

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

FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT PHYSIQUE
N°: Ph/APP/13/2022



DOMAINE: Science de de la matière
FILIERE: Physique
OPTION: PHYSIQUE APPLIQUEE

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: KOUIDRI Abdennasser

Intitulé

propriétés physiques de quelques matériaux

Devant le jury composé de:

BERRI Saadi	Université M. BOUDIAF-M'SILA.	Président
IBRIR Miloud	Université M. BOUDIAF-M'SILA.	Examineur
MEGAG Nafissa	Université M. BOUDIAF-M'SILA.	Rapporteur

Année universitaire: 2021 /2022

Remerciements

- *Je remercie en premier lieu ALLAH le tout puissant qui m'a offert La santé, le courage, patience et la volonté, me permettant de mener à terminer ce présent travail.*
- *Je remercie aussi mon encadreur MEGAG Nafissa. De m'avoir encadré et pour ces conseils qui m'ont été d'une grande utilité dans la rédaction de ce mémoire.*
- *Je souhaite remercier l'ensemble des membres du jury monsieur IBRIR Miloud et monsieur BERRI Saadi à l'Université de MOHAMED Boudiaf de M'sila.*

Dédicaces

Je dédie ce travail à:

- *Les plus chères personnes dans ma vie:*
 - *Mes très chers parents.*
 - *Ma famille (Nadia ,abdo ,rayan).*

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I: Méthodes de calcul.....	3
I.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	4
I.1.1.Introduction.....	4
I.1.2. L'équation de Schrödinger	5
I.1.3. Approximation de Born-Oppenheimer	7
I.1.4. Approximations des électrons indépendants.....	8
I.1.4.1. Approximations de Hartree (1928)	8
I.1.4.2 Approche de Hartree-Fock (1930)	9
I.1.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	10
I.1.5.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn(1964)	10
I.1.5.2. Résolution des équations de Kohn et Sham	11
I.1.5.3. Fonctionnelle d'échange et de corrélation.....	13
a) Approximation de la densité locale (LDA).....	13
b) Approximation du Gradient généralisé (GGA).....	14
c) Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ).....	15
I.1.6. Méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques	16
I.1.6.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)	16
I.1.6.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisés (LAPW)	18
I.1.7. Méthode des ondes planes augmentées + orbitales locales	18
I.1.7.1. Principe de la méthode FP-LAPW.....	19
I.1.7.2. Le code Wien2k.....	19
I.1.7.3. Structure du code Wien2k	21
I.1.8. Equation semi-classique de transport de Boltzman	22
I.1.8.1 Approximation du Temps de Relaxation (RTA).....	23
I.1.9. Conclusion.....	27
Références bibliographiques du Chapitre I.....	28

ChapitreII: Généralités sur le matériau SrSiO_3 et thermoélectriques	32
II.1. Structure Pérovskite	33
II.1.1. Généralités	33
II.1.2. Description de la structure	34
II.1.3. Distorsions de la structure pérovskite idéale	35
II.1.4. Type de structure Pérovskites	36
II.1.5. Critères de stabilité d'une structure perovskites	36
II.1.5.1. Facteur de Goldschmidt (Influence de la taille des cations A et B)	36
II.1.5.2. Iconicité des liaisons	37
II.1.6. Synthèse de la pérovskite SrSiO_3	38
II.1.6.1. La base théorique de la formation de SrSiO_3	38
II.1.6.2. Conclusion	39
II.1.7. La Thermoélectricité	39
II.1.7.1 Introduction	39
II.1.7. 2. Les effets thermoélectriques	40
a) Effet Seebeck	40
b) Effet Peltier	41
c) Effet Thomson	41
d) Effet Joule	42
II.1.8. Association de matériaux thermoélectriques	43
II.1.9. Les variables thermoélectriques	44
II.1.9.1. Le potentiel chimique	44
II.1.10. Les coefficients thermoélectriques	44
II.1.10.1. La conductivité électrique	44
a) Définition de la mobilité	45
b) La conductivité thermique	45
c) Facteur de mérite	46
II.11. Optimisation des matériaux thermoélectriques	47
II.12.Choix des matériaux	48

II.1.13. Applications de SrSiO_3 et des dérivés.....	50
Références bibliographiques du Chapitre II.....	51
Chapitre III: Résultats et Discussion...	53
III.1. Introduction.....	54
III.2.Détail de calcul...../.....	54
III.3 Les propriétés électroniques des pérovskites ABO_3 (A=Sr, Si, O ₃).....	55
III.3.1. Les propriétés structurales du composé SrSiO_3	55
III.3.2. Détermination des paramètres structuraux du composé SrSiO_3	56
III.4. Les propriétés électroniques du composé SrSiO_3	58
III.4.1. Structure de bande.....	58
III.4.2. La densité d'états totales et partielles (D.O.S).....	60
III.5. Les propriétés de transport thermoélectrique du composé SrSiO_3	62
III.5.1. Coefficient de Seebeck S.....	62
III.5.2. La conductivité électrique.....	62
III.5.3. La Conductivité thermique	64
III.5.4. Facteur de mérite	65
III.6. Conclusion générale	66
Références bibliographiques du Chapitre III.....	67

Résumé

Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales, thermoélectrique et électroniques du pérovskite cubique SrSiO_3 . Cette étude a été réalisée via le code de calcul Wien2k, on se basant sur l'approximation GGA et la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW).

Dans notre étude, nous avons calculé le paramètre de maille (a) à l'équilibre, le module de compression à l'équilibre (B_0), la dérivée de celui-ci par rapport à la pression (B_0'). Nos résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature. Nos résultats devraient constituer de bonnes prédictions des propriétés structurales. Dans notre investigation des propriétés électroniques, le calcul de la structure de bande et la densité d'états de pérovskite cubique SrSiO_3 , nous ont permis de confirmer que la bande interdite est indirecte et de valeur de 1.35 eV, .

La méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet et utilisant l'approximation du gradient généralisé (FP-LAPW-GGA) s'avère une méthode appropriée et performante pour l'étude des propriétés structurales, , électroniques et thermoélectrique du pérovskite SrSiO_3 . Elle nous a permis notamment de prédire certaines propriétés de ce matériaux.

Mots clé : pérovskite SrSiO_3 , DFT, FP-LAPW, propriétés structurales, le paramètre de maille (a), densité d'états, propriétés électroniques.

Abstract

In this work, we calculated the structural, thermoelectric and electronic properties of cubic perovskite SrSiO_3 . This study was carried out using the Wien2k computer code, based on the GGA approximation and the augmented and linearized plane wave method complete (FP-LAPW).

In our study, we calculated the mesh parameter (a) at equilibrium, the compressive modulus at equilibrium (B_0), the derivative of this with respect to the pressure (B_0'). Our results are in good agreement with the experimental values available in the literature. Our results should be good predictions of structural properties. In our investigation of the electronic properties, the calculation of the band structure and the density of states of cubic perovskite SrSiO_3 , allowed us to confirm that the band gap is indirect and has a value of 1.35 eV, .

The linearly augmented plane wave method with full potential and using the generalized gradient approximation (FP-LAPW-GGA) proves to be an appropriate and efficient method for the study of the structural, electronic and thermoelectric properties of SrSiO_3 perovskite. It allowed us in particular to predict certain properties of this material.

Keywords: SrSiO_3 perovskite, DFT, FP-LAPW, structural properties, lattice parameter (a), density of states, electronic properties.

ملخص

في هذا العمل، قمنا بحساب الخصائص الهيكلية، الكهربائية الحرارية والإلكترونية لمكعب البيروفسكايت بناءً على SrSiO_3 أجريت هذه الدراسة باستخدام كود كمبيوتر **Wien2k** بناءً على تقريب على **GGA** وطريقة الموجة المستوية المعززة والخطية المكتملة (**FP-LAPW**)،

في دراستنا، قمنا بحساب معلمة الشبكة (a) عند التوازن، معامل الضغط عند التوازن (B_0) عند التوازن، مشتق هذا فيما يتعلق بالضغط (B_0'). تتوافق نتائجنا جيدًا مع القيم التجريبية المتوفرة في الأدبيات، يجب أن تكون نتائجنا على تنبؤات جيدة بالخصائص الهيكلية. في تحقيقنا للخصائص الإلكترونية. سمح لنا حساب بنية النطاق وكثافة حالات البيروفسكايت المكعب SrSiO_3 بتأكيد أن فجوة النطاق غير مباشرة ولها قيمة 1.35 فولت.

أثبتت طريقة الموجة المستوية المعززة خطيًا ذات الإمكانيات الكاملة و استخدام تقريب التدرج المعمم (**FP-LAPW-GGA**) على أنه طريقة مناسبة و فعالة لدراسة الخصائص الهيكلية و الإلكترونية والكهربائية الحرارية لبيروفسكايت SrSiO_3 سمح لنا على وجه الخصوص بالتنبؤ بخصائص معينة لهذه المادة.

الكلمات الأساسية: معامل الشبكة (a) ، **FP-LAPW** ، **DFT** ، **SrSiO₃ perovskite** ، الخصائص الهيكلية كثافة الحالات ، الخصائص الإلكترونية.

Liste des tableaux

Tableau II.1: Evolution de la structure cristalline par rapport la valeur du facteur de tolérance t	37
Tableau II.2: Comparaison des propriétés thermoélectriques des métaux, semi-conducteurs et isolants à 300 K [32].....	48
Tableau III.1: Les valeurs des $R_{mt} * K_{max}$, K_{points} , G_{max} , $R_{MT}(Ca)$, $R_{MT}(Ti)$, $R_{MT}(O)$ Pour le composé $SrSiO_3$	55
Tableau III.2: La configuration électronique de chaque élément du composé $SrSiO_3$	56
Tableau III.3: Les propriétés structurales du composé $SrSiO_3$	58
Tableau III.4: Les valeurs du gap d'énergie pour le composé $SrSiO_3$ par les approximations GGA.....	59

Liste des figures

Figure I.1: Processus itératif de la résolution des équations de Kohn-Sham [5].(DFT)	13
Figure I.2: Potentiel "Muffin-Tin" (MT).	17
Figure I.3 : Schéma général de la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système sous le programme Wien2K.....	21
Figure II.1: La pérovskite titanate de Calcium (CaTiO_3).....	33
Figure II.2: structure cristalline Pérovskite ABO_3	35
Figure II.3: Déplacement des cations B : a) un axe de tétrade $\pi/2$, b) un axe de triade $2/3$, c) un axe dyade.....	36
Figure II.4: Photographie au microscope électronique à balayage (MEB) de SrSiO_3 (a),850°C;(b),1000°C;(c),1150°C	39
Figure II.5: a) Instrument utilisé par Seebeck pour observer la déviation de l'aiguille d'une boussole due à un courant thermoélectrique.b) Schéma de principe de l'effet Seebeck.....	40
Figure II.6: Scéma de principe de l'effet peltier.....	41
Figure II.7: Scéma de principe de l'effet Thomson.....	42
Figure II.8: Effet Joule.....	42
Figure II.9: Schéma d'un couple thermoélectrique.....	43
Figure II.10: Rendement thermoélectrique en fonction de la différence de température Paramétrée par le facteur de mérite $Z_{pn}T$ (La température du côté froid est considéré comme égale à (300k)...)	47
Figure II.11: Variations à 300 K du pouvoir thermoélectrique S , de la résistivité électrique p , des conductivités thermiques totale λ , de réseau λ_r , et électronique λ_e ainsi que du facteur de mérite Z en fonction de la concentration de porteurs n	48
Figure III.1: la structure cristalline du composé SrSiO_3 , Pm-3m.....	56

Figure III.2: La variation de l'énergie totale $E(\text{Ry})$ en fonction du volume (a.u) 3 du composé SrSiO_3	57
Figure III.3: La structure des bandes du composé SrSiO_3 calculée par l'approximation GGA.....	59
Figure III.4: La densité d'état totale et partielle du composé XSiO_3 ($\text{X} = \text{Sr}$) calculée par GGA.....	60
Figure III.5: La densité d'états électroniques partiels du composé XSiO_3 ($\text{X} = \text{Sr}$).....	61
Figure III.6: Variation du coefficient de Seebeck (S) de SrSiO_3 en fonction du potentiel chimique à 300K, 500 K, 700 K et 900 K	63
Figure III.7 : La conductivité électrique sur le temps de relaxation σ/τ de SrSiO_3 en fonction du potentiel chimique à 300, 500, 700 et 900 K..	64
Figure III.8: La conductivité thermique sur le temps de relaxation κ_e/τ de SrSiO_3 en fonction du potentiel chimique à 300 K, 500 K, 700 K et 900 K	64
Figure III.9: la variation du facteur de mérite (ZT) de SrSiO_3 en fonction du potentiel chimique.....	65

Introduction générale

Les méthodes de simulation ont joué un rôle très nécessaire pour la détermination des différentes propriétés, elles ont, en effet, donné une nouvelle dimension à la réalisation scientifique de nombreux phénomènes physiques et chimiques. Aujourd'hui il y a plusieurs méthodes qui représente un outil de base pour le calcul des différentes propriétés des systèmes les plus complexes parmi ces méthodes la méthode de calcul ab-initio, parfois ces méthodes ont pu remplacer les expériences qui sont très difficile à réaliser et très couteuses. Ceci a permis de mieux comprendre l'organisation de la matière à l'échelle atomique, mais aussi la création d'un grand nombre de matériaux utilisés actuellement dans l'industrie, et une grande rapidité de calcul des propriétés de nombreux matériaux. La théorie de la fonctionnelle de la densité fait partie des théories qui ont grandement avancer la physique du solide, cette théorie vise à rendre compte de l'état fondamental d'un système, et dont l'application numérique a été rendue possible par Hohenberg, Kohn et Sham dans les années 60 et 70.

