées. Ensuite, il a fallu attendre les années 90 pour marquer des percées spectaculaires grâce aux nouvelles approches basées sur la nano-structuration des

matériaux. Ainsi, le domaine de la thermoélectricité enregistre un regain d'intérêt et par la recherche et le développement de nouveaux matériaux d'autres applications seront possibles.

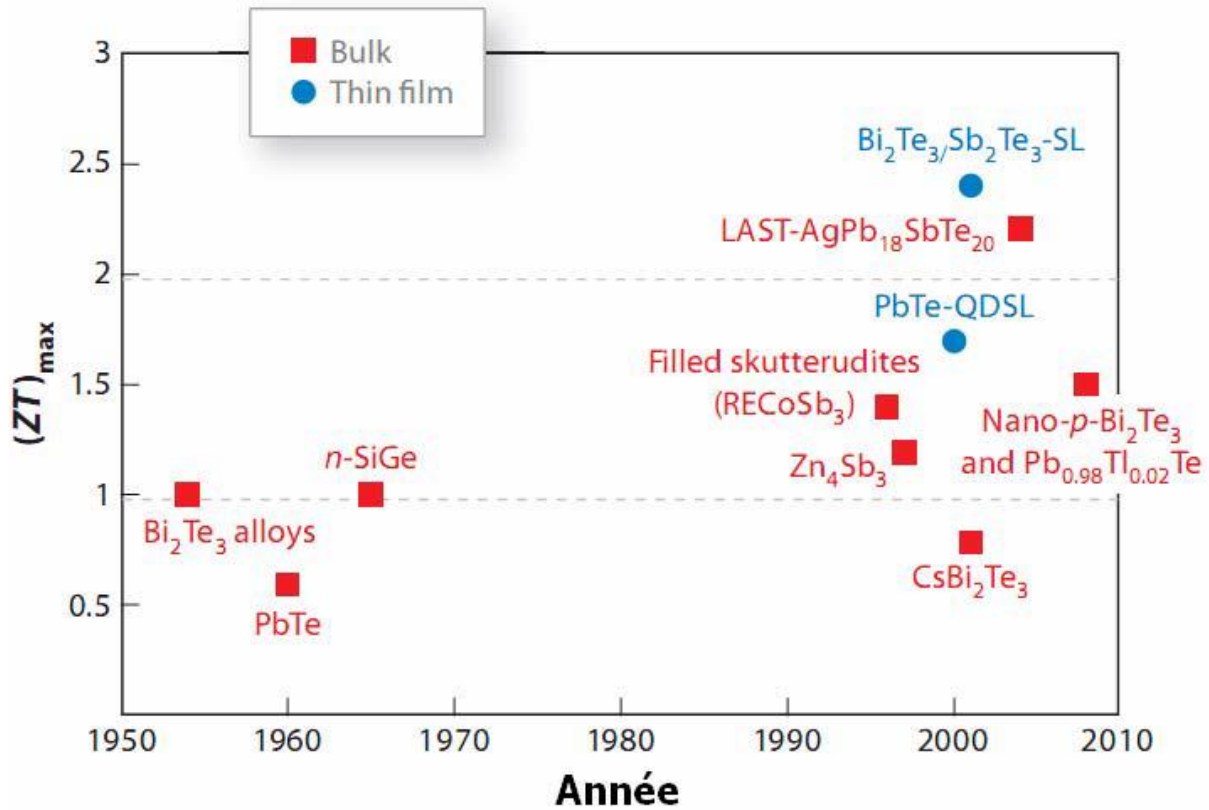


Figure II.5. Evolution du facteur de mérite des meilleurs matériaux thermoélectriques au cours du temps.

Abréviations : LAST – composé de Pb-Ag-Sb-Te

SL – super réseaux (*super lattices*)

QDSL – super réseaux avec des boîtes quantiques (*quantum dot super lattices*) [6].

II.4. Matériaux thermoélectriques Mg_2X et leurs solutions solides

Nous avons vu que des progrès spectaculaires ont été observés très récemment par la découverte des matériaux de facteur de mérite de 2–3. Toutefois, leur application à l'échelle industrielle requiert encore des efforts. Ces efforts portent sur l'amélioration de leur stabilité chimique et thermique, sur les méthodes de synthèse et le coût de production. Malgré ces résultats impressionnants, les modules thermoélectriques commerciaux actuels se basent encore sur des matériaux conventionnels, *i.e.* des composés à base de Bi-Te, Pb-Te ou Si-Ge. En effet, outre la recherche d'optimisation du facteur de mérite, un facteur important à prendre en considération pour l'industrialisation de ces matériaux est celui d'ordre économique et environnemental. Ces

matériaux doivent répondre aux exigences en termes de stabilité thermique et chimique dans toute la gamme de température visée, de disponibilité de ressources naturelles des éléments constitutants (problème de coût), de toxicité et nocivité.

II.5. Les structures cristallines des composé Mg_2Ge , Mg_2Si , Mg_2Sn

Les composés Mg_2X se cristallisent dans la structure cubique (Figure.II.6) qui se constitue de deux structures cubiques (CFC) et (CS) qui se trouve au centre du premier décalé d'un quart de la diagonale. C'est la structure type CaF_2 , sauf que la position des anions et cations sont inversées, c'est à dire les cations (Mg^{+2}) occupent les sites F^- et les anions (X^-) occupent sites du Ca^{+2} . Ayant le groupe ponctuel de symétrie $Fm\bar{3}m(225)$ [7,8]. Présente 24 directions équivalentes pour une propriété physique donnée. Les atomes du type X sont situés en : $(0,0,0)$, $(0,1/2,1/2)$, $(1/2,0,1/2)$, $(1/2,1/2,0)$, et les atomes du type Mg en : $(1/4,1/4,1/4)$, $(1/4,3/4,3/4)$, $(3/4,1/4,3/4)$, $(3/4,3/4,1/4)$. Chaque atome est entouré de quatre atomes de l'autre espèce, placés aux sommets d'un tétraèdre régulier Figure II.1.

La configuration électronique de chaque élément est :

Mg¹²: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$

Si¹⁴ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$

Ge³²: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^4$

Sn⁵⁰: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$

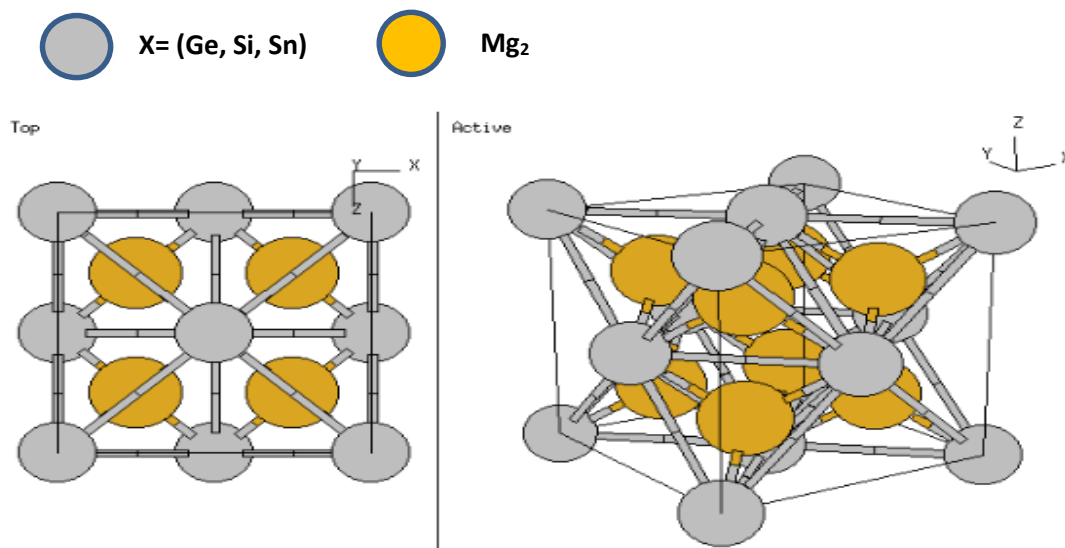


Figure II.6. Structure cristalline type cubique du composé Mg_2X ($X= Si, Ge, Sn$)

Tableau II.1. Propriétés physico-chimiques composés Mg_2X (Si, Ge, Sn) [9]

Composé	Température de fusion (K)	Paramètre de maille (Å)	Densité (g cm ⁻³)
Mg ₂ Si	1375	6,338	1,88
Mg ₂ Ge	1388	6,3849	3,08–3,09
Mg ₂ Sn	1051	6,750–6,77	3,57–3,59

La conductivité électrique des composés Mg_2X non-dopés est présentée sur la Figure.II.7 où on peut remarquer que tous ces composés ont le comportement typique d'un semi-conducteur, c'est-à-dire une augmentation de la conductivité électrique avec la température (diminution avec $1/T$). Leur coefficient Seebeck est assez élevé Figure.II.8, tandis que leur facteur de mérite reste modeste en raison de leur conductivité thermique élevée Figure.II.9, Parmi ces trois composés, le composé Mg_2Sn a la conductivité thermique la plus basse, de l'ordre de $\sim 6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

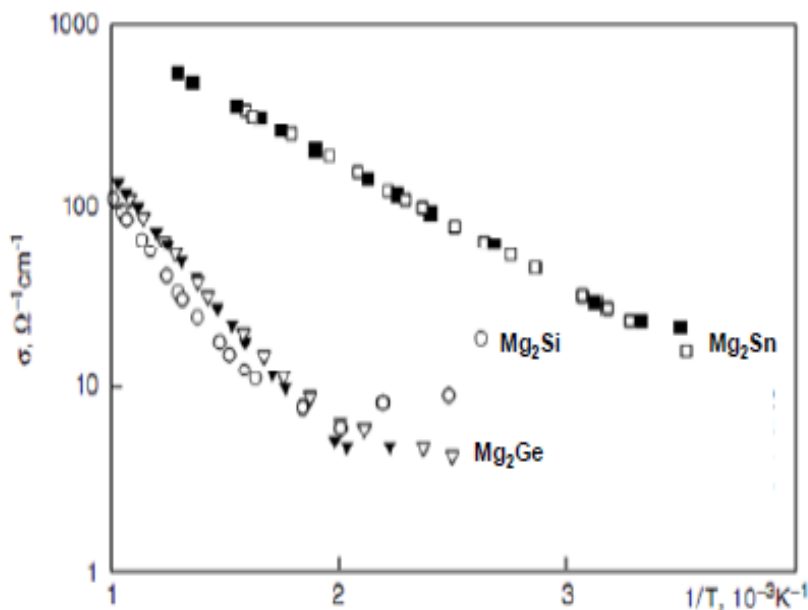


Figure II.7. Conductivité électrique des composés Mg_2X en fonction de l'inverse de la température ; symboles pleins les matériaux du type n, et symboles vides ceux type p [9].



Figure II.8. Coefficient Seebeck des composés Mg_2X en fonction de la température [9].

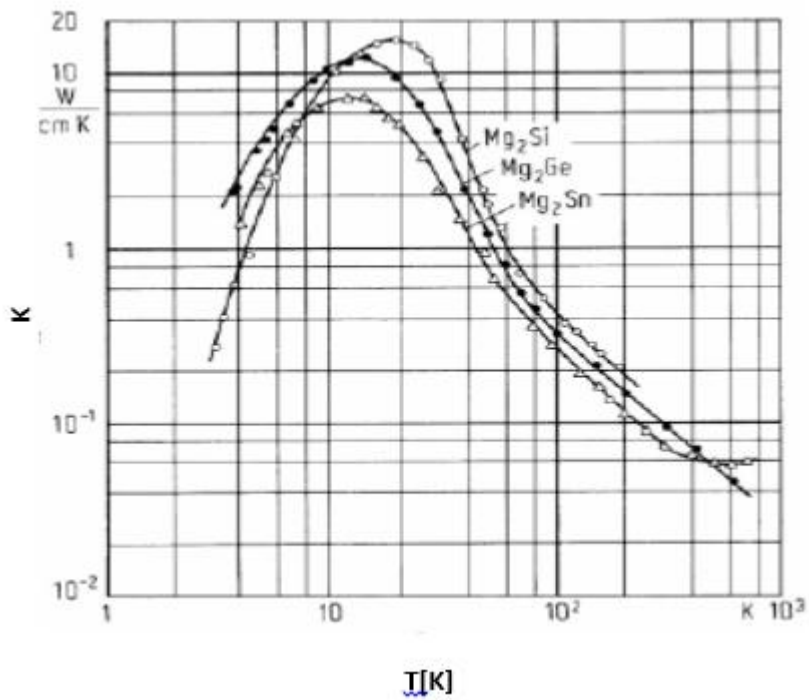


Figure II.9. Conductivité thermique des composés Mg_2X en fonction de la température [10]

II.6. Conclusion

L'objectif de la première partie en évidence le fort potentiel des matériaux thermoélectriques en termes d'applications et l'expression du facteur de mérite, qui associe, d'une part, le facteur de puissance (défini par le produit entre la conductivité électrique et le carré du coefficient Seebeck), et d'autre part, la conductivité thermique, résume à elle seule la difficulté à optimiser les propriétés intrinsèques des matériaux. En effet, le coefficient Seebeck et la conductivité électrique sont dépendants et varient de manière opposée avec la concentration en porteurs de charge. D'autre part, l'augmentation du facteur de mérite requiert la diminution de la conductivité thermique, elle-même dépendante de la concentration de charges. Cette diminution doit alors être réalisée sans dégradation de la conductivité électrique, et par conséquent par le biais des vibrations du réseau.

II.7. Références bibliographiques du Chapitre II

- [1] J. G. Stockholm « La thermoélectricité applications et perspectives », matériaux 2006, 13-17 novembre, Dijon, France, 2008.
- [2] 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.
- [3] J. C. Peltier, “Nouvelles expériences sur la calorificité des courants électriques,” p. I. VI (1834) 371–87.
- [4] E. Altenkirch, “Electrotehrmische kalteerzeugung und reversible elektrische Heizung,” p. 12 (1911) 920–4
- [5] B. Lenoir, “Thermoélectricité: des principes aux applications,” Transport, pp. 1–19, 1990.
- [6] T. M. Tritt, « Thermoelectric phenomena, materials, and applications », Annual Review of Materials Research, vol. 41, no. 1 (2011) 433-448.
- [7] V. K. Zaitsev et al., « Highly effective $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ thermoelectrics », Physical Review B, vol. 74, no. 4 (2006) 045207.
- [8] V. K. Zaitsev, M. I. Fedorov, I. S. Eremin, et E. A. Gurieva, « Thermoelectrics on the base of solid solutions of Mg_2BIV compounds ($BIV = Si, Ge, Sn$) », in Thermoelectrics handbook: macro to nano, 2006e éd., D.M. Rowe, 1–29.
- [9] R. V. Stuart et G. K. Wehner, « Energy Distribution of Sputtered Cu Atoms », Journal of Applied Physics, vol. 35 (1964) 1819.
- [10] J. J. Martin, « Thermal conductivity of Mg_2Si , Mg_2Ge and Mg_2Sn », Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 33, no. 5 (1972) 1139-1148

Chapitre III: Résultats et discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons étudier les propriétés structurales (le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée), et les propriétés électroniques (la structure de bandes, la densité d'états totale et partielle) et les propriétés optiques (fonction diélectrique, absorption, réfraction et la réflectivité et la perte électronique d'énergie), et les propriétés thermoélectriques (le coefficient Seebeck, conductivité électrique, thermique, facteur de mérite) des composés Mg_2X (Ge, Si, Sn). La réalisation de cette étude nécessite l'utilisation du code WIEN2k, on utilise la méthode des ondes planes augmentées linéarisée avec un potentiel total (FP-LAPW) et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). et pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation, on a utilisé l'approximation LDA et l'approximation de la fonctionnelle de Tarn et Braha [1] notée (TB-mBJ) est une version modifiée de la fonctionnelle de Becke-Johnson dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).

III.2. Détails de calcul

Dans ce travail les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul *ab-initio* WIEN2K [2]. Ce dernier est une implémentation dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) de la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW)[3]. On a effectué des calculs semi-relativistes (l'effet de spin-orbite est négligé).

Pour déterminer le potentiel d'échange-corrélation, nous avons utilisé les deux approximations suivantes:

- i.* L'approximation de la densité locale (LDA: Local Density Approximation) paramétrée par Perdew et Wang [4].
- ii.* L'approximation modifiée de Becke-Johnson (mBJ) [1] pour déterminer le potentiel d'échange et de corrélation.

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développées en combinaison harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un cut-off (rayon de coupure), $L_{max}=10$.

La première étape consiste à préciser les valeurs des paramètres importants, qui influent sur le temps et la précision du calcul.

R_{mt} : Rayon de la sphère de Muffin-tin, données en unité atomiques (u.a), pour Assurer de l'intégration de la majorité des électrons du cœur dans la sphère (Muffin-tin) et éviter 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 d'onde utilisé pour le développement d'ondes planes de la densité de charges. Le nombre de points k considéré dans la zone irréductible de Brillouin

On effectue des tests de convergence de l'énergie totale E_{tot} des composés Mg_2X (Ge, Si, Sn) en fonction des paramètres R_{mt} et K_{max} et en fonction du nombre de point k dans la zone réduite de Brillouin (irréductible). Le calcul a été effectué d'une façon auto-cohérente, en utilisant les deux approximations citées au-dessus. Le tableau III.1 représente les paramètres d'entrée pour matériaux Mg_2X .

Tableau III.1: les paramètres d'entrée de la méthode FP-LAPW pour les matériaux Mg_2X (X=Ge, Si et Sn).

	Groupe d'espace	Approximation	$R_{mt} \times K_{max}$	KKpoints	$R_{mt}(Mg)$	R_{mt} Ge, Sn, Si
Mg₂Ge	Fm-3m	LDA	9	1000	1.9	2.5
Mg₂Sn	Fm-3m	LDA	9	1000	2	2.35
Mg₂Si	Fm-3m	LDA	9	1000	2.5	2.5

III.3. Les propriétés structurales des composés Mg₂X (X= Ge, Si, Sn)

Pour déterminer le paramètre de maille d'équilibre et trouver comment l'énergie totale varie en fonction de ce paramètre, nous avons effectué des optimisations structurales sur les composés Mg₂X (Si, Ge, Sn). Nous avons effectué à l'aide du code WIEN2K un calcul self-consistent de l'énergie totale pour plusieurs valeurs du paramètre du réseau a prises au voisinage de la valeur expérimentale.

Les valeurs de l'énergie ainsi obtenues ont été ensuite interpolées par l'équation d'état de Murnaghan [5] donnée par:

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

Où B_0 et B'_0 sont respectivement le module de compression à l'équilibre et sa dérivée par rapport à la pression, et V_0 étant le volume de la maille élémentaire à l'équilibre. La constante du réseau à correspondant à l'état fondamental est déduite à partir du minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$. Le module de compression B_0 est déterminé par:

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

Nous avons calculé la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé Mg₂X (X = Si, Ge, Sn) dans la structure cubique, (figure III.1, III.2 et III.3).

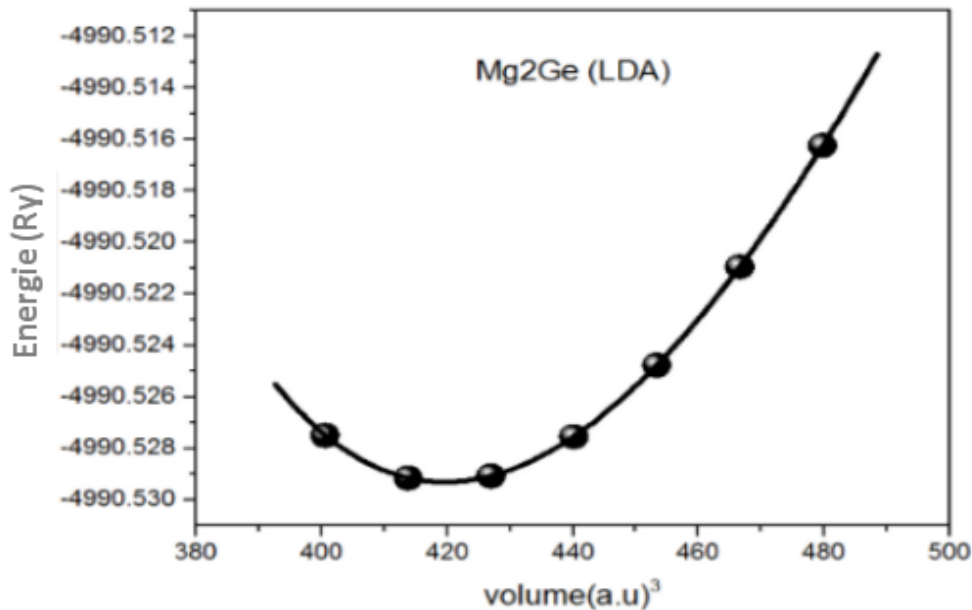


Figure III.1 La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Mg₂Ge, dans la Structure cristalline cubique

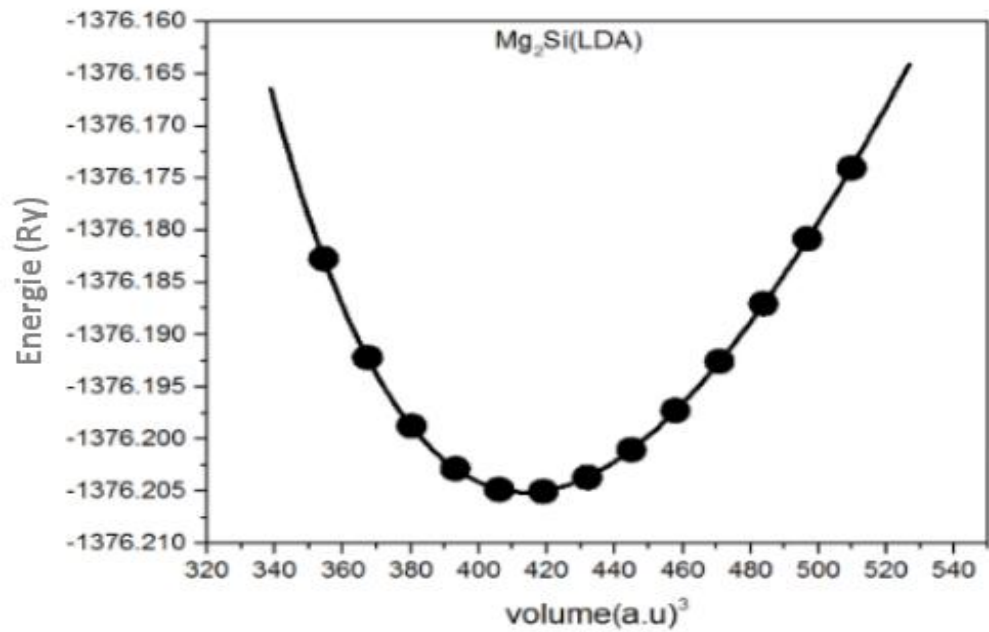


Figure III.2 La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Mg₂Si, dans la Structure cristalline cubique.