Notre étude s'intéresse à la famille de matériaux de type pérovskites, puisque les différentes études effectuées depuis les années cinquante jusqu'à nos jours sur ces matériaux, démontrent la richesse de cette famille, elle est aussi à l'origine de nombreuses applications technologique. La famille des pérovskites ABO_3 présentes une variété de propriétés «piézoélectricité, pyroélectricité, ferroélectricité, optique non linéaire, supraconductivité, magnétorésistance géante, transition métal-isolant...» et forment une classe de matériaux de grande valeur technologique dans de nombreux domaines d'application: sonars piézoélectriques, capteurs ultrasoniques, dispositifs piézoélectriques de surveillance et de sécurité, médecine, mémoire non volatiles, mémoires à accès aléatoire (DRAM), technologie de puissance, condensateur, doubleurs de fréquences etc.. L'utilisation des oxydes pérovskites dans les applications technologiques s'accompagne naturellement d'un intérêt sans cesse renouvelé pour la connaissance des propriétés de cette famille de matériaux.

La modélisation des propriétés de composé $SrSiO_3$, par la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité dans le code Wien2k, a donné des résultats plus satisfaisants. Aussi, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW pour investiguer

Introduction générale

les propriétés structurales telles que (le paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée), les propriétés électroniques telles que (structure des bandes, densité d'états électronique), et les propriétés thermoélectriques telles que (la conductivité thermique, et la conductivité électrique, coefficient de Seebeck et facteur de mérite) de composé SrSiO_3 .

L'objectif de ce mémoire est l'étude théorique des propriétés structurales et électroniques de perovskite SrSiO_3 dans la phase cubique en utilisant le code de calcul Wien2k où le potentiel d'échange et de corrélations a été traité par l'approximation du gradient généralisée (GGA). Ce mémoire se compose d'une introduction générale et une conclusion est 3 chapitres :

➤ **Le premier chapitre:** nous rappelons les principes de la densité (DFT), dans ce chapitre nous avons traité le problème de résoudre l'équation de Schrödinger, on a commencé par l'approximation de Born Oppenheimer qui néglige la masses des noyaux pour résoudre l'équation de Schrödinger puis l'approximation Hartree - Fock des électrons indépendants émergeant dans un potentiel moyen, ensuite nous faisons intervenir le concept de fonctionnelle de densité électronique (DFT). Nous introduisons par la suite les approximation utilisées pour traiter les potentiels d'échange et de corrélation telle que l'approximation (mBJ) et le gradient généralisé (GGA).

➤ **Le deuxième chapitre:** c'est l'état de l'art, on présente de manière générale les matériaux pérovskite.

➤ **Le troisième chapitre:** c'est les résultats et discussions des différentes propriétés structurales ,électroniques et thermoélectrique de SrSiO_3 ainsi qu'une comparaison avec certaines données expérimentales et autres résultats théoriques.

Chapitre I: Méthodes de calcul

Chapitre I

Méthodes de calcul

Chapitre I: Méthodes de calcul

I.1. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

I.1.1. Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité ou DFT (Density Functional Theory) constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs des propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermodynamiques de la matière, aussi bien en physique de la matière condensée qu'en chimie quantique. La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par Llewellyn Thomas et Enrico Fermi à la fin des années 1920 [1,2]. Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 60 et les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham pour que soit établi le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle [3].

Les méthodes traditionnelles de calcul de la structure électronique de la matière, en particulier la théorie de Hartree-Fock et les méthodes dérivées de ce formalisme, se fondent sur une fonction d'onde multiélectronique. L'objectif principal de la théorie de la fonctionnelle de la densité est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité électronique est fonction de trois variables seulement: il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter mathématiquement. Le principe de la DFT consiste donc en une reformulation du problème quantique à N Corps en un problème monocorps (ou, à la rigueur, bi-corps si l'on considère les effets de spin) avec pour paramètre la densité électronique. L'idée centrale de la DFT est que la densité électronique de l'état fondamental du système détermine entièrement les valeurs moyennes des observables, comme par exemple l'énergie.

La théorie DFT a été à l'origine développée principalement dans le cadre de la théorie quantique non- relativiste (équation de Schrödinger indépendante du temps) et dans l'approximation de Born-Oppenheimer. La théorie fut par la suite étendue au domaine de la mécanique quantique dépendante du temps (on parle alors de TDDFT pour Time-Dependent Density Functional Theory) et au domaine relativiste.

La DFT est également utilisée pour la description thermodynamique des fluides classiques. En 1998, Walter Kohn (1932) fut récompensé du prix Nobel de chimie

Chapitre I: Méthodes de calcul

pour «son développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité » [3].

I.1.2. L'équation de Schrödinger

L'équation de Schrödinger peut qualifier d'équation fondamentale de la physique quantique, fut proposée en 1925 par Erwin Schrödinger [4]. C'est l'équation d'évolution dans le temps d'une certaine fonction de carrée sommable, dite fonction d'onde, qu'on doit associer à toute particule matérielle pour décrire à la fois ses aspects ondulatoire et corpusculaire.

D'un point de vue mathématique, l'équation de Schrödinger apparaît comme un problème à part, assez délicat, puisqu'elle possède à la fois des aspects paraboliques et hyperboliques, un peu après la mécanique des matrices de Heisenberg (1925) et s'est développée d'abord dans le but de décrire les petits objets (atomes) constitués d'une seule particule située dans un certain champ de force (l'électron au sein de l'atome d'hydrogène, par exemple). L'objet central de la théorie de Schrödinger, nommée aussi mécanique ondulatoire, est une fonction $\psi(\vec{r}, t)$ à valeurs complexe, appelée fonction d'onde, que satisfait:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}, t) \quad \text{I.1}$$

Ou:

- $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.05457 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$.
- i désigne le nombre imaginaire pour fondamental.
- $\vec{r}$ Le rayon-vecteur repérant la particule dans l'espace.
- $V(\vec{r})$ L'énergie potentielle de la particule au point r .
- $\vec{\nabla}$ Le vecteur gradient dont les trois composantes sont: $(\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z)$.
- m la masse de la particule.

Ceci étant admis, il apparaît que la mécanique quantique n'est formulable que pour des forces dérivant d'un potentiel, des lors, on admis que cette théorie s'applique à toute la physique à l'échelle atomique ou subatomique, c'est admettre que toutes les interactions " fondamentales " dérivent d'un potentiel, au sens usuel ou en un sens généralisée. L'équation (I.1) ne se démontre pas à proprement parler: construite sur la base d'arguments heuristiques, largement inspirée par l'analogie remarquée en 1823 par Hamilton entre optique et mécanique, la validité de cette équation se mesure par la confrontation entre les résultats théoriques qu'elle engendre

Chapitre I: Méthodes de calcul

et les observations expérimentales. Ses succès sont immenses: à ce jour, aucune expérience ne permet de mettre en doute la théorie dont l'équation I.1 est la pierre angulaire.

Le calcul de l'énergie totale d'un système composé de N noyaux et n électrons en interaction est obtenu dans le cas général par la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps [6-9] donnée par:

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad \text{I.2}$$

$\hat{H}$: L'opérateur hamiltonien du système [10, 4]. E : L'énergie totale du système.

ψ : Fonction d'onde décrivant l'état du système.

$$H = T_N + T_e + V_{N-e} + V_{e-e} + V_{N-N} \quad \text{I.3}$$

Dans la quelle les termes T_N , T_e , V_{N-e} , V_{e-e} , V_{N-N} correspondent respectivement aux termes suivants:

$$T_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{M_e} : \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$V_{N-e} = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.}$$

$$V_{N-N} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} : \text{L'énergie potentielle de répulsion entre les noyaux.}$$

Où:

M_e :est la masse de l'électron.

M_N :est la masse du noyau.

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

$|\vec{R}_i - \vec{R}_j|$:est la distance entre le noyau i et le noyau j.

$Z_i Z_j$:Les nombres atomiques des noyaux i et j.

Soit:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{M_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad \text{I.4}$$

Où $\hbar$ est la constante réduite de Planck et ϵ_0 est la permittivité du vide. Dans ce

Chapitre I: Méthodes de calcul

qui suit nous utiliserons des unités atomiques pour simplifier les formules. En unités atomiques, nous avons $\hbar = M_e = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$.

L'opérateur hamiltonien H devient:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla^2 \vec{R}_i - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \nabla^2 \vec{r}_i - \sum_{i \neq j} \frac{Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad 1.5$$

Ces calculs sont appelés de premiers principes ou ab-initio car ils sont basés uniquement sur les lois de la physique et les valeurs des constantes universelles.

En pratique, il n'est possible de résoudre l'équation de Schrödinger que pour de petits systèmes simples tels que l'atome d'hydrogène. Pour les systèmes plus grands comme les molécules et les solides, des approximations supplémentaires doivent être faites en particulier à celle de Born- Oppenheimer.

I.1.3. Approximation de Born-Oppenheimer (1927)

La première étape est l'approximation de Born-Oppenheimer [5] qui sépare le mouvement des ions et des électrons. Ceci est justifié par le fait que la masse du noyaux est beaucoup plus grande que celle de l'électron. Du point de vue électronique, les sont stationnaires et le nuage d'électrons se réarrangera instantanément à toute nouvelle configuration ionique. Etant donné que les noyaux sont plus lents que les électrons, leurs énergies cinétiques T_n peut être négligée, et leur énergie potentielle répulsive V_{n-n} devient constante [6]. Il est donc possible de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux[5].

En considérant la position des noyaux fixe, la fonction d'onde $\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I)$ peut être réécrite Réécrite comme le produit de deux fonctions d'onde, l'une nucléaire Ψ_N et l'autre électronique Ψ_e :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) = \Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \cdot \Psi_N(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad 1.5$$

L'énergie totale s'écrit comme la somme d'une contribution nucléaire et électronique:

$$E = E_e(\vec{R}) + E_N(\vec{R}) \quad 1.6$$

La position des noyaux devient un paramètre et le problème consiste à résoudre l'équation de Schrödinger électronique dans le champ des noyaux supposés fixes [5,7].

$$H_e \Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) = E_e(\vec{R}) \cdot \Psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad 1.7$$

H_e Représente l'Hamiltonien électronique constitué uniquement des termes électroniques:

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{n-e} \quad 1.8$$

Chapitre I: Méthodes de calcul

Et l'Hamiltonien total H est donné par:

$$H = T_e + V_{e-e} + V_{n-e} + V_{n-n} \quad \text{I.9}$$

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer l'énergie cinétique des noyaux est négligée et leur énergie potentiel répulsive devient constante [6], l'équation de Schrödinger devient:

$$[T_e + V_{e-e}(\vec{r}) + V_{n-e}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{n-n}(\vec{R})] \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) = E_e(\vec{R}) \psi_e(\vec{r}, \vec{R}) \quad \text{I.10}$$

Avec l'approximation de Born-Oppenheimer, le problème est maintenant reformulé comme un problème quantique à plusieurs corps pour les électrons dans un hamiltonien défini par les positions des noyaux. L'équation de Schrödinger reste toujours difficile à résoudre [8], de ce fait, d'autres approximations étaient nécessaires afin que l'équation à plusieurs électrons précédente I.10 soit soluble, les premières sont celles de Hartree basée sur l'hypothèse des électrons libres [9].