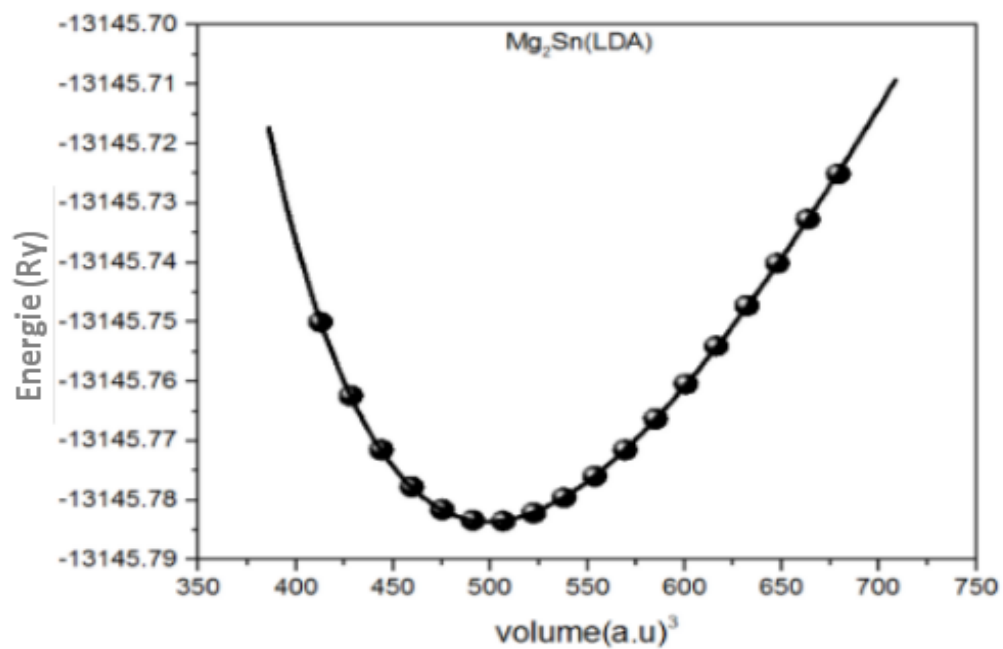


Figure III.3. La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour Mg₂Sn, dans la structure cristalline cubique.

Tableau III.2: Le paramètre du réseau a (Å), module de compressibilité B (GPa) et sa dérivée B' et l'énergie minimale E_{\min} , de Mg_2X ($X = Si, Ge, Sn$).

	Nos Résultats	Autre calculs	Autre calculs	Expérience
	LDA	(GGA)[12]		
Mg₂Ge				
a (Å)	6,289	6,420	6,12 ^a - 6,286 ^e - 6,31 ^f	6,38 ^k
B_0 (Gap)	56,0866	49,7156	57,6 ^a - 55,9 ^e - 55,1 ^f	44,0 - 54,7 ⁱ
B'_0	4,3089	4,1955	4,051 ^e	-
E_{\min} (Ry)	-4990,529293	-4999,5929	-	-
Mg₂Si				
a (Å)	6,261	6,369	6,09 ^a -6,26 ^e -6,29 ^f	6,35 ^k
B_0 (Gap)	58,7828	54,1633	59,2 ^a -58,3 ^e -56,2 ^f	46,3-55,0 ⁱ
B'_0	4,2243	3,5255	4,023 ^e	-
E_{\min} (Ry)	-1376,202415	-1381,4461	-	-
Mg₂Sn				
a (Å)	6,663	6,818	6,825 ^c	6,765 ^k
B_0 (Gap)	45,6374	40,3594	-	-
B'_0	4,5973	4,1668	-	-
E_{\min} (Ry)	-13145,783475	-13159,6575	-	-

[9]ⁱ. [7]^e. [10]^c. [6]^a. [8]^f. [11]^k

Nos calculs ont permis de retirer les conclusions suivantes.

- On remarque que les résultats obtenus par l'approximation LDA inférieure à celle trouvée par l'approximation GGA [12].
- Le module de compressibilité de (Mg₂Si) est plus élevé par rapport aux autres composés (Mg₂Ge et Mg₂Sn).
- Les paramètres du réseau obtenus par l'approximation (LDA) sont en accord avec les résultats théoriques et les données expérimentales.

III.4. Les Propriétés Electroniques

L'étude des propriétés électroniques permettent d'analyser et de comprendre la nature de l'énergie de liaison, énergie de gap, distribution des charges...etc.

III.4.1. Structure de bandes électroniques

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci, de façon générale ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des « bandes » d'énergie interdites. 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 plus 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 BV et de bandes de conduction BC dont la plus haute et la plus basse de celles-ci respectivement sont séparées par une bande interdite ou gap. Selon la position B.C par rapport au B.V, il est possible de faire la distinction entre un isolant, semi-conducteur, semi-métal, et conducteur

Les figures (III.4, III.5 et III.6), représentent les structures des trois composés Mg_2Ge , Mg_2Si et Mg_2Sn , en utilisant le ALD et mBJ. Dans notre étude, nous avons trouvé que le maximum de la bande de valence est au point Γ , et le minimum de la bande de conduction se trouve au point de symétrie X pour les trois composés, on conclut donc que les trois composés sont des semi-conducteurs à gap d'énergie indirect de type ($\Gamma-X$).

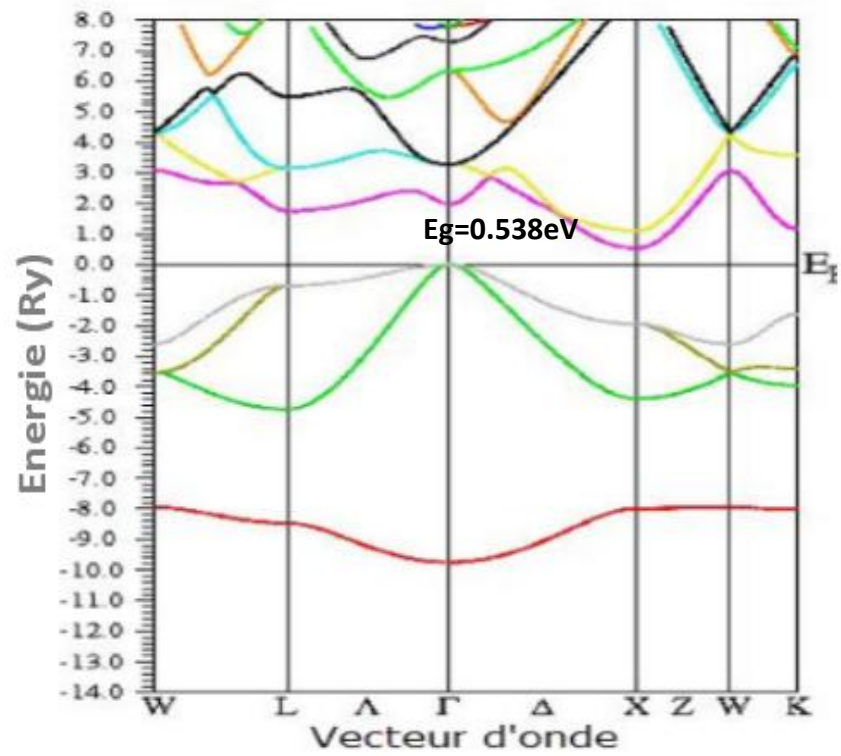


Figure III.4 La structure de bandes de Mg₂Ge dans la phase cubique calculée par mBJ.

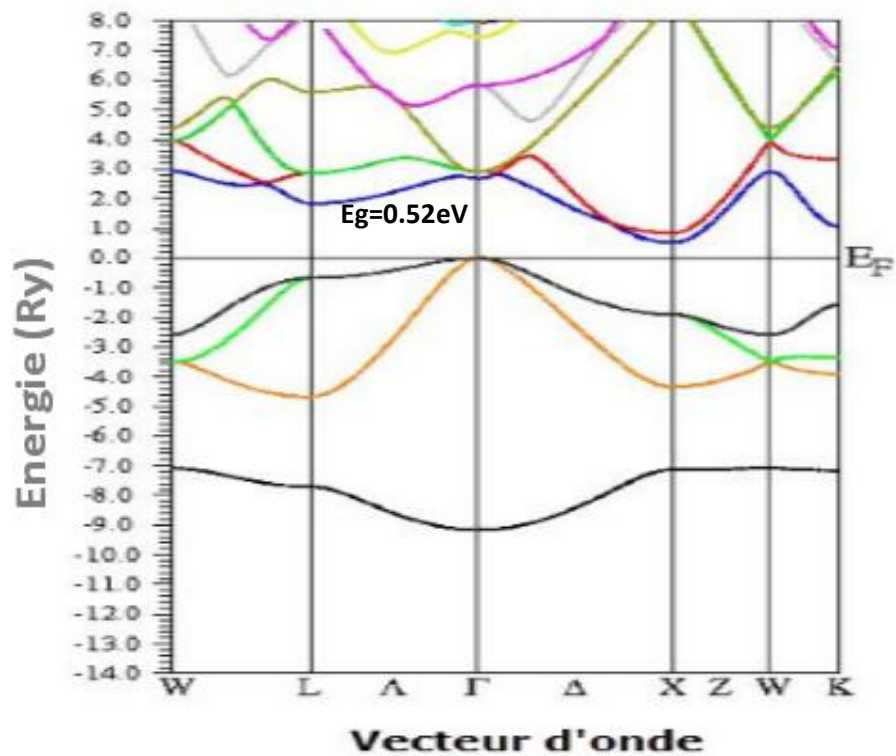


Figure III.5 La structure de bandes de Mg₂Si dans la phase cubique calculée par mBJ.

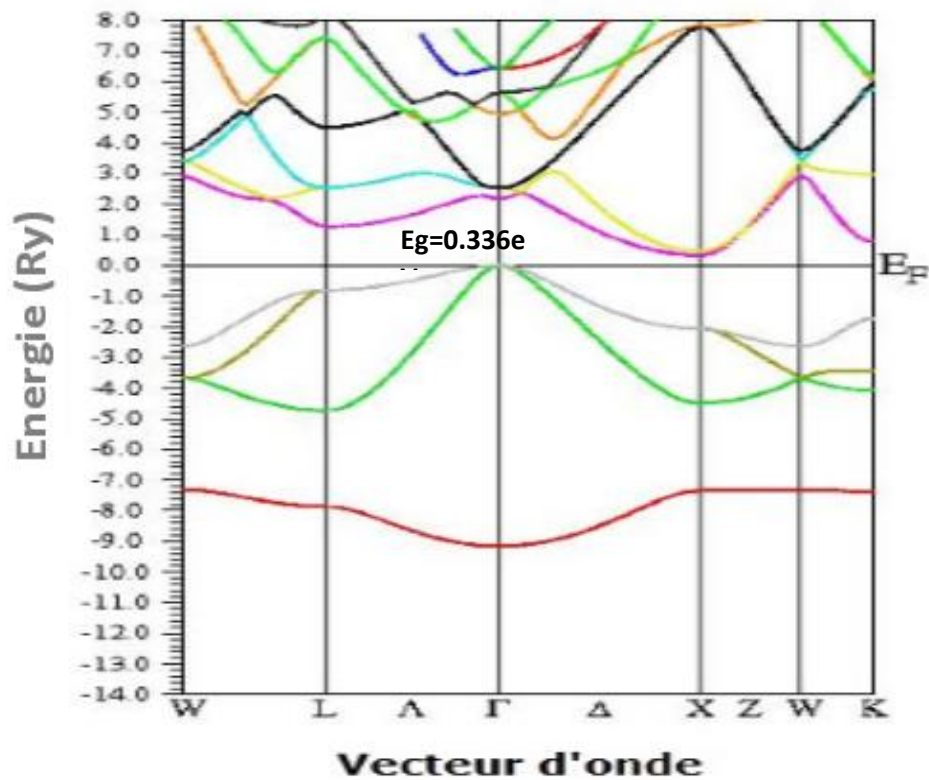


Figure III.6: La structure de bandes de Mg_2Sn dans la phase cubique calculée par mBJ.

Tableau III.3 : Le Gap d'énergie des composés Mg_2X ($X=Ge, Si, Sn$) calculé par les approximations LDA, mBJ.

	Nos calculs du gap Γ -X (eV)		Autres calcul (eV) [13]
	LDA	mBJ	
Mg₂Ge	0.102	0.538	0.7
Mg₂Si	0.114	0.52	0.6
Mg₂Sn	0.00	0.336	0.2

III.4.2. La densité d'états électroniques

Les densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) du Mg_2X ($X = Ge, Si, Sn$) obtenues par la méthode mBJ dans la phase cubique, sont illustrées dans les figures III.7, III.8 et III.9, la bande de valence est découpée en deux sousbandes, La plus basse est principalement dominée par la couche X-s avec une contribution non négligeable des bandes du Mg-3s et Mg-3p.

La partie entre (-9 et -7 eV) pour le Mg_2Si et Mg_2Sn , et entre (-10 et -8 eV) pour le Mg_2Ge sous l'énergie de Fermi E_f est dominée par la contribution du Ge-4s, Si-3s et le Sn-5s avec une toute petite contribution collée des états Mg-3s et Mg-3p. La contribution des états X-p (Ge-4p, Si-3p et Sn-5p) est très petite.

Après un gap de $\sim (2.5\text{eV})$ pour le Mg_2Si et Mg_2Sn , et $\sim (3.5\text{eV})$ pour le Mg_2Ge . Il y a une contribution considérable dans la partie (-4.5 et 0eV) des bandes du Mg-3s et Mg-3p et X-p (Ge-4p, Si-3p et Sn-5p) et la contribution du (Ge-4s, Si-3s et le Sn-5s) est très petite dans cet intervalle d'énergie.

La bande de conduction du Mg_2X est principalement dominée par les états Mg-3s, 3p et X-3p. Ces figures montrent que les électrons de valences sont principalement autour du X (Ge, Si, Sn) bien qu'il existe une petite indication d'une faible covalence entre le Mg et le X (Ge, Si, Sn).

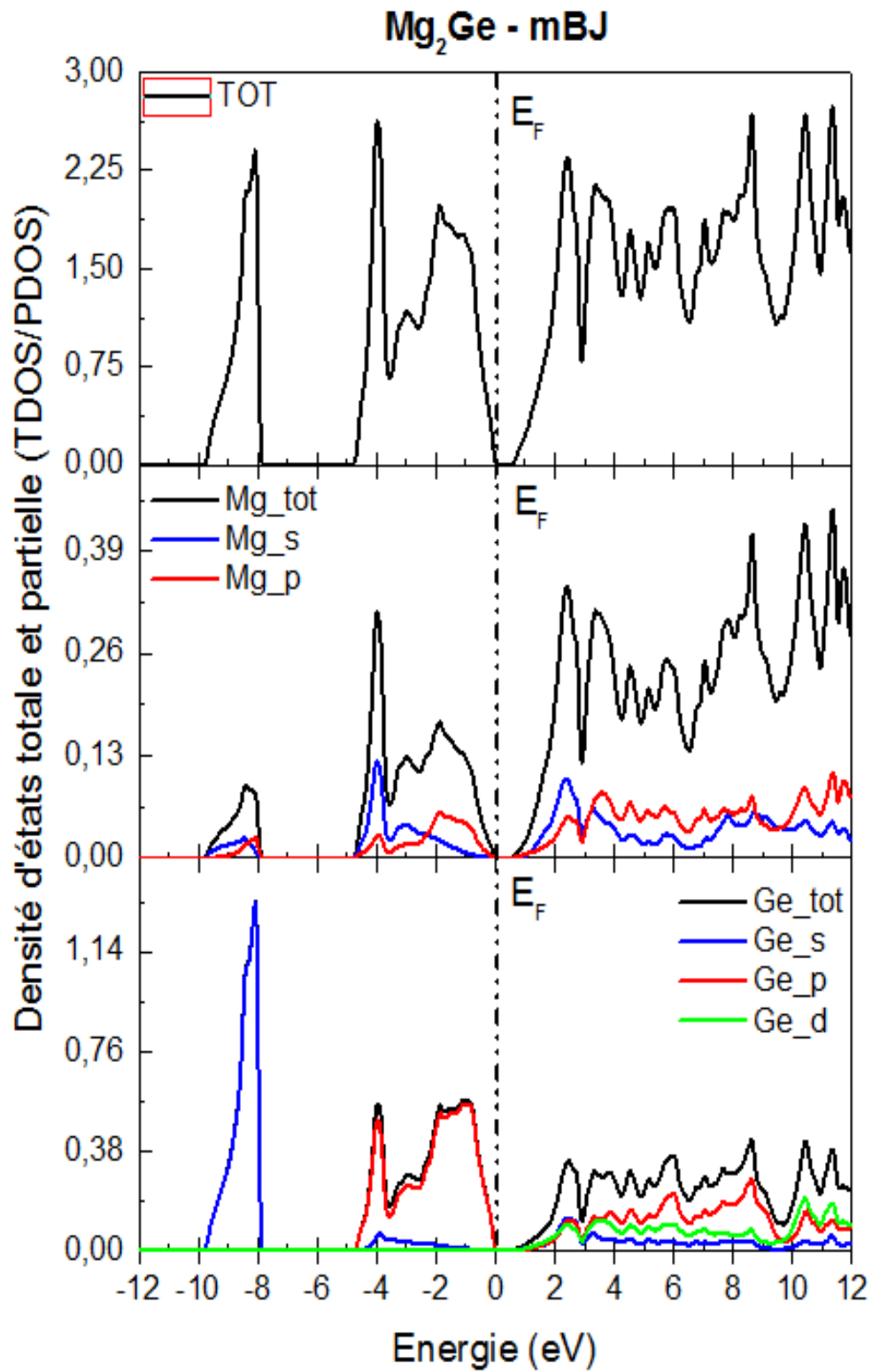


Figure III.7: Densité d'états totale et partielle du Mg₂Ge dans la phase cubique.