I.1.4. Approximations des électrons indépendants

I.1.4.1. Approximations de Hartree (1928)

La façon la plus simple de résoudre l'équation à plusieurs électrons est de réécrire l'équation I.10 comme une équation à une particule pour un électron se déplaçant dans un potentiel moyen de tous les électrons, comme proposé par Hartree. Cette approximation néglige les corrélations et les électrons considérés sans spin. La fonction d'onde globale Ψ à n électrons est donnée comme un produit de n fonctions d'onde ϕ_i mono-électroniques à un seul électron:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_n(\vec{r}_n) \quad \text{I.5}$$

Les $\phi_i(r_i)$ sont les fonctions d'ondes des électrons indépendants. Pour chaque fonction $\phi_i(r_i)$ on aura une équation de Schrödinger contenant un potentiel moyen $V_{ext}(\vec{r}, \vec{R})$ dû aux interactions noyaux-noyaux et celles des électrons-noyaux [9, 10] et potentiel de Hartree associé à l'interaction coulombienne avec les autres électrons $V_{e-e}(\vec{r})$.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{e-e}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}, \vec{R}) = \varepsilon_i(\vec{R}) \phi_i(\vec{r}, \vec{R}) \quad \text{I.12}$$

$$V_{e-e}(\vec{r}) = V_H(\vec{r}) = \int \frac{|\rho_i(\vec{r}')|}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \quad \text{I.13}$$

Chapitre I: Méthodes de calcul

$\rho_i(\vec{r}')$ est la densité de charge électronique.

$$\rho_i(\vec{r}') = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Ne} |\varphi_j(\vec{r}')|^2 \quad \text{I. 14}$$

La fonction d'onde de Hartree n'est pas antisymétrique puisqu'elle ne satisfait pas le principe d'exclusion de Pauli qui stipule que la fonction d'onde d'un système multi électronique doit changer de signe lors de la électrons quelconques.

I.1.4.2.Approche de Hartree-Fock (1930)

Fock et Slater ont proposé une autre fonction d'onde qui prend en compte l'anti-symétrisation, en écrivant la fonction sous la forme d'un déterminant dit de Slater[11 - 14]:

$$\Psi_e(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1, \vec{r}_2\vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) = \frac{1}{\sqrt{Ne!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_{Ne}(\vec{r}_1\vec{\sigma}_1) & \dots & \Psi_{Ne}(\vec{r}_{Ne}\vec{\sigma}_{Ne}) \end{vmatrix} \quad \text{I. 15}$$

Fock et Slater ont justifié cette méthode par un principe variationnel.

$\frac{1}{\sqrt{Ne!}}$: Est le facteur de normalisation et $\vec{\sigma}$ représente le spin.

$\psi(\vec{r}_i\vec{\sigma}_i)$ Est la fonction d'onde mono-électronique qui dépend des coordonnées spatiales et du spin des électrons.

La fonction ψ_e donnée par l'équation (I.15) ramène aux équations de Fock-Hartree pour unsystème à une particule:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}, \vec{R}) + V_H(\vec{r}) + V_x(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}, \vec{R}) = E_i(\vec{R})\phi_i(\vec{r}, \vec{R}) \quad \text{I. 16}$$

V_x : est le potentiel d'échange exprimé par:

$$V_x = \int \frac{\sum \phi_i^*(\vec{r}')\phi_i(\vec{r})\phi_j^*(\vec{r}')\phi_j(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r'$$

La différence entre la méthode de Hartree et celle de Hartree-Fock réside dans ce terme d'échange entre un électron situé en $\vec{r}$ et celui situé en $\vec{r}'$. L'énergie de Hartree Fock devient la somme de l'énergie cinétique des électrons, externe, de Hartree et d'échange:

$$E^{HF} = E_{cin} + E_{ext} + E_H + E_x \quad \text{I. 17}$$

Le déterminant de Slater prend en compte l'effet d'échange et néglige l'effet

Chapitre I: Méthodes de calcul

de corrélation produit par la répulsion coulombienne entre deux électrons, pour cela on peut écrire:

$$E_{corr} = E_{exact} - E^{HF} \quad \text{I. 18}$$

Plusieurs méthodes ont été développées pour tenir compte des corrélations électroniques, ce sont les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité [15, 16].

I.1.5. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique a été développée en 1964 par Hohenberg - Kohn [17]. En 1965 Kohn et Sham ont permis d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la DFT [18]. Ces auteurs ont démontré que toutes les propriétés de l'état fondamental non dégénéré d'un système de N électrons sont complètement déterminées par sa densité électronique ($\vec{r}$) au lieu de sa fonction d'onde, et que la densité contient autant d'information sur le système que sa fonction d'onde.

I.1.5.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn (1964)

La Théorie de la fonctionnelle de la densité est fondée sur deux théorèmes mathématiques rigoureux [17].

Théorème 1: Toute propriété d'un système à N électrons soumis à l'effet d'un potentiel extérieur (V_{ext}) statique peut s'écrire, dans son état fondamental, comme une fonctionnelle de la densité électronique $\rho(r)$.

$$E = E[\rho(r)] \quad \text{I. 19}$$

La fonctionnelle $E[\rho(r)]$ est exprimée comme la somme des contributions de l'énergie cinétique $T[\rho(r)]$ et des énergies d'interaction $V_{ee}[\rho(r)]$ entre électrons d'une part, et des électrons avec le potentiel externe nucléaire $V_{ext}[(r)]$ d'autre part, l'énergie du système s'écrit comme suit [17]:

$$E[\rho_0] = \langle \psi | T_e + V_{ee} | \psi \rangle + \langle \psi | V_{ext} | \psi \rangle = F_{HK}[\rho_0] + \int \rho_0(r) V_{ext}(r) dr \quad \text{I. 20}$$

Où

$F_{HK}[\rho_0]$: une fonctionnelle universelle de ρ_0 .

$\rho_0(r)$: La densité dans l'état fondamental.

Chapitre I: Méthodes de calcul

T_e : L'énergie cinétique.

V_{e-e} : L'énergie d'interaction coulombienne, appelée Energie de Hartree.

V_{ext} : Représente l'interaction noyaux-électrons.

$$F_{HK} [\rho(0)] = T_e [\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad I.21$$

$$V_{e e} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} d r d r'$$

Théorème 2: L'énergie atteint son minimum pour la densité réelle, par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel [17].

La valeur minimale de la fonctionnelle F_{HK} représente l'énergie exacte et correspondante à la densité exacte de l'état fondamentale $\rho_0(r)$.

$$E_0 = \min E(\rho = E(\rho_0)) \quad I.22$$

Kohn et Sham [18] ont démontré que la fonctionnelle de H.K s'écrit:

$$F_{HK} = T_e + V_H + E_{xc}$$

Et l'énergie totale:

$$E[\rho(r)] = T_e [\rho(r)] + V_H [\rho(r)] + E_{xc} [\rho(r)] + V_{ext} [\rho(r)] \quad I.23$$

Avec : $E_{xc} [(r)]$ est la fonctionnelle d'échange et de corrélation qui est inconnue.

I.1.5.2. Résolution des équations de Kohn et Sham

L'équation de Kohn-Sham s'écrit:

$$(T_0 + V_H(r) + V_{xc}(r) + V_{ext}(r))\phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad I.24$$

ϕ_i Sont les orbitales d'une seule particule et ε_i les valeurs propres correspondantes.

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(r)} \quad I.25$$

La densité $\rho(r)$ est donnée par la somme sur tous les états occupés:

$$\rho(r) = \sum_{\text{occup}} \phi_i^*(r)\phi_i(r) \quad I.26$$

En 1965 [18], Kohn-Sham ont proposé qu'un gaz électronique peut être décrit par des particules fictives sans interactions, représentés par des fonctions d'ondes

Chapitre I: Méthodes de calcul

monoparticules $\phi(r)$ et il présente la même densité électronique à l'état fondamental donc la même énergie $E[\rho]$ que le gaz électronique réel. Pour un gaz représenté par une N particules fictives, les fonctions d'ondes $\phi_j(r)$ sont des solutions des équations de Kohn-Sham[18].

$$\forall j \in [1, N] [T'_e(r) V_{\text{eff}}(r)] \phi_j(r) V_{\text{eff}}(r) = \varepsilon_j \phi_j(r) \quad \text{I. 27}$$

Avec T' l'opérateur énergie cinétique des particules fictives sans interaction.

ε_j est l'énergie de l'état $\phi_j(r)$ et $V_{\text{eff}}(r)$ est le potentiel effectif.

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

$V_{\text{H}}(r)$ est le potentiel de Hartree ou potentiel d'interaction coulombienne entre les particules de gaz électronique et $V_{\text{xc}}(r)$ est le potentiel d'échange-corrélation.

$$V_{\text{H}} = e^2 \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad \text{I. 29}$$

$$V_{\text{xc}} = \frac{\delta \text{Exc}(\rho)}{\delta \rho(r)} \quad \text{I. 30}$$

Le potentiel $V_{\text{xc}}(r)$ ne présente pas de formulation explicite, ce qui nécessite l'introduction des approximations pour le calculer [19].

L'opérateur Hartree V_{H} et l'opérateur de corrélation d'échange V_{xc} dépendent de la densité $\rho(\vec{r})$, qui dépend à son tour du ϕ_i recherché. Cela signifie que nous sommes face à un problème d'auto-cohérence: les solutions ϕ_i déterminent l'équation d'origine (V_{H} et V_{xc} dans H_{KS}), donc l'équation ne peut pas être écrite et résolue avant que sa solution ne soit connue. Une procédure itérative est nécessaire pour sortir de ce paradoxe (voir Figure I.1). Certaine densité de départ ρ_0 est supposée et un Hamiltonien $H_{\text{KS}1}$ est construit avec. La valeur propre du problème est résolue, et aboutit à un ensemble de ϕ_1 à partir duquel une densité ρ_1 peut être dérivée.

Plus probablement ρ_0 sera différent de ρ_1 . Maintenant ρ_1 est utilisé pour construire $H_{\text{KS}2}$, ce qui donnera un ρ_2 et c.

La procédure peut être mise en place de telle sorte que cette série converge vers une densité ρ_f qui génère un $H_{\text{KS}f}$ qui donne à nouveau comme solution ρ_f . Cette densité finale est alors cohérente avec l'Hamiltonien [5].

Chapitre I: Méthodes de calcul

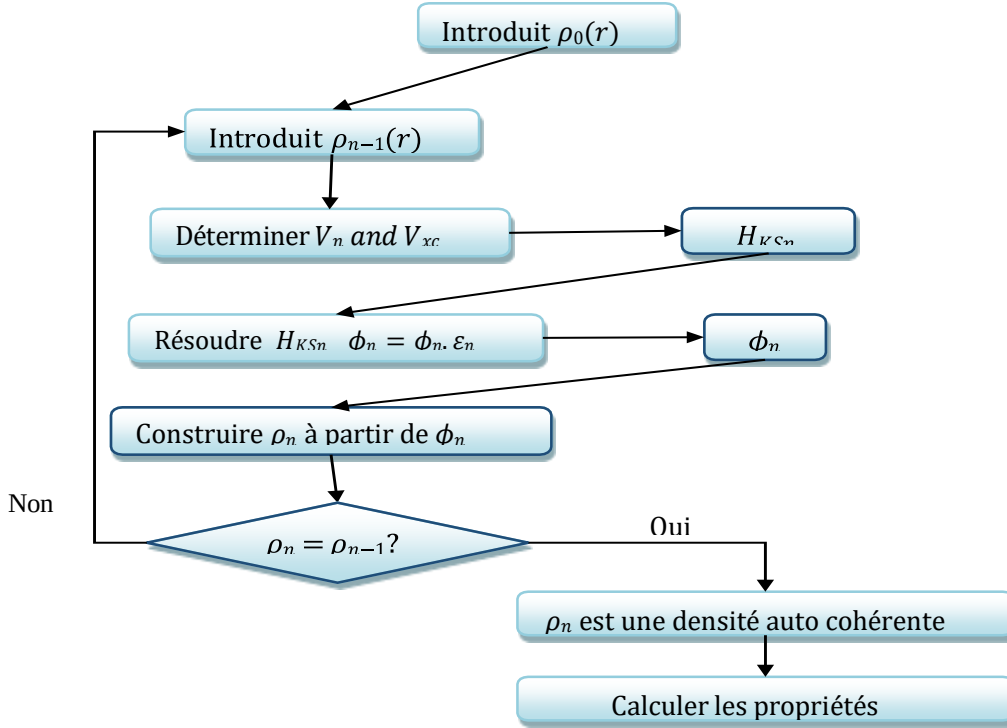


Figure I.1 : Processus itératif de la résolution des équations de Kohn-Sham [5].

I.1.5.3. Fonctionnelle d'échange et de corrélation

Comme nous l'avons vu précédemment, la résolution de l'équation de Kohn-Sham pour déterminer la structure électronique nécessite la connaissance du potentiel d'échange et de corrélation [14], ce qui conduit à introduire certaines approximations.

a) Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale LDA est l'approximation la plus simple [18]. Elle repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$. Elle considère que le système étudié est un gaz homogène d'électron de densité locale $\rho(r)$. Elle donne de meilleurs résultats dans le cas où la densité électronique varie lentement.