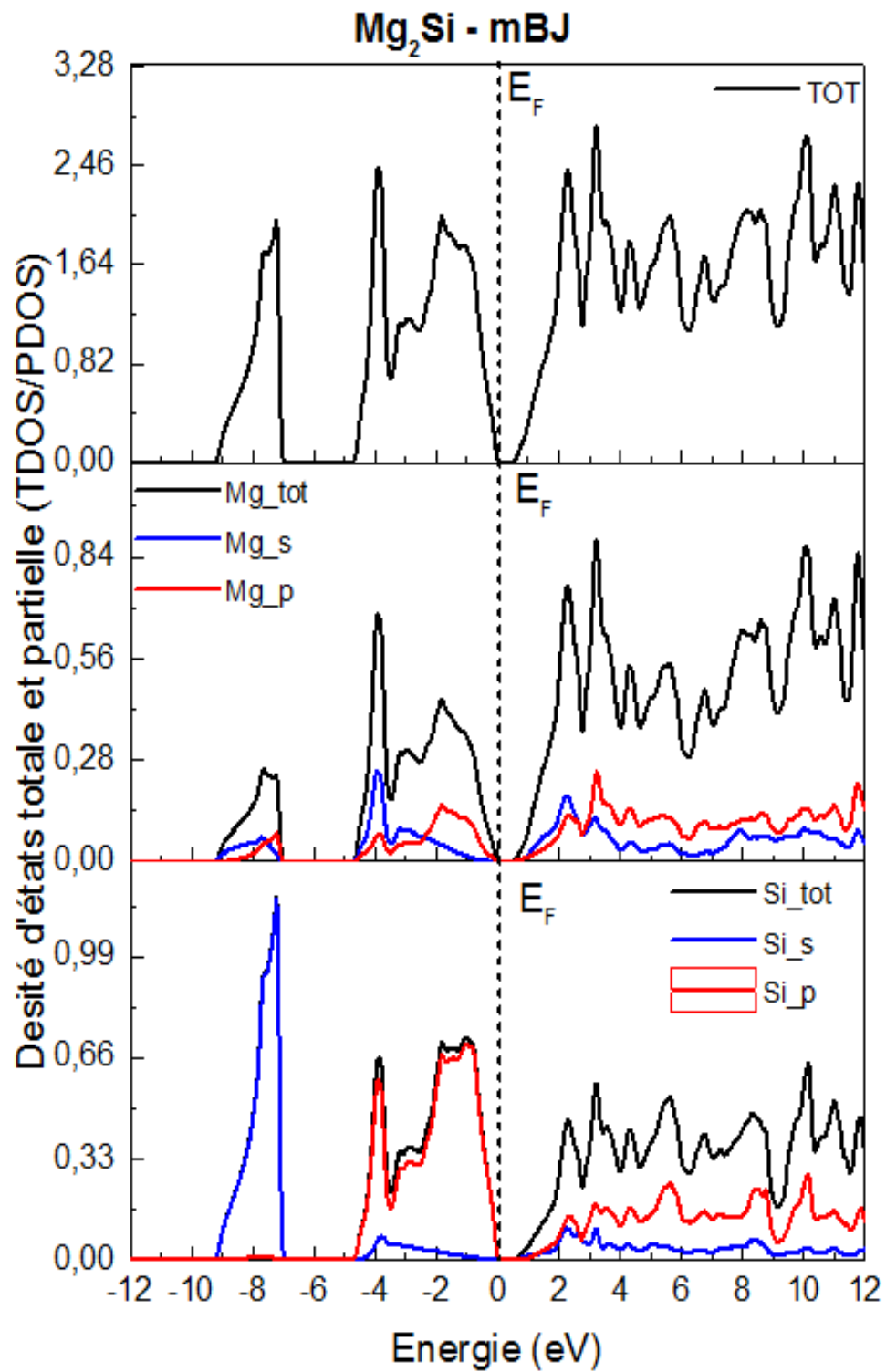


Figure III.8 : Densité d'états totale et partielle du Mg₂Si dans la phase cubique.

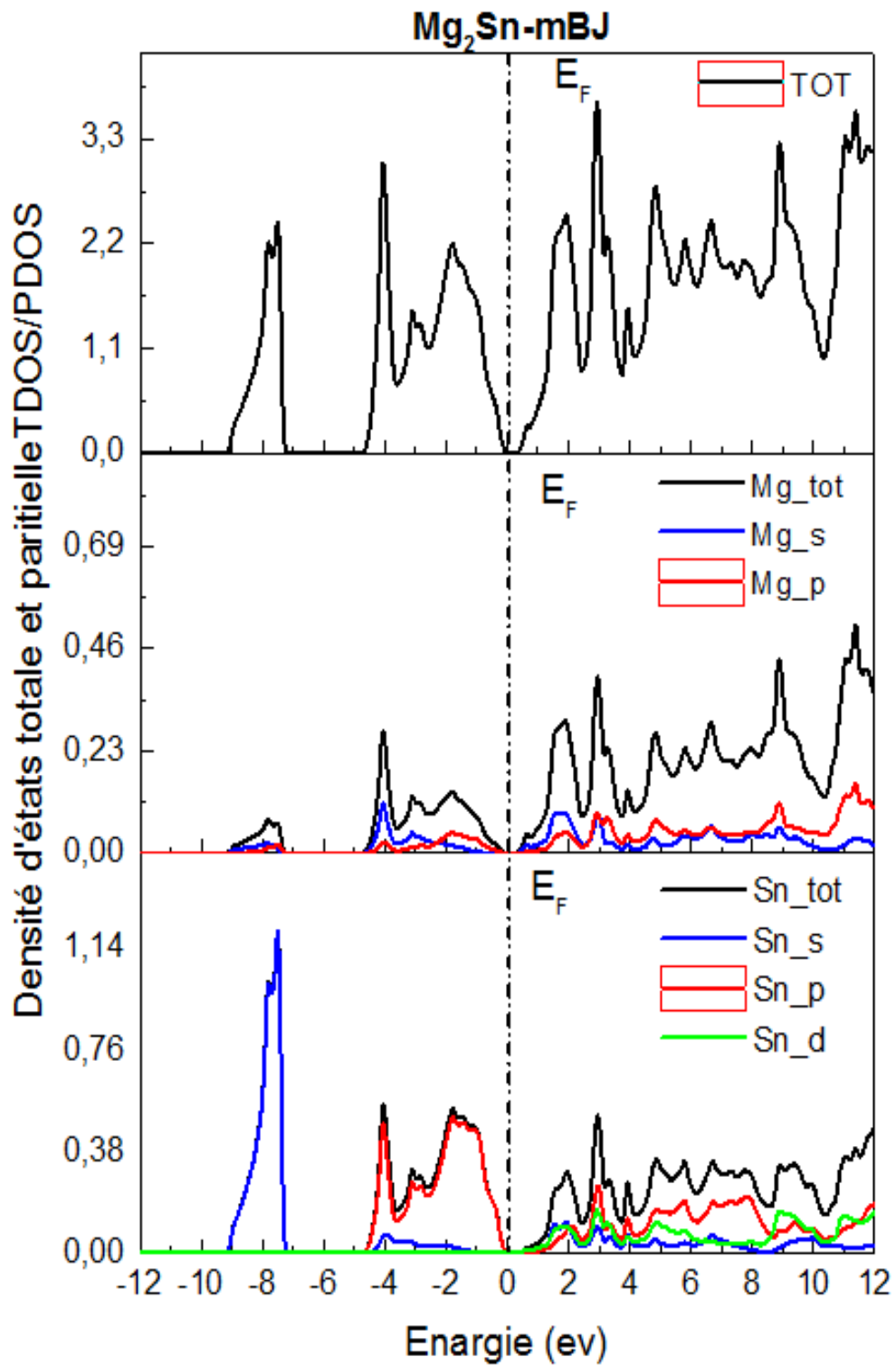


Figure III.9 : Densité d'états totale et partielle du Mg₂Sn dans la phase cubique.

III.5. Propriétés optiques

L'interaction d'un photon avec un électron se fait comme toute interaction, avec conservation de l'énergie et du vecteur d'onde. L'énergie de photon étant à l'énergie d'électron, les transitions optiques directes entre la bande de valence et la bande de conduction apparaissent verticalement. Dans le cas d'un semi-conducteur à une bande indirecte, la transition optique à travers le gap n'apparaît pas grâce à une interaction supplémentaire. Dans cette section les propriétés optiques fondamentales du Mg₂Ge, Mg₂Si et le Mg₂Sn seront présentées et discutées.

III.5.1. Fonction diélectrique

Les propriétés optiques d'un matériau peuvent être décrites par la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ est indispensable pour décrire le comportement des semi-conducteurs soumis à l'effet d'une excitation lumineuse extérieure. Cette fonction est complexe et elle s'écrit comme suit:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (\text{III.3})$$

Où $\epsilon_2(\omega)$ est donné par [14]:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{8}{3\pi\omega^2} \sum_{nn'} \int_{\text{BZ}} |p_{nn'}(K)|^2 \frac{ds_K}{\nabla\omega_{nn'}(K)} \quad (\text{III.4})$$

$p_{nn'}(k)$ les éléments de la matrice dipolaire entre un état initial $|nk\rangle$ d'énergie $E_n(k)$ et un état finale $|nk'\rangle$ d'énergie $E_{n'}(k)$.

S_K : une surface équin-énergétique est:

$$\omega_{nn'}(K) = E_n(K) - E_{n'} \quad (\text{III.5})$$

De plus, la partie réelle de la fonction $\epsilon(\omega)$ notée $\epsilon_1(\omega)$ peut être dérivée de la partie imaginaire.

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (\text{III.6})$$

P : représente la valeur principale de l'intégral

$$P = \lim_{a \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\omega-a} \frac{\epsilon(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \lim_{a \rightarrow 0} \int_{\omega+a}^{\infty} \frac{\epsilon(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (\text{III.7})$$

Le modèle de Penn [14] exprime le lien existant entre la constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ d'un composé semi-conducteur et leur gap d'énergie fondamental E_g et l'énergie plasma $\hbar\omega$ par $\epsilon_1(\omega) = 1 + (\hbar\omega/E_g)$

La figure (III.10) montre la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ du semi-conducteur Mg_2Ge , Mg_2Si et le Mg_2Sn calculées sous éclaircissement lumineux inférieur ou égale à 7.5eV et à pression et à température nulles. La constante diélectrique statique $\epsilon_1(0)$ obtenue à pression nulle a été d'environ Mg_2Ge et $Mg_2Sn \sim (13)$ et $\sim(14.9)$ Mg_2Si , Ainsi, les pics observés sont produits essentiellement de la transition des électrons de la bande de valence vers les états formant les orbitaux de la bande de conduction.

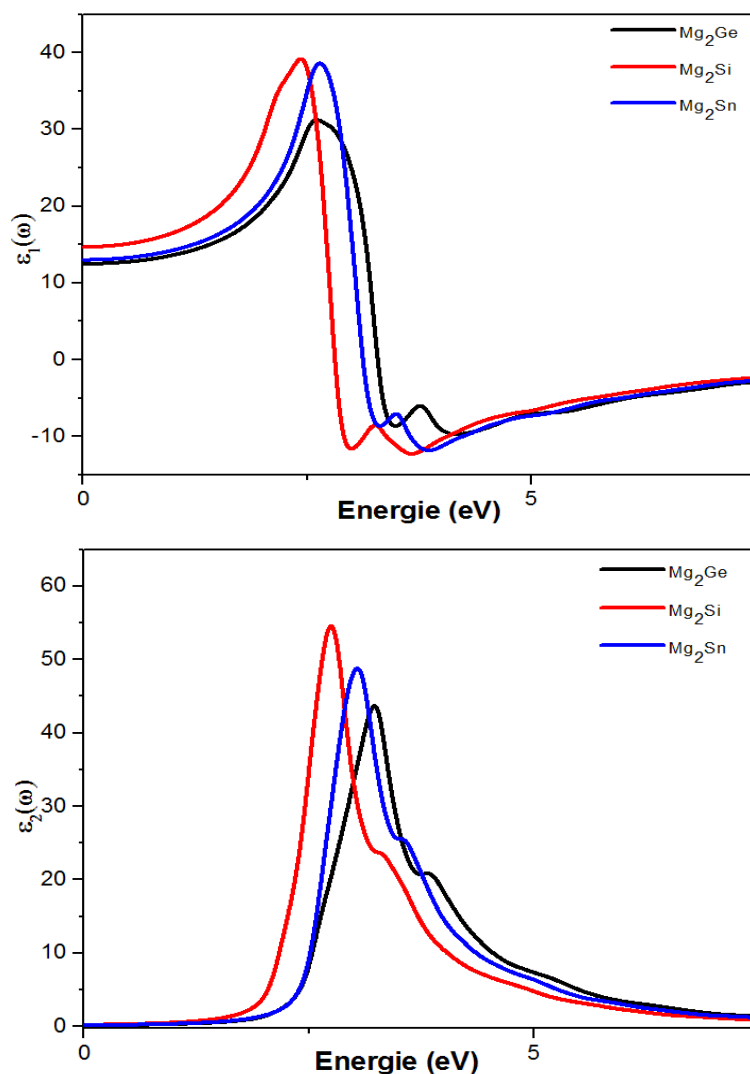


Figure III.10 : La partie réelle $\epsilon_1(\omega)$ et imaginaire $\epsilon_2(\omega)$ de la fonction diélectrique pour les trois composés

III.5.2. Absorption optique

Le coefficient d'absorption optique est donné, en fonction des parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, par l'expression:

$$I(\omega) = \sqrt{2}(\omega) (\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega))^2 \quad (\text{III.8})$$

La figure III.11 présente le spectre d'absorption linéaire optique $a(\omega)$.