L'énergie d'échange et de corrélation vaut donc:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] dr^3 \quad \text{I. 31}$$

Avec ϵ_{xc}^{LDA} est l'énergie d'échange-corrélation par particule de gaz d'électron

Chapitre I: Méthodes de calcul

homogène de densité $\rho(r)$.

L'énergie $\varepsilon^{LDA}[\rho(r)]$ peut être décomposée en deux termes:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \varepsilon_x^{LDA}(\rho) + \varepsilon_c^{LDA}(\rho) \quad \text{I.32}$$

ε_x est l'énergie d'échange locale et ε_c est l'énergie de corrélation locale.

Le terme d'échange ε_x^{LDA} est formulé par Dirac [20], son expression est connue sous la forme:

$$\varepsilon_x^{LDA}(\rho) = - \frac{3}{4\pi r_s} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/3}$$

Avec $r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3} \frac{1}{a_0}$: Où a_0 le rayon de Bohr et ρ la densité du gaz d'électron homogène.

$$\varepsilon_x^{hom}(\rho) = - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho^{1/3} \quad \text{I.33}$$

En introduisant le rayon de Wigen-Seitz r_s dans $\varepsilon_x[\rho]$:

$$r_s = \left(\frac{4\pi\rho}{3} \right)^{-1/3} u.a \quad \text{I.34}$$

L'énergie d'échange devient ainsi égale à:

$$\varepsilon_x^{hom}(\rho) = - \frac{0.458}{r_s} u.a \quad \text{I.35}$$

Pour l'énergie de corrélation, des résultats ont été obtenues grâce à des simulations de type Monte-Carlo de Ceperley et Alder [21], ils ont permis d'obtenir des valeurs précises de $E_c^{LDA}(\rho)$.

Ces valeurs ont été paramétrés par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [22] et par Perdew et Zunger [23] pour aboutir à une forme analytique de $E_{xc}^{LDA}(\rho)$.

- Pour l'étude des matériaux magnétiques (systèmes à spin polarisé), la prise en compte du spin est cruciale [6], il s'agit de l'approximation de la densité locale à spin polarisé (LocalSpin Polarized Density Approximation, LSDA) [23, 24].

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] = \int [\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})] \varepsilon_x^{hom}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] d^3r \quad \text{I.36}$$

b) Approximation du Gradient Généralisé (GGA)

Un système réel est évidemment non homogène en densité électronique. Pour cette raison la densité électronique $\rho(\vec{r})$ et son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$ ont été introduit dans les calculs conduisant à l'approximation du Gradient généralisé (GGA, Generalized

Chapitre I: Méthodes de calcul

Gradient Approximations), GGA peut fournir des résultats améliorés par rapport à la approximations LDA [23, 24]. La fonctionnelle d'échange corrélation s'écrit comme suit:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) E_{xc}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] d^3r \quad I.37$$

Où : $E_x[\rho(r), |\nabla\rho(r)|]$ est la fonctionne d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et de son gradient.

Il existe plusieurs versions de la GGA, les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Perdew et Wang [21, 24, 25] et Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [26, 27].

c) Potentiel de Becke et Johnson modifié (mBJ)

Afin de remédier au problème de la sous-estimation des énergies de gap calculées par les approximations standards de la DFT telles que la LDA et la GGA, Becke et Johnson (BJ) [28] ont proposé une autre approche en introduisant un nouveau potentiel d'échange. Ce potentiel d'échange a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte c.-à-d. le potentiel effectif optimisé (PEO). Le potentiel multiplicatif BJ original s'écrit sous la forme suivante:

$$V_{x,\sigma}^{BJ}(r) = V_{x,\sigma}^{BR}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad I.38$$

Avec:

$\rho_{\sigma} = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2$ est la densité d'électron.

$t_{\sigma} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} \nabla \psi_{i,\sigma}^* \cdot \nabla \psi_{i,\sigma}$ est la densité de l'énergie cinétique.

$V_{x,\sigma}^{BR}(r) = - \frac{1}{b_{\sigma}(r)} \left(1 - e^{x_{\sigma}(r)} - \frac{1}{2} x_{\sigma}(r) e^{-x_{\sigma}(r)} \right)$ est le potentiel Becke Roussel.

Le potentiel d'échange BJ est implémenté [29] dans le code Wien2K [30].

Tran et Blaha ont testé le potentiel BJ, ils ont constaté que l'utilisation de ce potentiel combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne toujours des énergies de gap sous-estimées. Pour améliorer les résultats, Tran et Blaha [31] ont apporté des modifications sur le potentiel BJ, les résultats obtenus ont montrés de bons accords avec les autres méthodes, très couteuses en temps de calcul, telle que les fonctionnelles hybrides [32,33], LDA incluant la théorie dynamiquedu champ moyen(LDA+DMFT) [34] et la méthode GW [35, 34].

Chapitre I: Méthodes de calcul

Une nouvelle amélioration a été obtenue grâce à une version modifiée (TB-mBJ) [31] du potentiel d'échange BJ qui introduit un paramètre afin de changer les poids relatifs des deux termes dans le potentiel BJ:

$$V_{x,\sigma}^{TB-mBJ} = CV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3C - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad \text{I. 39}$$

La manière dont cette combinaison linéaire est écrite fait sûre que pour toute valeur de c , le potentiel d'échange LDA est récupéré pour une densité électronique constante. Pour $c=1$ l'original du potentiel BJ est récupéré. La valeur réelle de c dans le TB-mBJ est calculé pour chaque système étudié par:

$$C = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} \right)^{1/2} \quad \text{I. 40}$$

α et β sont des paramètres ajustables ($\alpha=-0.012$ et $\beta=1.023 \text{ Bohr}^{1/2}$) et V_{cell} est le volume de la maille unitaire.

I.1.6. Méthodes de calcul de la structure de bandes électroniques:

Plusieurs méthodes de calcul ont été élaborées pour mieux comprendre et calculer les propriétés électroniques, optiques, thermiques, mécaniques ou magnétiques des matériaux. Nous présentons en premier lieu, la méthode des ondes planes augmentées (APW) [1], et après nous aborderons la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW), et en final, les ondes planes augmentées plus orbitales locales (APW+LO).

I.1.6.1. Méthode des ondes planes augmentées (APW)

En 1937, Slater a élaboré la méthode dite des ondes planes augmentées (Augmented Plane Wave. APW) [36, 37], qui consiste à séparer l'espace cristallin en deux régions (figure I.2) :

Région I : des sphères (S) muffin-Tin(MT) de rayon R_{α} centré sur chaque site atomique.

Région II : des zones hors sphères, appelés régions interstitielles I, se situent entre les atomes.

Chapitre I: Méthodes de calcul

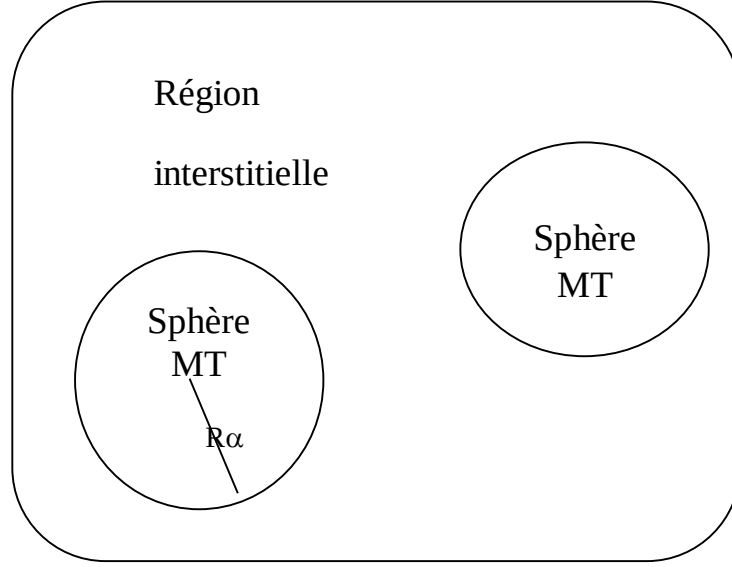


Figure I.2: Potentiel "Muffin-Tin" (MT).

A l'intérieur de la sphère Muffin-Tin (S), la fonction d'onde ϕ_s est définie par:

$$\phi_s(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-m}^m A_{lm} u_l(r, E_l) Y_{lm}(\vec{r}) \dots r < R_\alpha \quad \text{I. 41}$$

$\vec{r}$: La position à l'intérieur des sphères (S).

$Y_{lm}(\vec{r})$: Des harmoniques sphériques.

A_{lm} : Les coefficients du développement en harmoniques sphériques.

$u_l(r, E_l)$: La solution radiale de l'équation de Schrödinger, donnée par:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r, E_l) = 0 \quad \text{I. 42}$$

Avec $V(r)$: est le potentiel Muffin Tin.

Pour la région interstitielle (I), une onde plane est définie par:

$$\phi_I(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} e^{i(\vec{G} + \vec{K})\vec{r}} \quad r > R_\alpha \quad \text{I. 43}$$

Où

Ω : est le volume de cellule unitaire (sphère muffin tin).

$C_{\vec{G}}$: est un coefficient de développement en onde plane.

$\vec{G}$: est un vecteur de réseau réciproque.

On note que les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger lorsque

Chapitre I: Méthodes de calcul

le potentiel est constant, pour un potentiel sphérique, la solution est une fonction radiale [36] et E_l est une valeur propre.

Pour assurer la continuité de la fonction d'onde $\phi(r)$ aux limites des sphères Muffin Tin, les coefficients A_{lm} de la fonction radiale $\phi(\vec{r})$ doivent être développés en fonction des coefficients CG des ondes planes $\phi_I(\vec{r})$.

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} u_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}(K + G) \quad \text{I.44}$$

La présence de la fonction $u_l(R_\alpha)$ au dénominateur de l'équation précédente crée une certaine complexité de calculs. En effet, la valeur du $u_l(R_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT entraînant une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes.

Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées par Koelling [37] et par Anderson [38] à la méthode des ondes planes augmentées (PAW).

I.1.6.2. Méthode des ondes planes augmentées linéarisés (LAPW)

En 1975, Anderson [38] a proposé la méthode des ondes planes augmentées linéarisés (LAPW), l'ensemble de base à l'intérieur de la sphère muffin tin sont sous forme d'une combinaison linéaire des fonctions radiales $u(r, E_l)$ et leurs dérivées $u'(r, E_l)$ par rapport à l'énergie:

$$\begin{cases} \phi_s(\vec{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-m}^m [A_{lm} u_l(r, E_0) + B_{lm} u'_l(r, E_0)] Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \\ \phi_I(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G} + \vec{K})\vec{r}} & r > R_\alpha \end{cases} \quad \text{I.45}$$

Les coefficients B_{lm} sont correspondants à la fonction u'_l et sont de même nature que A_{lm} . Dans les zones interstitielles, les ondes fonctions LAPW sont des ondes planes. A l'intérieur des sphères, les fonctions sont mieux adaptées [22, 39, 40] que les fonctions APW. Afin de déterminer A_{lm} et B_{lm} , il est à la limite nécessaire d'assurer la continuité et la surface des sphères muffin tin que les fonctions de bases et leurs dérivées premières soient continuées.

I.1.7. Méthode des ondes planes augmentées plus les orbitales locales

Cette approche a été proposée par Sjöstedet et al. en 2000 [41], elle est basée sur la possibilité de séparer les états de cœur qui ne participent pas directement à la

Chapitre I: Méthodes de calcul

liaison atomique des états de valence. Donc, les états de cœur doivent rester à l'intérieur de la sphère Muffin tin en plus, certains états sont appelés semi-cœur participent faiblement à liaison. La gestion de tous ces états est faite par les orbitales locales. Elles sont appelées locales, car elles sont nulles partout sauf dans la sphère muffin tin. Une orbitale locale est définie pour un l et un m données par:

$$\phi_s(\vec{r}) = \begin{cases} [A_{lm}u_l(r, E_0) + B_{lm}\dot{u}_l(r, E_0)]Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \\ 0 & r > R_\alpha \end{cases} \quad \text{I.46}$$

La base APW+LO est une association de deux types de fonctions : des fonctions APW données par les équations I.46 avec un ensemble d'énergie fixées E_l pour chaque atome et qui seront augmentées par des orbitales locales (LO) données par l'équation I.46 [22]. Les fonctions APW et les orbitales locales sont continués au bord de la sphère.

I.1.7.1. Principe de la méthode FP-LAPW

Cette méthode est appelée la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), elle est implémentée dans le code Wien2K [38]. La mixture entre la base des fonctions LAPW et APW+LO est appelée méthode du potentiel complet. Elle permet d'étudier les systèmes électroniques avec plus de précision. Le potentiel peut être traité différemment suivant que l'on se trouve à l'intérieur ou à l'extérieur de la sphère muffin tin. Il est développé en harmonique sphériques à l'intérieur et en série de Fourier à l'extérieur de la sphère [30].

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(\vec{r}) & \text{à l'intérieur de la sphère} \\ \sum_K V_K e^{iK\vec{r}} & \text{à l'extérieur de la sphère} \end{cases} \quad \text{I. 47}$$

I.1.7.2. Le code Wien2k

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémenté dans le code Wien2K [43]. Le code Wien2K est un programme de calculs développé par Peter Blaha, et Karlheinz Schwartz à l'institut de chimie des matériaux de l'université technique de Vienne (Autriche) [42, 43].

Le programmes Wien2k permet de prédire, par un calcul ab-initio, les propriétés structurales, mécaniques, électroniques, optiques et magnétiques des

Chapitre I: Méthodes de calcul

matériaux en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le package Wien2K est écrit en Fortran 90 et fonctionnant sous Linux.

Les principaux programmes nécessaires au calcul auto-cohérent, (voir la figure I.3), sont:

NN : c'est un programme qui calcul la distance entre les plus proches voisins, et aide à déterminer le rayon de la sphère MT.

SGroup: détermine les points de symétrie et le groupe d'espace de la structure étudiée.

Lstrat: génère les densités atomiques et détermine comment traiter les différentes orbitales dans le calcul de la structure de bandes.

Symmtry: génère les opérations de symétrie du groupe spatial et détermine les groupes fonctionnelles des sites atomiques.

KGen: génère un nombre de K points dans la zone de Brillouin.

Dstrat: génère la densité de départ pour le cycle Self-consistent (SCF) par la superposition des densités atomiques. Un cycle auto cohérent est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Le cycle commence par:

LAPW0: permet de générer les différents potentiels à partir de la densité électronique.

LAPW1: calcule des bandes de valences. Les valeurs propres et les vecteurs propres sont trouvés par diagonalisation de l'hamiltonien.

LAPW2: détermine la densité de charge des électrons de valence et l'énergie du niveau de Fermi.

Lcore : calcule la densité des états de cœur et leurs densités ρ .

Mixer : mélange les densités d'entrée et de sortie (densité de départ ρ_{in} , densité de cœur ρ_{core} et la densité de valence ρ_{val}).

Le calcul auto-cohérent permet d'évaluer l'énergie totale de l'état fondamental. Et d'autres propriétés physiques à l'aide des nombreux programmes, tel que :

Optimize : détermine les paramètres structuraux du système à partir de l'énergie totale à l'équilibre.

Spaghetti : permet de calculer la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW.

Xspec : calcule les spectres d'absorption et d'émission des rayons X.

Tetra : calcule la densité d'état.

Chapitre I: Méthodes de calcul

Optic : évalue les propriétés optiques.

I.1.7.3. Structure du code Wien2k

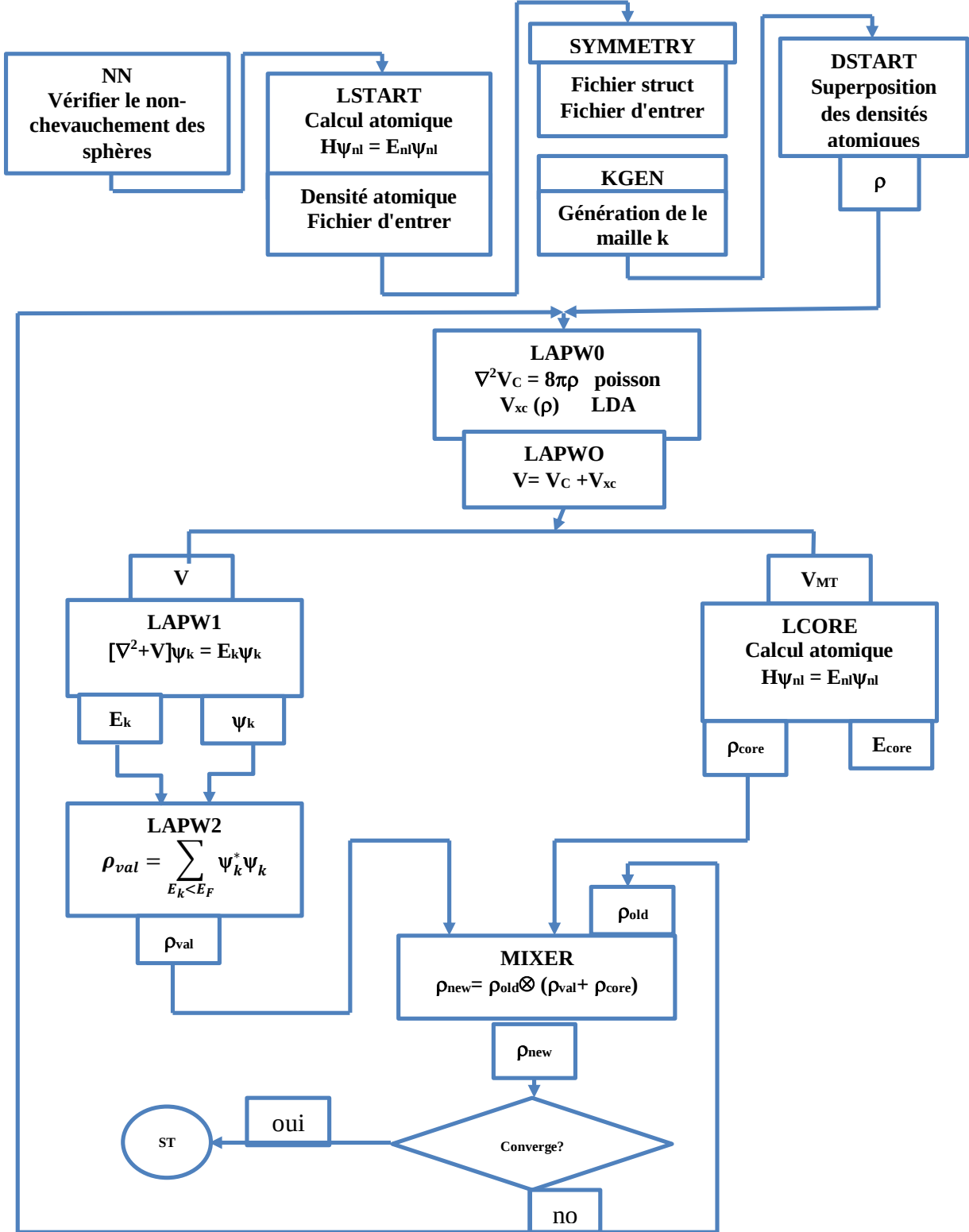


Figure I.3 : Schéma général de la procédure d'auto-cohérence du calcul de la densité

Chapitre I: Méthodes de calcul

de charge de l'état fondamental du système sous le programme Wien2K.

I.1.8. Equation semi-classique de transport de Boltzman

La matière solide est composée essentiellement d'ions et d'électrons. Les électrons se déplacent dans les solides (métal ou semi-conducteurs) par les lois de la mécanique quantique, ce déplacement d'électrons implique deux mécanismes caractéristiques aux effets opposés : la force motrice des champs externes et l'effet dissipatif de la diffusion des électrons par phonons et défauts. L'interaction entre les deux mécanismes est décrite par l'équation de transport de Boltzmann.

L'évolution temporelle de la probabilité de trouver une particule d'impulsion p et de position r est décrite par l'équation de transport de Boltzmann. Supposant que la particule se déplace avec une trajectoire bidimensionnelle $T [x(t) ; p_x(t)]$. En absence de diffusion, les particules ne subissent pas de chocs, et leur nombre dans l'élément de volume $d\Omega$ se conserve, et on dit qu'ils sont à l'équilibre thermodynamique. La probabilité de trouver une particule au temps t , à une position r , avec une impulsion p est défini par la fonction de distribution de Fermi-Dirac $f(x ; p_x ; t)$, cette probabilité reste constante avec le temps:

$$f_0(k) = \left\{ 1 + \exp\left(\frac{\varepsilon(k) - \mu}{K_B T}\right) \right\}^{-1} \quad \text{I. 48}$$

Si on suit l'état occupé sur la trajectoire caractéristique de la particule, cet état reste occupé dans le temps. Donc on obtient le même résultat pour un état inoccupé, où f reste nul avec le temps, et on écrit l'équation de transport suivante:

$$\frac{df}{dt} = 0 \quad \text{I. 49}$$

En d'autres termes, la probabilité de trouver une particule dans un état avec la position $r + \Delta r$ et avec l'impulsion $p + \Delta p$ au temps $t + \Delta t$ est égale à la probabilité de trouver la même particule dans l'état $f(r ; p ; t)$:

$$f(r + \Delta r, p + \Delta p, t + \Delta t) = f(r, p, t) \quad \text{I.50}$$

Les équations I.49 et I.50 négligent la possibilité de diffusion. Si les particules interagissent et les événements de diffusion se produisent, nous pouvons écrire en six dimensions (trois spatiales et trois de mouvement):

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{coll} \quad \text{I. 51}$$

Chapitre I: Méthodes de calcul

Où le terme à droite est le changement de fonction de distribution dû aux collisions.

Avec l'utilisation d'équations semi-classiques:

$$\begin{aligned}\frac{\partial r}{\partial t} &= V \\ \frac{\partial p}{\partial t} &= F\end{aligned}\quad \text{I.52}$$

Nous pouvons obtenir:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial f}{\partial r} \cdot V - \frac{\partial f}{\partial p} \cdot F + \frac{\partial f}{\partial t}\bigg|_{coll} \quad \text{I.53}$$

Selon l'équation I.53, il y a trois contributions principales à la modification de la fonction de distribution du transport avec le temps. Le premier terme du côté droit fait référence aux électrons qui quittent cette région spécifique dans l'espace avec une vitesse caractéristique égale à v . Si la fonction de distribution varie dans l'espace, le nombre de particules entrant dans la région dans l'espace sera différent de celui des particules quittant cette région. Le deuxième terme vient du fait que les particules se déplacent dans différents états d'impulsion. Comme pour le premier terme, si la fonction de distribution varie avec le moment cinétique, le nombre de particules transférées dans cette région spécifique de moment cinétique sera différent de celui des particules quittant cette région. Enfin, le dernier terme inclut la probabilité que les électrons se dispersent plus rapidement qu'ils ne se dispersent à l'intérieur.

Le terme de collision rend l'équation de transport de Boltzmann difficile à résoudre, et sans elle, la solution n'est pas physique. Néanmoins, il est possible d'obtenir la solution numérique grâce à la simulation de Monte-Carlo. Cette méthode permet de traiter le terme de collision de manière très détaillée. D'autre part, pour obtenir une solution analytique du BTE, il est nécessaire de simplifier considérablement le terme de collision [44].

I.1.8.1 Approximation du Temps de Relaxation (RTA)

Si la fonction de distribution est à l'équilibre, il n'y a pas d'événements de diffusion et f est inchangé avec le temps. Maintenant, si la fonction de distribution pour un seul état/électron est hors équilibre, on s'attend à ce que f décroisse de manière exponentielle jusqu'à son état d'équilibre.

$$\frac{\partial f}{\partial t}\bigg|_{coll} = -\frac{f - f_0}{\tau} \quad \text{I.54}$$

Où τ est le temps de relaxation des électrons.

Chapitre I: Méthodes de calcul

Même si la RTA est en très bon accord avec de nombreuses données expérimentales, il s'agit encore d'une approximation. À proprement parler, l'approximation du temps de relaxation n'est justifiée que lorsque la diffusion est homogène. Si la fonction de distribution est inhomogène (densité d'électrons différente en différents points), la fonction de distribution à l'équilibre doit être écrite en termes de densité locale, sinon on introduira des événements de diffusion plutôt que de transférer instantanément des électrons d'une position à une autre. Néanmoins, la RTA conduit à une bonne description de nombreuses propriétés du transport.