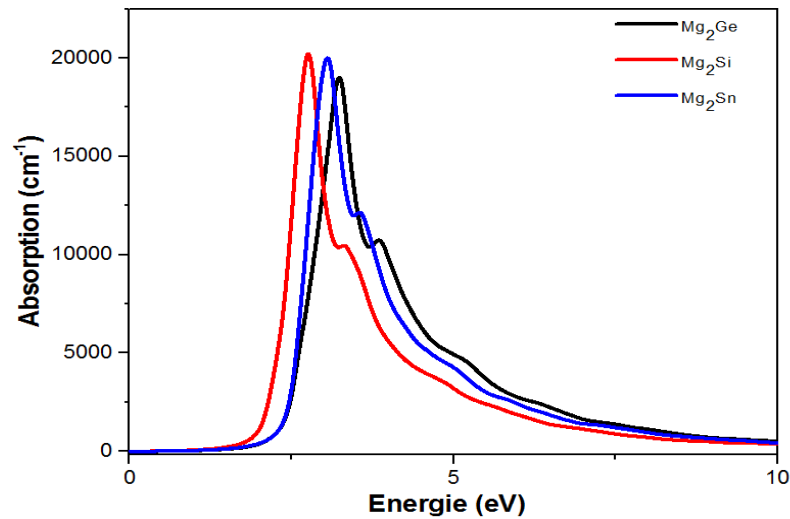


Figure III.11. Spectre d'absorption linéaire $a(\omega)$ pour les trois composés

L'absorption commence pour notre composé à environ 0.54 eV. Ce point correspond au gap indirecte Mg_2Ge (0.538 eV) – Mg_2Si (0.52 eV) – Mg_2Sn (0.336 eV) qui représente la transition optique entre les bandes de valence et les bandes de conduction. Cela est connu sous le nom de seuil d'absorption fondamental, qui a pour origine les transitions d'électrons d'orbitale $\text{Mg}-3s$ et $\text{Ge}-3d$ et $3p-4p$ de la bande de valence vers les orbitales vides $\text{Sn}-4d$ dominant la bande de conduction profonde.

III.5.3. Indices de réfraction

L'indice de réfraction N est une des constantes optiques les plus importantes. Il en général dépend de la longueur d'onde de l'onde électromagnétique. Le cas où une onde électromagnétique peut perdre son énergie pendant sa propagation, l'indice de réfraction devient complexe et donne par.

$$N = n + ik \quad (\text{III.9})$$

La partie réelle et l'indice de réfraction donne par:

$$n(\omega) = \frac{[\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2}]^{1/2}}{\sqrt{2}} \quad (\text{III.10})$$

La partie imaginaire dite le coefficient d'extinction k , obtenu par

$$K(\omega) = \frac{[-\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2}]^{1/2}}{\sqrt{2}} \quad (\text{III.11})$$

La figure III.12 illustre les spectres des indices de réfraction $n(\omega)$ de nos composés. À pression nulle, l'indice de réfraction statique $n(0)$ que nous avons trouvé est $\text{Mg}_2\text{Ge} \sim (3.5)$ et $\text{Mg}_2\text{Si} \sim (3.6)$ et $\text{Mg}_2\text{Sn} \sim (3.8)$. De plus, le spectre d'indice de réfraction augmente avec l'évolution d'énergie des photons dans la gamme visible du spectre solaire en suite un pic dans la région $\text{Mg}_2\text{Ge} \sim (3.5 \text{ eV})$ et $\text{Mg}_2\text{Si} \sim (2.55 \text{ eV})$ et $\text{Mg}_2\text{Sn} \sim (205 \text{ eV})$.

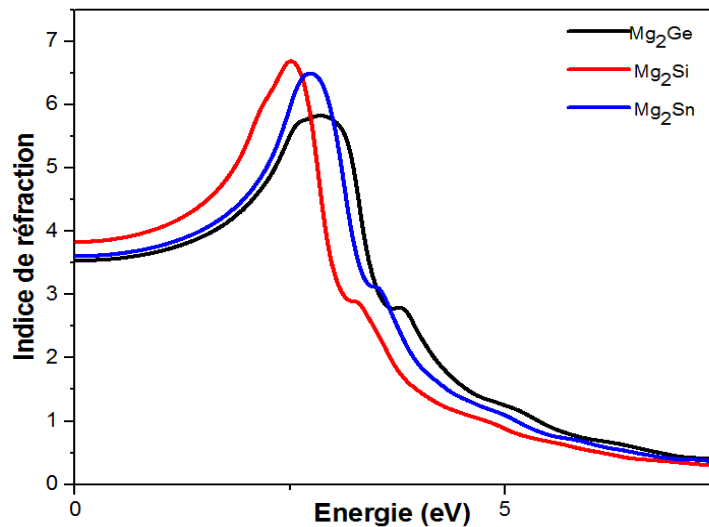


Figure III.12 L'indice de réfraction $n(\omega)$ en fonction de l'énergie pour les trois composés

III.5.4. Réflectivité et perte conductivité optique

Le coefficient du réflexen on pent être obtenue par :

$$R(\omega) = \left| \frac{1-N}{1+N} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (\text{III.12})$$

Une autre propriété que pent être calculée à partir de la constante diélectrique complexe est la fonction de perte d'énergie. Il décrit l'énergie perdue par un électron passant par un matériau diélectrique homogène est donne par :

$$I_m = \left(-\frac{1}{\varepsilon}\right) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \quad (\text{III.13})$$

La figure III.13 (a et b) Représente les spectres de réflectivité $R(\omega)$ et la perte électronique d'énergie $L(\omega)$, respectivement. De cette figure III.13 est claire que le pic le plus prononcé pour $L(\omega)$ est situé à (13.5 eV) pour les composés Mg_2Ge et Mg_2Sn et le composé Mg_2Si (12.50 eV). De plus, la réflectivité $R(\omega)$ subie un maximum dans l'intervalle énergétique (3-10 eV) suivie d'une diminution.

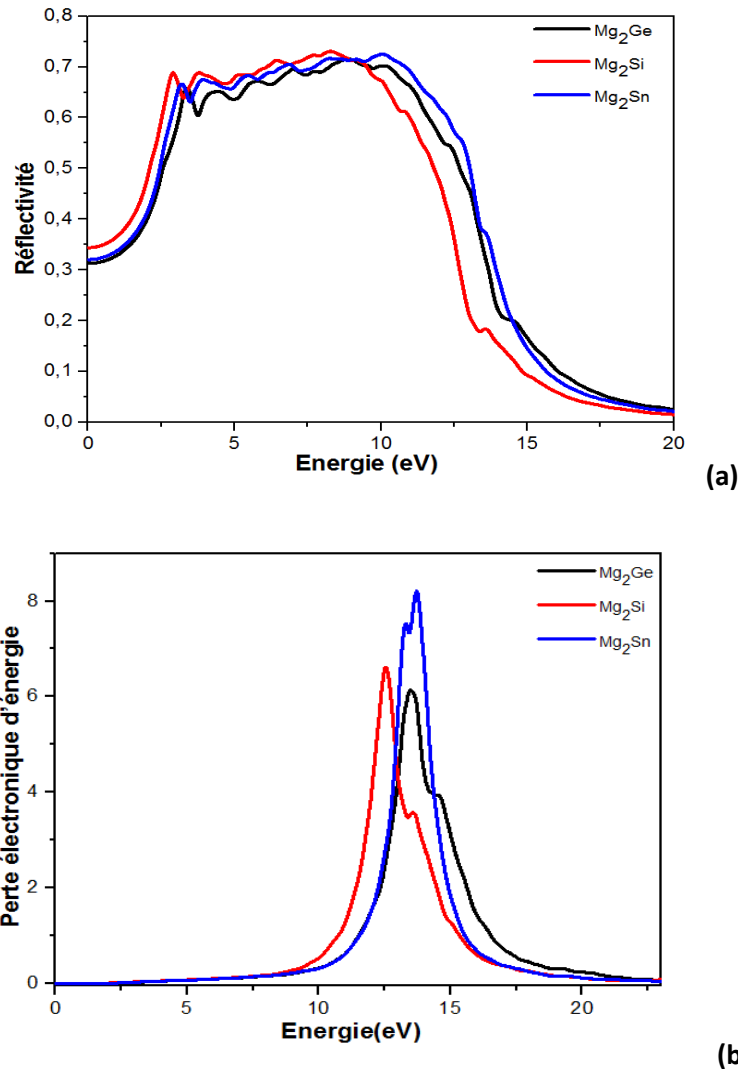


Figure III.13 : La réflectivité $R(\omega)$ et de la perte électronique d'énergie $L(\omega)$ pour les trois composés

III.6. Propriétés thermoélectriques du composé Mg_2Ge et Mg_2Si et Mg_2Sn

Afin de dériver les coefficients de transport, on va fusionner la structure électronique provenant de l'approche *ab-initio*, par l'utilisation de la théorie DFT dans la théorie du transport de Boltzman. Les

coefficients de transport auront été calculés en utilisant le code Boltz-Trap qui va résoudre l'équation de transport semi-classique de Boltzman sous l'approximation du temps de relaxation constant. Les résultats sont présentés et résumés dans les tableaux et les figures ci-dessous.

Tableau III.4. Variation des propriétés thermoélectrique en fonction de la température en Mg_2Ge .