Par la combinaison des équations I.53 et I.54, on obtient l'équation de transport de Boltzmann avec le terme de collision dans l'approximation du temps de relaxation:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial f}{\partial r} \cdot V - \frac{\partial f}{\partial p} \cdot F - \frac{f - f_0}{\tau} \quad \text{I.55}$$

Maintenant, si nous prenons l'équation I.55 et que nous supposons une uniformité spatiale $\partial f / \partial r = 0$ et en l'absence de champs ($F = 0$) cette équation devient:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\delta f}{\tau} \quad \text{I.56}$$

Avec $\delta f = f - f_0$. La solution de l'équation (I.56):

$$\delta f = \delta f(0) e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{I.57}$$

Cette équation signifie que, si le système est hors équilibre, il se décomposera de manière exponentielle jusqu'à l'équilibre avec une seule caractéristique temporelle τ . C'est une hypothèse très raisonnable et, comme nous l'avons mentionné, elle fonctionne pour de nombreux systèmes. L'équation I.55 peut être réécrite en termes de f_0 et $(f - f_0)$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_0}{\partial t} + \frac{\partial(f - f_0)}{\partial t} + \frac{\partial f_0}{\partial r} + \frac{\partial f_0}{\partial t} \cdot V + \frac{\partial(f - f_0)}{\partial r} \cdot V + \frac{\partial f_0}{\partial p} \cdot F + \frac{\partial(f - f_0)}{\partial p} \cdot F \\ = \frac{f - f_0}{\tau} \end{aligned} \quad \text{I.58}$$

Pour linéariser cette équation, d'autres approximations sont nécessaires:

1. $|f - f_0| \ll f_0$.
2. le gradient de $f - f_0$ est beaucoup plus petit que le gradient de f_0 .
3. les changements dans les champs externes se produisent beaucoup plus lentement

Chapitre I: Méthodes de calcul

que τ . Compte tenu de ces considérations, de nombreux termes des équations I.57, I.58 disparaissent et l'équation de transport de Boltzmann linéarisée est:

$$f = f_0 + \tau \left(V \cdot \frac{\partial f_0}{\partial r} + \frac{\partial f_0}{\partial p} \cdot F \right) \quad \text{I.59}$$

La théorie de Boltzmann est un outil puissant pour obtenir les coefficients de transport de matériaux réels. Avant d'entrer dans le détail il faut tout d'abord définir quelques propriétés macroscopiques pour un solide isotrope, la relation entre le courant électrique J , le champ électrique E et un gradient de température ΔT est donnée par:

$$J = \sigma E + \zeta \Delta T \quad \text{I.60}$$

Où σ est la conductivité électrique et $\zeta = S\sigma$ où S est le coefficient de Seebeck. Ici, S est défini comme la différence de tension produite par un gradient de température donné lorsque le courant électrique est nul (le détail sur le coefficient de Seebeck est donné dans le chapitre II). Pour le modèle microscopique de transport, en général, le courant électrique des porteurs est défini par:

$$J = e \sum_k f_k V_k \quad \text{I.61}$$

Où e est la charge des porteurs (électrons ou trous) et f_k est la population associée à l'état quantique k ($p = \hbar k$). V_k est la vitesse du groupe et est donnée par:

$$V_k = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon}{\partial k} \quad \text{I.62}$$

La population des k états est donnée par la solution du BTE. L'évolution de la population dépend de la diffusion, du champ électrique (E) et magnétique (B), ou de la diffusion:

$$\frac{\partial f_k}{\partial t} = -V_k \cdot \frac{\partial f_k}{\partial r} - \frac{e}{\hbar} \left(E + \frac{1}{c} V_k \times B \right) \cdot \frac{\partial f_k}{\partial K} + \frac{\partial f}{\partial t} \Big|_{coll} \quad \text{I.63}$$

I.1.8.2 Le code BoltzTraP

Le code BoltzTraP [44] permet de calculer des coefficients de transport semi-classiques en utilisant des expansions de Fourier pour résoudre les équations de Boltzmann.

En l'absence de champs, la solution stationnaire de l'équation de Boltzmann est la fonction de distribution de Fermi $f_0(\epsilon_k)$. Le fait que la population en k et $(-k)$ soit la même rend ($J = 0$).

Chapitre I: Méthodes de calcul

En l'absence de champ magnétique et de gradients de température, il est possible de linéariser l'équation (I.62, I.63) dans l'approximation du temps de relaxation (équation I.59), on obtient la solution suivante pour la population:

$$f_k = f_0(\epsilon_k) + e \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \tau_k \cdot V_k \cdot E \quad \text{I.64}$$

Maintenant que nous avons obtenu la population des états grâce au BTE au sein du RTA, nous substituons l'équation I.64 dans I.61 pour obtenir:

$$J = e \sum_k f_k V_k = e f_0(E_k) \sum_k V_k + e^2 \sum_k \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \tau_k \cdot V_k \cdot E \quad \text{I.65}$$

À partir de l'équation (I.60), il est facile de voir qu'en l'absence d'un gradient de température, le courant électrique macroscopique est $J = \sigma E$, donc:

$$\sigma = e^2 \sum_k \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \tau_k \cdot V_k = \sum_k \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \epsilon} \right) \sigma(k) \quad \text{I.66}$$

Où $\sigma(k) = e^2 \cdot \tau_k \cdot V_k$. De la même manière que pour la densité des états, la dépendance énergétique du tenseur de conductivité peut être obtenue par:

$$E(\epsilon) = \frac{1}{N} \sum_k \sigma(k) \left(\frac{\delta(\epsilon - \epsilon_k)}{d\epsilon} \right) \quad \text{I.67}$$

On peut ainsi obtenir les tenseurs de transport qui dépendent du potentiel chimique(μ) et de la température (T):

$$\sigma(T; \mu) = \frac{1}{\Omega} \int E(\epsilon) \left[-\frac{\partial f_\mu(T; \mu)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon \quad \text{I.68}$$

$$\sigma(T; \mu) = \frac{1}{\Omega e T \sigma(T;)} \int E(\epsilon) (\epsilon - \mu) \left[-\frac{\partial f_\mu(T; \mu)}{\partial \epsilon} \right] d\epsilon \quad \text{I.69}$$

Où la conductivité électrique dépend toujours du temps de relaxation τ , mais pas du coefficient Seebeck. τ est considéré comme constant (ne dépend plus de k) et peut être retirée de l'intégrale de l'équation (I.69). C'est ce qu'on appelle l'approximation du temps de relaxation constant (CRTA). Ici, les bandes sont nécessaires pour effectuer les calculs, mais le code BoltzTrap néglige l'effet de la température dans ces bandes.

Chapitre I: Méthodes de calcul

I.1.9. 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 consistance car le potentiel effectif dépend de la densité électronique. 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).

Chapitre I: Méthodes de calcul

I.1.10. Références bibliographiques du Chapitre I

- [1] E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei 6, 602 (1927).
- [2] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [3] E. Schrödinger, Phys. Rev. 28, 1049 (1926).
- [4] V. Sahni, Quantal Density Functional Theory, Springer Verlag-Berlin Heidelberg 2016.
- [5] B. PRADINES, “Structure électronique et propriétés magnétiques statiques et dynamiques d’alliages d’Heusler partiellement désordonnées et d’hétérostructures tout-Heusler,” Toulouse 3 Paul Sabatier, 2017.
- [6] D. R. Hartree, “The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part iii. term values and intensities in series in optical spectra,” in Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1928, vol. 24, no. 3, pp. 426–437.
- [7] J. C. Slater and J. C. Phillips, “Quantum theory of molecules and solids Vol. 4: the self- consistent field for molecules and solids,” Phys. Today, vol. 27, no. 12, p. 49, 1974.
- [8] J. C. Slater, “Note on Hartree’s method,” Phys. Rev., vol. 35, no. 2, p. 210, 1930.
- [9] M. Dewar, “Molecular orbital theory of organic chemistry 0060 ”, Accessed: Nov. 20, 2020: <http://agris.fao.org/agrissearch/search.do?recordID=US201300594594>.
- [10] V. Fock, “Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems,” Zeitschrift für Phys., vol. 61, no. 1–2, pp. 126–148, 1930.
- [11] J. N. Harvey, “DFT computation of relative spin-state energetics of transition metal compounds,” in Principles and applications of density functional theory in inorganic chemistry I, Springer, 2004, pp. 151–184.
- [12] N. Troullier and J. L. Martins, “Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations,” Phys. Rev. B, vol. 43, no. 3, p. 1993, 1991.
- [13] P. Hohenberg and W. Kohn, “Phys Rev 136: B864, 1964.
- [14] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and

Chapitre I: Méthodes de calcul

correlation effects,” Phys. Rev., vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.

[15] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, “Ab-initio iterative minimization techniques,” Rev. Mod. Phys, vol. 64, pp. 1045–1097, 1992.

[16] P. A. M. Dirac, “Note on exchange phenomena in the Thomas atom,” in Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 1930, vol. 26, no. 3, pp. 376–385.

[17] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “Ground state of the electron gas by a stochastic method,” Phys. Rev. Lett., vol. 45, no. 7, pp. 566–569, 1980, doi: 10.1103/PhysRevLett.45.566.

[18] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, “Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis,” Can. J. Phys., vol. 58, no. 8, pp. 1200–1211, 1980.

[19] J. P. Perdew and A. Zunger, “Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems,” Phys. Rev. B, vol. 23, no. 10, p. 5048, 1981.

[20] J. P. Perdew et al., “Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation,” Phys. Rev. B, vol. 46, no. 11, p. 6671, 1992.

[21] S. Mamoun, “Thèse de Doctorat,” LORRAINE, 2013.

[22] J. P. Perdew, “Accurate density functional for the energy: Real-space cutoff of the gradient expansion for the exchange hole,” Phys. Rev. Lett., vol. 55, no. 16, p. 1665, 1985.

[23] J. P. Perdew, “Generalized gradient approximations for exchange and correlation: A look backward and forward,” Phys. B Condens. Matter, vol. 172, no. 1–2, pp. 1-6, 1991.

[24] J. P. Perdew et al., “Erratum: Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation,” Phys. Rev. B, vol. 48, no. 7, p. 4978, 1993.

[25] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple,” Phys. Rev. Lett., vol. 77, no. 18, pp. 3865-3868, Oct.

Chapitre I: Méthodes de calcul

1996, doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865.

[26] J. P. Perdew, “Phys. Rev. Lett. 1996, 77, 3865-3868; erratum JP Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof,” Phys. Rev. Lett, vol. 78, p. 6, 1997.

[27] A. D. Becke and E. R. Johnson, “A simple effective potential for exchange,” J. Chem. Phys., vol. 124, no. 22, 2006, doi: 10.1063/1.2213970.

[28] F. Tran, P. Blaha, and K. Schwarz, “Band gap calculations with Becke-Johnson exchange potential,” J. Phys. Condens. Matter, vol. 19, no. 19, 2007.

[29] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, and others, “Wien2K,” An Augment. Pl. wave+ local orbitals Progr. Calc. Cryst. Prop., 2001.

[30] F. Tran and P. Blaha, “Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential,” Phys. Rev. Lett., vol. 102, no. 22, p. 226401, 2009.

[31] J. Heyd, J. E. Peralta, G. E. Scuseria, and R. L. Martin, “Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional,” J. Chem. Phys., vol. 123, no. 17, 2005.

[32] J. Paier, M. Marsman, K. Hummer, G. Kresse, I. C. Gerber, and J. G. Angyán, “Screened hybrid density functionals applied to solids,” J. Chem. Phys., vol. 124, no. 15, 2006.

[33] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, “Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential,” Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys., vol. 83, no. 19, pp. 1- 10, 2011.

[34] F. Bechstedt, F. Fuchs, and G. Kresse, “Ab-initio theory of semiconductor band structures: New developments and progress,” Phys. Status Solidi Basic Res., vol. 246, no. 8, pp. 1877- 1892, 2009.

[36] J. C. Slater, “Energy Band Calculations by the Augmented Plane Wave Method "The research reported in this paper has been assisted by the National Science Foundation and the Office of Naval Research, as well as by the Army, Navy, and Air Force.,” vol. 1, P.-O. Löwdin, Ed. Academic Press, 1964, pp. 35-58.

[37] D. D. Koelling and G. O. Arbman, “Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper,” J. Phys. F Met. Phys., vol. 5, no. 11, p. 2041, 1975.

Chapitre I: Méthodes de calcul

- [38] O. K. Andersen, “Linear methods in band theory,” Phys. Rev. B, vol. 12, no. 8, p. 3060, 1975.
- [39] L. Pardini, V. Bellini, F. Manghi, and C. Ambrosch-Draxl, “First-principles calculation of X-ray dichroic spectra within the full-potential linearized augmented plane-wave method: An implementation into the Wien2k code,” Comput. Phys. Commun., vol. 183, no. 3, pp. 628-636, 2012.
- [40] D. J. Singh and L. Nordstrom, Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method, Second. 2006.
- [41] E. Sjöstedt, L. Nordström, and D. J. Singh, “An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method,” Solid State Commun., vol. 114, no. 1, p. 15-20, 2000.
- [42] P. Blaha, Wien2K, vol. 1. 2019.
- [43] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, “Frustrated H-induced instability of Mo (110),” Phys. Rev. Lett., vol. 74, no. 8, p. 1387, 1995.
- [44] Walter A Harrison. Solid State Theory. Dover, New York, 1980.

ChapitreII

Généralités sur le matériau SrSiO_3 et thermoélectriques

Chapitre II: Généralités sur le matériau SrSiO_3 et thermoélectriques

II.1. Structure Pérovskite

II.1.1. Généralités

La famille des pérovskites est l'une des familles caractéristiques des solides cristallins inorganiques ayant diverses propriétés physiques. Les pérovskites tirent leur nom du minéral naturel CaTiO_3 (titanate de calcium) Figure.II.1, décrit pour la première fois en 1839 par le géologue Gustav Rose, ce minéral est nommé pérovskite en l'honneur d'un grand minéralogiste Russe " Lev Aleksevich Von Pervski " [1]. Le nom de pérovskite a ensuite été étendu à l'ensemble des oxydes de formule générale ABO_3 . Ce sont des composés ternaires, présentés sous la forme générale ABO_3 , connus par leur propriété intéressante et leur multiple application dans le domaine des semi-conducteurs.



Figure. II.1: La pérovskite Titanate de Calcium (CaTiO_3)

L'appellation pérovskite a été étendue par la suite aux composés cristallins de formule ABX_3 ou A et B sont des cations et X est un anion. Une famille importante de pérovskite est celle constituée par les oxydes ternaires de formule ABO_3 .

La structure pérovskite ABO_3 est constituée d'un enchainement tridimensionnel d'octaèdres BO_6 connectés par les sommets tandis que le cation que location A est entouré de 12 atomes d'oxygéné. De par les différentes combinaisons chimiques possibles, les matériaux pérovskites présentent une variété de propriétés physico-

Chapitre II: Généralités sur le matériau SrSiO_3 et thermoélectriques

chimiques, favorisant ainsi leur utilité dans de nombreuses applications technologiques.

Elle est souvent cubique. Degroup spatial $Pm-3m$ (groupe spatial n° 221 dans les tables graphiques internationales). Elle est peut-être de symétrie plus basse: cristallo quadratique ou orthorhombique (LaBO_3 avec $B = \text{Cr}$ ou Ti . Par exemple). Voire même rhomboédrique (LaBO_3 avec $B = \text{Mn}$, Ni , Co ou Cu . Par exemple). De façon plus générale. La symétrie est imposée.

II.1.2. Description de la structure

Les pérovskites forment une large famille de matériaux cristallins dont le nom dérive d'un minéral naturel : le titanate de calcium (CaTiO_3). Ce minéral fut décrit pour la première fois en 1830 par le géologue Gustav Rose qui l'a nommé en l'honneur d'un grand minéralogiste russe, le comte Lev Aleksevich von Perovski. La phase pérovskite est l'une des phases ternaires.

Par extension, on désigne sous la dénomination générique de pérovskite un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 . La maille prototype contient une seule molécule ABO_3 avec:

$\Rightarrow$ A, un cation de grand rayon ionique (ex : Ca , Pb , Rb , Sr , Na , K ,...) avec douze anions d'oxygène comme proches voisins (coordination égal à 12).

$\Rightarrow$ B, un cation de rayon ionique plus faible (ex: Ti , Sn , W , Zr , Nb , Ta , K), de valence plus grande entourée par six anions d'oxygène comme proches voisins (coordination 6).

$\Rightarrow$ O est l'ion d'oxygène, possédant dans cette structure six proches voisins (4 cations du type A et 2 du type B).

La structure perovskite idéale présente une maille cubique simple dans le groupe de symétrie $Pm3m$ ou:

De formule général ABO_3 et de géométrie cubique comme la montre:

$\Rightarrow$ A, un cation de grand rayon déposé aux sommets de la maille (0,0,0).

$\Rightarrow$ B, un cation de rayon plus faible, déposé au centre la maille $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

$\Rightarrow$ O, un anion au centre de chaque face du cube $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

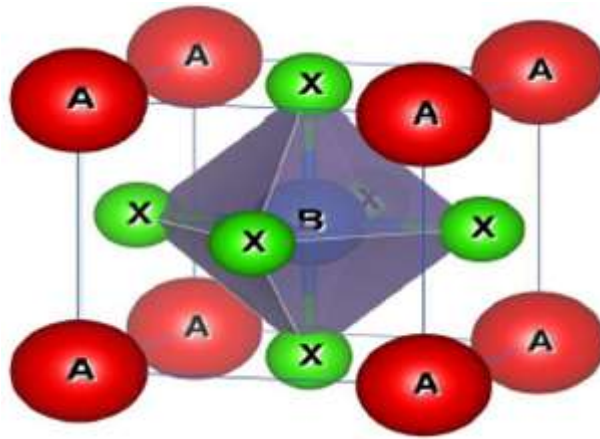


Figure.II.2 : structure cristalline pérovskite ABO_3

II.1.3. Distorsions de la structure pérovskite idéale

La structure idéale est rarement rencontrée. Le plus souvent, on trouve des formes distordues, dans lesquelles la symétrie est abaissée par la rotation des octaèdres BO_6 phases de type pérovskite idéale de symétrie $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ sont non polaires. Les phases polaire appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse. En effet, leurs mailles présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique ou même rhomboédrique, dues à une très faible déformation correspondent à un tassement octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin [3].

Pour préserver un degré maximum de symétrie, l'un des axes de symétrie de l'octaèdre:

- les 3 axes d'ordre 4 (A_4) dans la phase quadratique 3.
- les 4 axes d'ordre 3 (A_3) dans la phase rhomboédrique.
- les 6 axes d'ordre 2 (A_2) dans la phase orthorhombique.

En effet, le déplacement des cations métallique influent fortement la longueur des liaisons cation-anion (B-O) ainsi les propriétés diélectriques des phases pérovskite [4].

Aussi l'inclinaison des octaèdres BO_6 rayon de cation A est faible. Figure II.3:

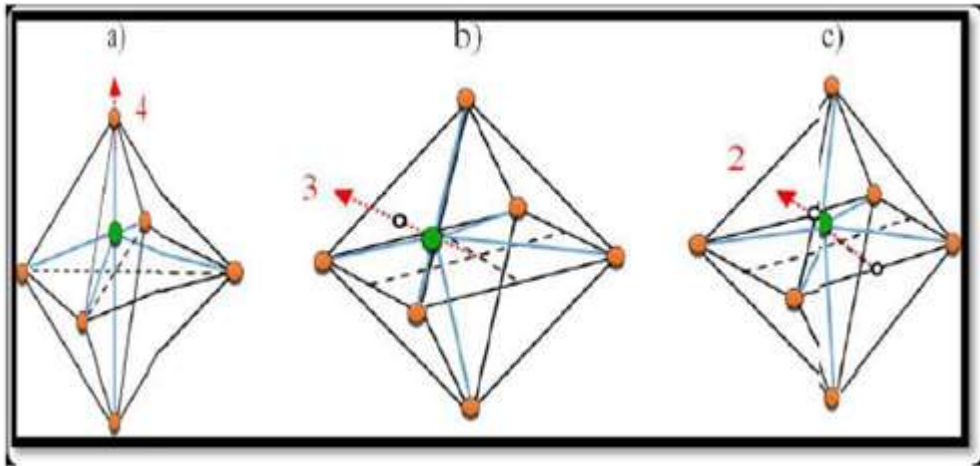


Figure II.3: Déplacement des cations B : a) un axe de tétrade $\pi/2$, b) un axe de triade $2/3$, c) un axe dyade.

II.1.4. Type de structure Pérovskites

Suivant l'occupation des sites A et B, on peut définir deux types de pérovskites :

⇒ **Les pérovskites simples** : ce sont les pérovskites pour lesquels le site A et le site B sont occupés par un seul type d'atome, on peut citer par exemple les composés : CaTiO_3 , SrSiO_3 , BaTiO_3 , NaTaO_3 , PbTiO_3

⇒ **Les pérovskites complexes** : ce sont des pérovskites dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes, la distribution des atomes pouvant être aléatoire ou ordonnée, citons par exemple les composés utilisés dans la fabrication des condensateurs: $\text{PbMg}_{0.33}\text{Nb}_{0.66}\text{O}_3$, $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$, $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ [5].

II.1.5. Critères de stabilité d'une structure perovskites

Le choix des atomes positionnés sur les sites des cations A et B dans la structure cristalline des pérovskites est primordial et essentiel dans la stabilité de ces composés, particulièrement la relation liant les longueurs des rayons ioniques des cations A, B et de l'anion O par l'ionicité des liaisons ainsi que de la différence d'électronégativité entre les cations et les anions jouant un rôle décisif dans la détermination des propriétés de ces matériaux.

II.1.5.1. Facteur de Goldschmidt: (Influence de la taille des cations A et B)

La relation entre les longueurs des sous-réseaux A-O et B-O joue un rôle très important dans la détermination des propriétés de ces matériaux. Dans la structure idéale, où les atomes se touchent les uns les autres, la distance B-O est égale à $a/2$ (a est le paramètre de la maille cubique), tandis que la distance A-O est

Chapitre II: Généralités sur le matériau SrSiO_3 et thermoélectriques

égale $a = \frac{a}{\sqrt{2}}$ Cette relation est souvent caractérisée par l'égalité suivant:

$$R_A + R_O = \sqrt{2}(R_B + R_O) \quad (\text{II.1})$$

La structure cubique est conservée pour des atomes ayant des valeurs de rayons ioniques qui ne respectent pas exactement cette égalité. En 1926 Goldschmidt a proposé un rapport dit facteur de tolérance (t) [6], qui est défini comme une mesure de la déviation par rapport à la structure cubique idéale des pérovskites tel que:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (\text{II.2})$$

Avec r_A , r_B et r_O qui sont respectivement les rayons ioniques des cations A, B et O^- . Cela s'applique à température ambiante et aux rayons ioniques empiriques [7]. Les rayons ioniques utilisés dans le calcul de la valeur de « t », sont déterminés empiriquement et donnés dans les tables de Shanon et Prewitt [6]. Selon la valeur de t, on observe des modifications structurales par rapport à la structure prototype cubique. La structure cubique des pérovskites est respectée pour des valeurs de « t » au voisinage de 1. Cette structure se déforme quand la valeur de ce facteur s'éloigne de 1. Le matériau sera stable dans la structure pérovskite, tant que cette valeur est comprise dans l'intervalle tel que: $0.75 < t < 1.06$ [8]. Le tableau II.1, illustre les différentes structures possibles du cristal, selon la valeur du facteur de tolérance de Goldschmidt. Tableau (II.1): Evolution de la structure cristalline par rapport la valeur du facteur de tolérance t.

$t < 0.75$	$0.75 < t < 1.06$ Pérovskite			$t > 1.06$
Ilménite	$0.75 < t < 0.90$ Distorsion orthorhombique	$0.90 < t < 0.95$ Distorsion rhomboédrique	$0.95 < t < 1.06$ cubique	Hexagonal

Tableau II.1: Evolution de la structure cristalline par rapport la valeur du facteur de tolérance t

II.1.5.2. Iconicité des liaisons

On peut tester la stabilité thermique de la structure pérovskite ABO_3 à l'aide de l'iconicité de la liaison anion-cation ou le caractère ionique moyen de la structure

Chapitre II: Généralités sur le matériau SrSiO₃ et thermoélectriques

et qui est décrit par l'équation II.3, se basant sur la différence d'électronégativités sur de Pauling [8], selon cette échelle, plus la valeur de $\bar{\chi}$ est grand, plus le composé est stable thermiquement:

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{A-B}}{2} \quad (\text{II.3})$$

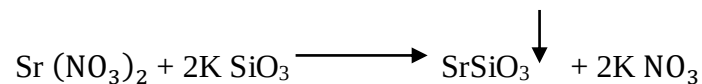
Où χ_{A-O} et χ_{B-O} sont les différences d'électronégativité entre les cations A et B et O associés.

II.1.6. Synthèse de la pérovskite SrSiO₃

Sr (NO₃)₂ et K₂Si O₃ ont été utilisés comme matière première. Tout d'abord, selon n (Sr (NO₃)₂): n (K₂SiO₃) = 1: 1 (rapport de masse molaire), orthorhombique pesant une quantité modérée de Sr (NO₃)₂ et K₂Si O₃, broyer Sr (NO₃)₂ et K₂Si O₃ à une granulométrie inférieure à 100 µm dans le creuset en onyx, dissoudre Sr (NO₃)₂ et K₂Si O₃ dans 50 ml d'eau déionisée complétée avec la solution initiale, la concentration en ions a été contrôlée à partir de 0,1 à 0,5 mol/L, deuxièmement, la solution de Sr (NO₃)₂ a été lentement versée dans la solution de K₂Si O₃, par l'agitation mécanique le fait constamment produit entièrement la réaction chimique, afin de réaliser un blanc sédiment en forme de coton, enfin, à 850 °C, 1000 °C et 1150 °C une forme de coton blanc le sédiment a été calciné, le temps de conservation de la chaleur est de 3 h, SrSiO₃ a été fabriqué [9].