T(k)	μ (Ry)	S(μ V/k)	σ (1/ Ω ms) $\times 10^{20}$	K (W/mks) $\times 10^{15}$	N (cm^{-3})	ZT	Le Gap (eV)
300	0.3212	265.81	0.01998	0.06343	9.9706×10^{18}	0.66	0.538
500	0.3177	220.94	0.1371	0.747	4.9129×10^{19}	0.7	
600	0.31724	206.191	0.1918	0.7080	6.3603×10^{19}	0.69	

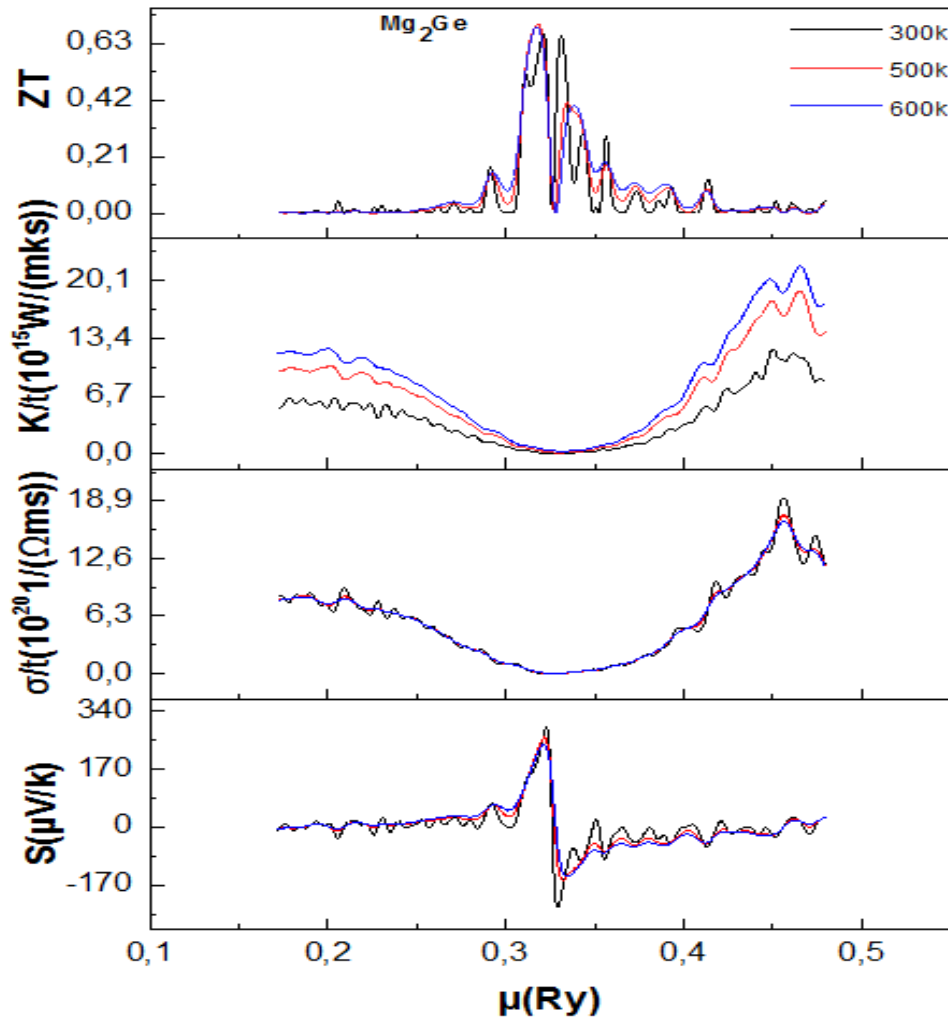


Figure III.14 : Variation du coefficient Seebeck, conductivité électrique, thermique, facteur de mérite en fonction potentiel chimique du composé Mg_2Ge en la température (300k, 500k, 600k).

Tableau III.5. Variation des propriétés thermoélectrique en fonction de la température en Mg₂Si.

T(k)	μ (Ry)	S(μ V/k)	σ (1/ Ω ms) 10 ²⁰	K(W/mks) 10 ¹⁵	N (cm ⁻³)	ZT	Le Gap (eV)
300	0.27987	284.81	0.01701	0.6018	8.27221×10 ¹⁸	0.687	0.52
500	0.2768	230.95	0.1155	0.4289	4.1198×10 ¹⁹	0.71	
600	0.27587	205.637	0.18252	0.67075	6.10432×10 ¹⁹	0.69	

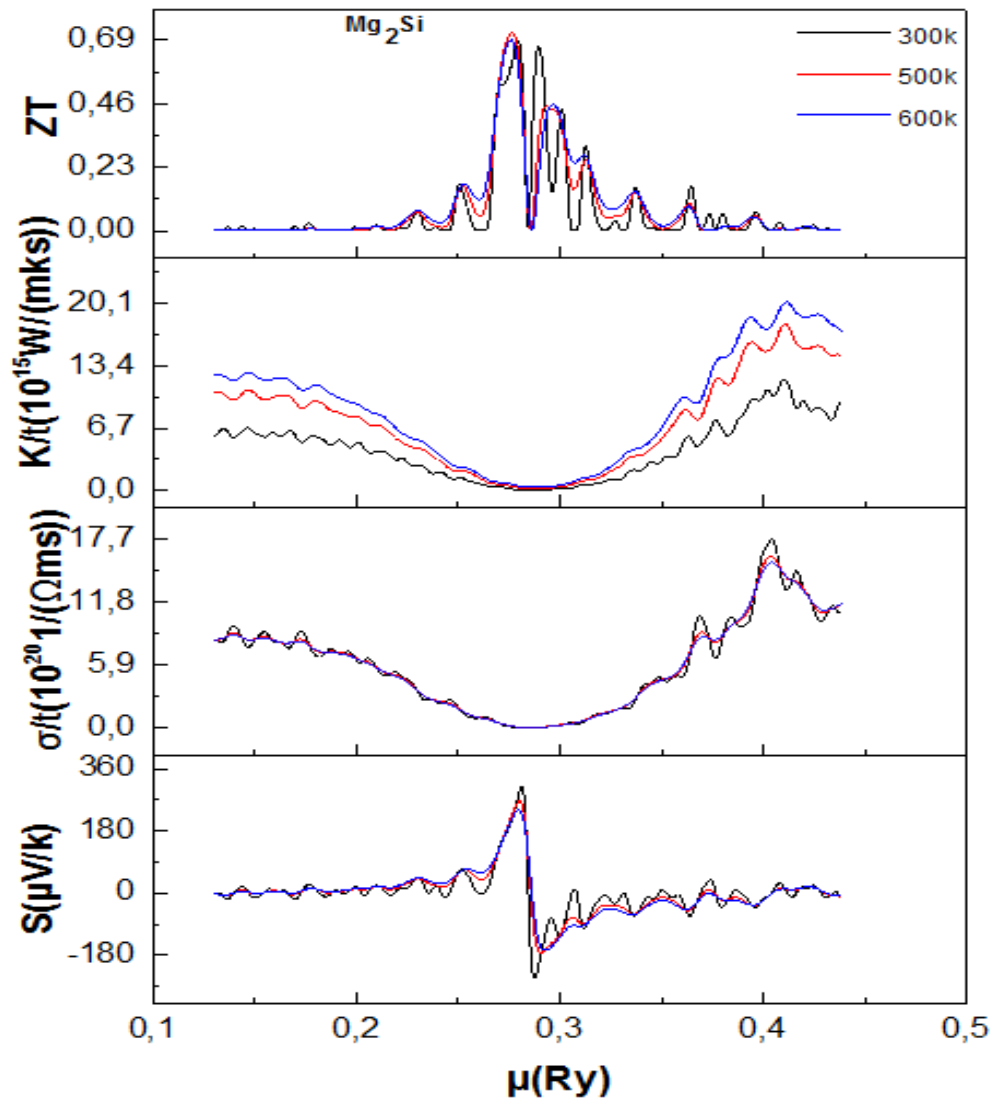


Figure III.15 : Variation du coefficient Seebeck, conductivité électrique, thermique, facteur de mérite en fonction potentiel chimique du composé Mg₂Si en la température (300k, 500k, 600k)

Tableau III.6. Variation des propriétés thermoélectrique en fonction de la température en Mg₂Sn

T(k)	μ (Ry)	S(μ V/k)	σ (1/ Ω ms) 10^{20}	K(W/mks) $\times 10^{15}$	N (cm ⁻³)	ZT	Le Gap (eV)
300	0.3392	-113.3	0.5256	-0.4823	-1.7322×10^{20}	0.41	0.336
500	0.3162	96.005	0.5138	0.8389	1.8259×10^{20}	0.28	
600	0.3157	93.25	0.5673	1.1082	1.9949×10^{20}	0.26	

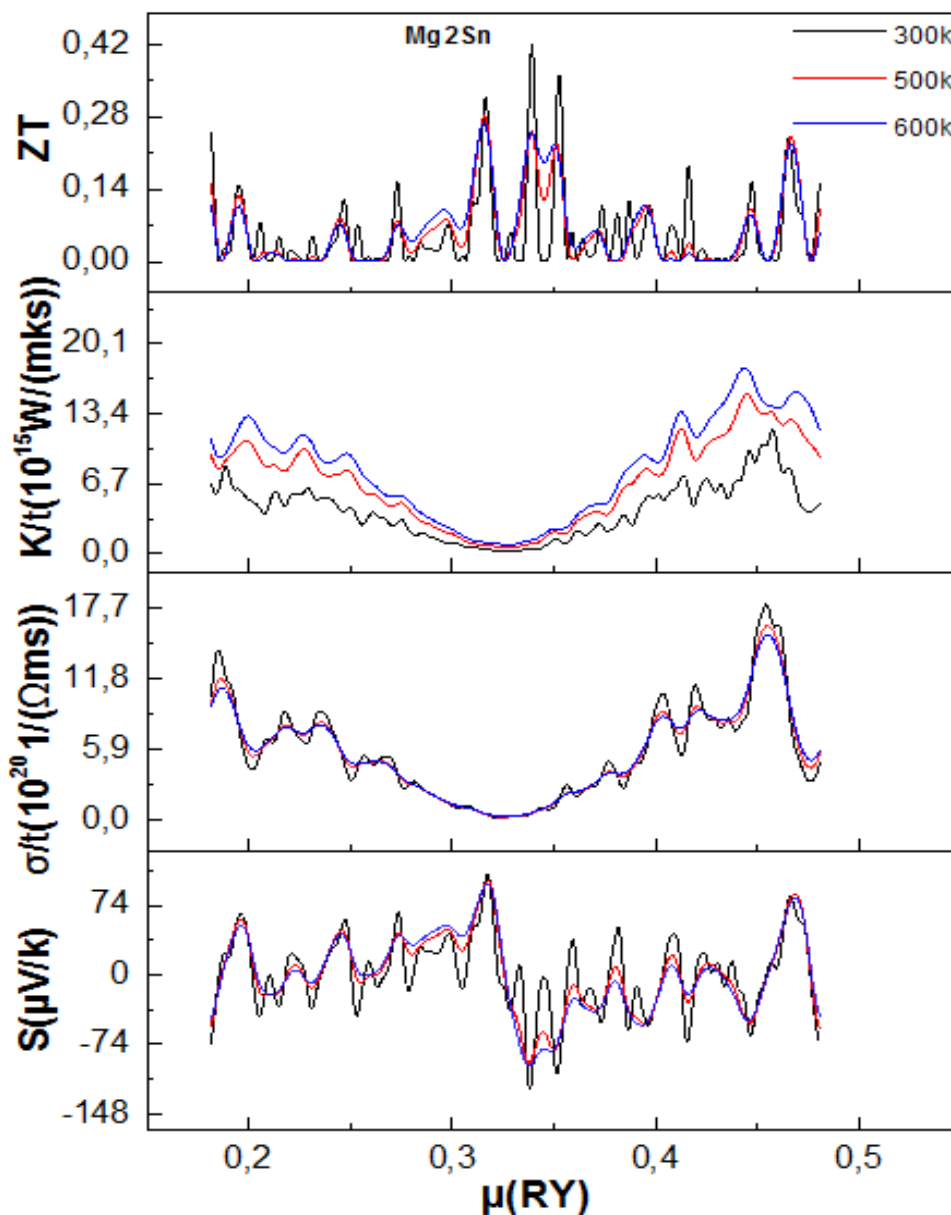


Figure III.16 : Variation du coefficient Seebeck, conductivité électrique, thermique, facteur de mérite en fonction potentiel chimique composé Mg₂Sn en la température (300k, 500k, 600k)

Les matériaux thermoélectriques à base de magnésium sont des candidats prometteurs dans une gamme comprise entre [300-600] (dans la gamme moyenne) ceci est justifié par des gaps assez élevés et des températures de fusion autour de 1000k). La valeur optimale de ZT est obtenue à la température 500 pour Mg_2Si et Mg_2Ge , mais pour Mg_2Sn la valeur optimale est obtenue à 300K, cela dû à la largeur de la bande interdite, les températures sont pareilles pour Mg_2Si à Mg_2Ge puisque le $gap(Mg_2Si)=gap(Mg_2Ge)$, par contre Mg_2Sn a un faible gap.

Les figures (III.14, III.15, III.16) représentent la variation des coefficients du transport en fonction de potentiel chimique le coefficient de Seebeck prend des valeurs positives (le semi-conducteur de type p) et des valeurs négatif (semi-conducteur de type n), les valeurs optimales de S sont obtenues autour de E_f puisque S est inversement proportionnelle à la conductivité électrique ; et comme dans cette région, la conduction est intrinsèque donc la conductivité est faible.

$\mu < E_f$ diminution de la conductivité électrique il y a diminution des concentrations de porteurs de charge (les trous) en se rapprochant de potentiel chimique le semi-conducteur devient intrinsèque.

$\mu = E_f$ c'est conducteur intrinsèque avec une faible concentration de porteur de charge donc la conductivité dans ce cas est très faible.

$\mu > E_f$ avec l'augmentation de potentiel chimique il y a augmentation de porteurs de charges (les électrons), donc il y a augmentation, les valeurs de la conductivité de type P moins que les valeurs de la conductivité dans type n ça dû à la différence entre la mobilité des électrons et la mobilité des trous $\mu(n) > \mu(p)$.

Variation du facteur de mérite ZT des trois composés en fonction de la potentiel chimique tel que la valeur de ZT est supérieur, environ (0.71 et 0.7) pour (Mg_2Si , Mg_2Ge) dans la température 500 K et (0.41) pour (Mg_2Sn) dans la température 300k.

III.7. Références bibliographiques du Chapitre III

- [1] F. Tran et P. Blaha, *phys.Rev. Lett.* 102 (2009) 226401.
- [2] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka et J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave+local orbitals program for calculating crystal properties (KarlheinzSchwarz, Techn. UniversitatWienna,Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [3] L. Hedin et B. I. Lundqvist, *J. Phys. C* 4 (1971) 2064
- [4] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, *Phys. Lett.* 77, (1996) 3865
- [5] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 30 (1944) 5390
- [6] J.L. Corkill and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 17138.
- [7] O. Benhelal, A. Chahed, S. Laksari, B. Abbar, B. Bouhafs et H. Aourag, *Phys. Stat. Sol. (b)* 242 (2005) 2022.
- [8] J.-I. Tani, H. Kido, Lattice dynamics of Mg₂Si and Mg₂Ge compounds from first-principles Calculations, *Comp. Mater. Sci.*, in press.
- [9] Fei Yu et Jiu-Xun Sun *Solid State Communications* Vol. 150 (2010) 620-624
- [10] Hui Zhang, Shunli Shang *Intermetallics* Vol 17 (2009) 878-885
- [11] R. V. Stuart et G. K. Wehner, 'Energy Distribution of Sputtered Cu Atoms', *Journal of Applied Physics*, vol. 35 (1964) 1819.
- [12] M. Guezlane, Mémoire de Magister, Université El-Hadj Lakhdar – BATNA(2011)
- [13] F. Meloni, E. Mooser and A. Baldereschi, *Physica B+C* Volumes 117-118, Part 1, March 1983, Pages 72-74
- [14] D.R. Penn, *Phys. Rev* 128 (1962) 2093.

Conclusion générale

Dans ce travail, on a étudié les propriétés structurales telles que, les constantes de réseau, les facteurs de la compressibilité et sa première dérivée, ainsi que l'énergie totale d'équilibre; structures électroniques de bandes, densité d'états, optique; fonction diélectrique, coefficient d'absorption, la réflectivité, l'indice de réfraction, les pertes d'énergie optique; et thermoélectrique, tels que, le facteur de mérite, coefficient Seebeck, conductivité électronique, et la conductivité thermique, des composées Mg_2Ge et Mg_2Si et Mg_2Sn .

Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes planes 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 mBJ, comme implémentée dans le code Wien2k.

Les composés définis Mg_2Ge , Mg_2Sn , Mg_2Si trouvés dans ces systèmes se cristallisent dans la structure cubique.

Dans cette conclusion, nous tenons, à souligner les points essentiels suivants: Nous avons trouvé de nouveaux résultats comme les paramètres de réseau a , pour les différentes structures. Ces résultats sont effectués par la LDA qui reste la plus proche aux résultats expérimentaux.

Par ailleurs, nous avons déterminé les propriétés électroniques telles que la structure de bandes. Cette dernière montre une transition indirecte (gap indirect (Γ , X) le maximum de la bande de valence (MBV) se localise au point de symétrie Γ , et le minimum de la bande de conduction (MBC) se trouve au point de symétrie X.

Les origines des bandes de valences et des conductions des binaires Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn ont été étudiées et analysées en calculant la densité d'états par les approximations LDA et mBJ.

De plus, nos valeurs de gaps d'énergie électroniques sont plus proches de valeurs théoriques qui sont aussi calculées dans le cadre de la DFT; les écarts des valeurs obtenues pour le gap d'énergie indirect sont acceptables par rapport aux résultats théoriques.

Ensuite, pour étudier le comportement du semi-conducteur Mg_2Ge , Mg_2Si , Mg_2Sn vis-à-vis la lumière, nous avons calculé leurs propriétés optiques telles que la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, la réflectivité, perte et conductivité optique, et l'indice de réfraction. Nous avons enregistré les remarques suivantes:

Le spectre d'indice de réfraction augmente avec l'évolution d'énergie des photons dans la gamme visible du spectre solaire et un pic plus prononcé a été observé dans la région ultraviolette. La fonction de la réflectivité $R(\omega)$ subie un maximum dans l'intervalle énergétique $\sim [3- 10 \text{ eV}]$ suivie d'une diminution (réduction brutal) où un pic plus prononcé et de la perte électronique d'énergie $L(\omega)$ été observé.

Pour étudier les propriétés thermoélectriques a fin de dériver les coefficients de transport, on a fusionné la structure électronique provenant de l'approche *ab-initio*, par l'utilisation de la théorie DFT dans la théorie du transport de *Boltzman*. Les coefficients de transport auront été calculés en utilisant le code *BoltzTrap* qui va résoudre l'équation de transport semi-classique de *Boltzman* sous l'approximation du temps de relaxation constant. Prendre ZT la valeur la plus élevée de la température (500K) Mg_2Ge (0.7), Mg_2Si (0.71), et (300k) Mg_2Sn (0.41).

ملخص

في هذا العمل سنقوم بدراسة الخصائص البنيوية، الالكترونية، الضوئية و كذا الكهروحرارية للمواد ذات البنية المكعبة Mg_2X ($X=Si, Ge, Sn$) باحدى طرق المبدأ الأول (*ab-initio*) يعتمد على النظرية الدالية للكثافة (DFT) مرفقا بنظرية الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) المدمجة في برنامج Wien2K من خلال استخدام الكثافة الدالية الموضعية (LDA) لحساب كمون التبادل والارتباط بغية تحديد الخصائص البنيوية (ثابت الشبكة، معامل الانضغاط، ومشتقه الأول) كما قمنا ايضا باستخدام مقاربيه (mBJ) لحساب الخصائص الالكترونية (بنية العصابات، كثافة الحالات) والضوئية (الدالة العزلية، معامل الانعكاس، معامل الامتصاص، الانكسار وكذا دالة الضياع الطاقوي) والحرارية (معامل سيبباك، التوصيل الكهربائي والحراري، و ZT) للمركبات الثنائية Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn . النتائج المحصل عليها متوافقة مع النتائج النظرية والتجريبية. الكلمات المفتاحية: Mg_2X , نظرية دالية الكثافة، الخصائص الضوئية، Wien2k

Résumé

Dans ce travail on va étudier les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectriques des matériaux cubiques Mg_2X ($X= Si, Ge, Sn$) avec l'une des méthodes de premiers principes (*ab-initio*) basées sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) à travers la méthode des Ondes Planes Augmentées Linéarisées (FP-LAPW) implémentée dans le code de calcul numérique Wien2K. En exploitant l'approximation de la Densité Locale (LDA) pour le potentiel d'échange et la corrélation pour déterminer les propriétés structurales (paramètres de maille, module de compression et sa première dérivée). La forme alternative modifiée par Becke-Johnson (mBJ) a été utilisée également pour les propriétés électroniques (les structures de bandes, les densités d'états) et optiques (fonction diélectrique, indice de réfraction, coefficient d'absorption et réflectivité perte et conductivité optique) et thermoélectrique (coefficient Seebeck, conductivité électrique et thermique, et facteur de mérite) des composants binaires Mg_2Si , Mg_2Ge et Mg_2Sn . Les résultats obtenus sont comparés avec d'autres travaux théoriques et des données effectuées expérimentalement.

Mots-clefs : Mg_2X , DFT, paramètres optiques, Wien2k

Abstract

In this work we will study the structural, electronic, optical and thermoelectric properties of cubic materials Mg_2X ($X = Si, Ge, Sn$) with one from first-principles (*ab-initio*) methods based on Density Functional Theory (DFT) through the Linearized Augmented Waves (FP-LAPW) method implemented in the Wien2K numerical code. By using the Local Density Approximation (LDA) for the exchange potential and correlation to achieve the structural properties (lattice parameters, bulk modulus and its first derivative). The alternative form modified by Becke-Johnson (mBJ) was also used for the electronic properties (band structures, density of states) and optical properties (dielectric function, refractive index, absorption coefficient, Reflectivity and loss optical conductivity) And thermoelectric (Seebeck coefficient, electrical and thermal conductivity, and merit factor) of components Binary Mg_2Si , Mg_2Ge and Mg_2Sn . The obtained results are compared with other theoretical work and experimental data.

Keywords: Mg_2X , DFT, optical parameters, Wien2k