II.1.6.1. La base théorique de la formation de SrSiO₃

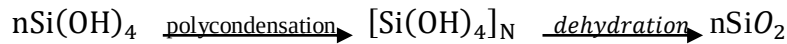
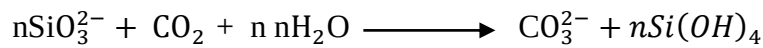
Sr (NO₃)₂ a été mélangé à de l'eau distillée, une solution contenant O₂⁻ et NO₃⁻, K₂ SiO₃ a été rejoint dans de l'eau distillée, solution contenant K⁺ et SiO₃²⁻, après que les deux solutions se soient complètement mélangées, Des sédiments blancs de SrSiO₃ se sont formés. Les mécanismes de réaction sont les suivants:



La réaction a lieu dans l'environnement acide, seulement dans l'environnement acide, il peut empêcher le CO₂ de l'influence de l'air sur l'influence des ions SiO₃²⁻, car le SiO₃²⁻ sous l'action du CO₂ finalisera la réaction d'oxydation de l'eau de conception générée sans silicium. Sous l'action du CO₂, SiO₃²⁻ va se transformer pour finaliser la conception de l'oxydation de l'eau en silicium. Les mécanismes

Chapitre II: Généralités sur le matériau SrSiO₃ et thermoélectriques

de réaction sont les suivants [8]: $[\text{Si}(\text{OH})_4]_N$



II.1.6.2. Conclusion

- La poudre de SrSiO₃ a été synthétisée avec succès par la méthode de dépôt chimique. Recherche montre qu'en milieu acide, K₂SiO₃ et Sr(NO₃)₂ comme matières premières, le rapport molaire de $n(\text{K}_2\text{SiO}_3) : n(\text{Sr}(\text{NO}_3)_2) = 1:1$, en peu de temps des sédiments blancs SrSiO₃ peuvent être préparés. Et le blanc les sédiments existent une bonne dispersion. K₂SiO₃ et Sr(NO₃)₂ comme matière première, par frittage sous 850 °C, 1000 °C et 1150 °C, une grande pureté de poudre de SrSiO₃ peut être fabriquée Figure II.4 . SrSiO₃ est passé de l'amorphe à cristallin, une partie de SrSiO₃ se transforme en un seul corps trapézoïdal. Et le high traditionnel la température solide doit plutôt être comparée à la méthode, la méthode de dépôt chimique réduit la température de calcination, améliorer la pureté de la poudre, et en même temps peut être réduit finir avec Taille des particules de poudre de SrSiO₃. Comparé à la méthode réaction solide à haute température, chimique la méthode de dépôt a réduit la température de frittage, amélioré la pureté de la poudre, en même temps, la taille des particules de poudre de SrSiO₃ est plus petite [9].

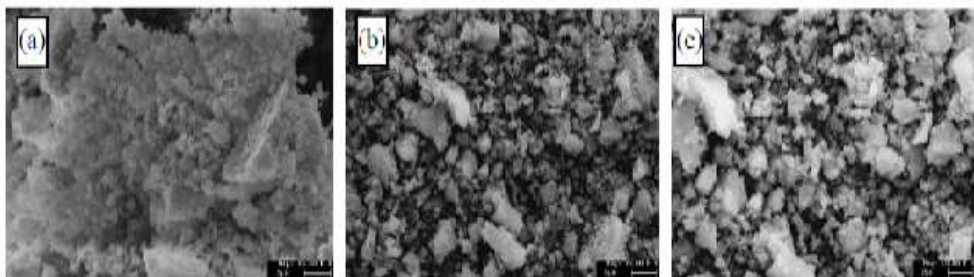


Figure II.4: Photographie au microscope électronique à balayage (MEB) de SrSiO₃ (a), 850°C; (b), 1000°C; (c), 1150°C [8].

II.1.7. La Thermoélectricité

II.1.7.1 Introduction

L'effet thermoélectrique est un phénomène physique caractéristique de certains matériaux contribuant à la conversion de l'énergie. Un matériau thermoélectrique

Chapitre II: Généralités sur le matériau SrSiO_3 et thermoélectriques

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.1.7.2 Les effets thermoélectriques

a) Effet Seebeck

En 1821 Thomas Johann Seebeck a constaté que l'aiguille d'une boussole placée à proximité d'un circuit fermé, composé de deux matériaux, est déviée lorsque les deux jonctions sont à des températures différentes [10]. Un courant électrique est généré et dévie donc l'aiguille de la boussole selon la loi d'Ampère (figure II.5-a). En effet, la différence de température produit une tension qui peut entraîner un courant électrique dans un circuit fermé, c'est l'effet Seebeck.

La figure II.5-b représente le montage expérimental qui permet d'observer l'effet Seebeck. Deux matériaux (a et b) sont connectés en série, une jonction est chauffée (TC) et l'autre refroidie (TF). Une différence de potentiel peut être mesurée dans le circuit aux extrémités libres de (b) (ayant la même température). La tension ΔV produite est proportionnelle au gradient de température par le coefficient de Seebeck S (également appelé puissance thermique) [11], est exprimée par:

$$\Delta V = S_{ab}(T_c - T_F) \quad (\text{II. 4})$$

S_{ab} étant égal à la différence entre les coefficients de Seebeck des deux matériaux S_a et S_b , ΔV est directionnelle et dépend des propriétés intrinsèques des deux matériaux constitutifs et de la direction du gradient de température. S est défini comme positif lorsque le courant thermoélectrique circule d'une extrémité chaude à une extrémité froide dans le conducteur (a) et négatif dans le cas contraire.

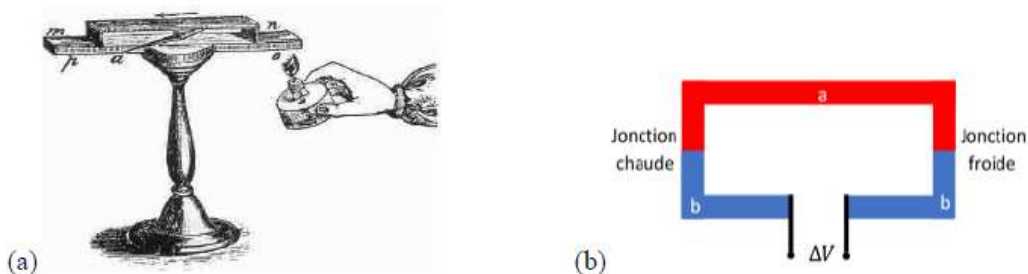


Figure II.5: a) Instrument utilisé par Seebeck pour observer la déviation de l'aiguille d'une boussole due à un courant thermoélectrique [12].

b) Schéma de principe de l'effet Seebeck .

Chapitre II: Généralités sur le matériau SrSiO_3 et thermoélectriques

b) Effet Peltier

En 1834, Jean Charles Athanase Peltier a découvert que lorsqu'un courant traverse la jonction dans un sens, la jonction est refroidie, absorbant ainsi la chaleur de l'environnement ($Q > 0$) [13]. Lorsque le sens du courant est inversé, la jonction est chauffée, libérant ainsi de la chaleur à l'environnement ($Q < 0$). Peltier a échoué à trouver une explication satisfaisante, et des incertitudes sur l'origine physique de l'effet persistent jusqu'en 1838, où le physicien russe Heinrich Friedrich Emil Lenz prouve que l'effet découvert par Peltier est un phénomène non directement lié à l'effet Joule mais consiste en la libération et l'absorption de chaleur supplémentaire par des jonctions entre des conducteurs distincts lorsqu'un courant les traverse [14]. Ce phénomène est appelé l'effet Peltier, et est quantifié par le coefficient de Peltier donnée par la relation [15]:

$$\Delta Q = \Pi_{ab} I \quad (\text{II.5})$$

Où Q est la chaleur dégagée ou absorbée par unité de temps à la jonction, et Π coefficient Peltier, et I est le courant électrique circulant à travers la jonction (figure II.6).

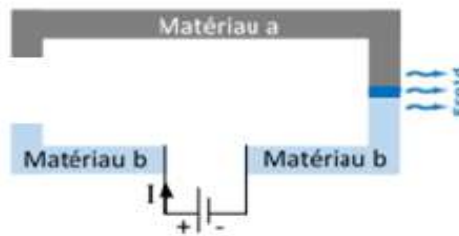


Figure II.6: Schéma de principe de l'effet Peltier.

c) Effet Thomson

En 1854, William Thomson (plus connu sous le nom de Lord Kelvin) a établi que les Deux effets sont connectés par la thermodynamique [16]. Thomson a prédit l'existence d'un troisième effet thermoélectrique, qui se manifeste par la libération ou l'absorption de chaleur lorsqu'un courant circule dans un matériau homogène soumis à un gradient de température [17]. La quantité de chaleur échangée est proportionnelle à la fois au courant électrique et au gradient de température, et que leur direction détermine si la chaleur est absorbée ou libérée.

Cet effet porte le nom d'effet Thomson et est quantifié par le coefficient de Thomson

Chapitre II: Généralités sur le matériau SrSiO_3 et thermoélectriques

[15] donné par l'équation:

$$\tau = \frac{\dot{q}}{j \cdot \nabla T} \quad (\text{II. 6})$$

Où $\dot{q}$ est la chaleur absorbée ou libérée par unité de temps et par unité de volume et τ le coefficient Thomson et j est la densité de courant (figure II.7).

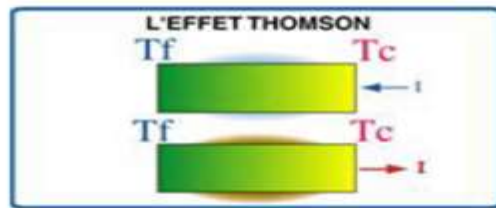


Figure II.7: Scéma de principe de l'effet Thomson.

En suivant une méthodologie qui n'est plus acceptée pour décrire la thermodynamique hors équilibre, Thomson a finalement pu dériver les coefficients de Thomson pour les matériaux symétriques par rapport au temps, sous le nom de « relation de Kelvin » [15, 18].

$$\pi = S T \quad (\text{II. 7})$$

$$\tau = T \frac{ds}{dT} \quad (\text{II. 8})$$

d) Effet Joule

La circulation d'un courant électrique à travers un matériau entraîne la création de chaleur proportionnelle au carré de l'intensité de courant. Cet effet correspond à la résistance qu'oppose le matériau au mouvement des électrons, responsables du courant électrique. Tous les matériaux à l'exception des super-conducteurs, produisent de l'effet Joule sous l'action du passage du courant Figure.II.8. La chaleur Joule s'exprime par la relation suivant:

$$Q_{\text{Joule}} = R I^2 \quad (\text{II. 9})$$

Où R la résistance électrique du matériau.

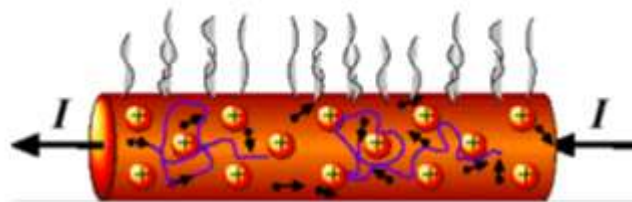


Figure II.8: Effet Joule.

ChapitreII: Généralités sur le matériau SrSiO_3 et thermoélectriques

II.1.8. Association de matériaux thermoélectriques

Les applications des effets thermoélectriques nécessitent la présence de deux matériaux différents a et b qui constitueront la jonction. Nous avons vu que les effets Seebeck et Thomson peuvent s'appliquer à un seul matériau thermoélectrique. Néanmoins, l'effet Peltier nécessite la présence de deux matériaux et plus particulièrement leur jonction.

En associant deux matériaux thermoélectriques électriquement en série et thermiquement en parallèle, l'un dopé n ($S < 0$) et l'autre dopé p ($S > 0$), on crée un couple thermoélectrique Figure.II.9 qui bénéficiera non seulement de l'effet Peltier mais également de la somme des effets Seebeck et Thomson des deux matériaux.

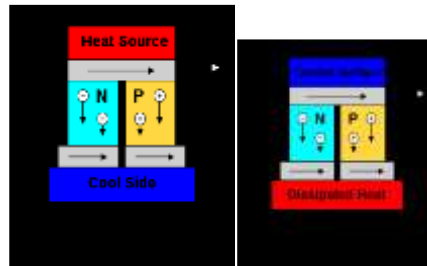


Figure II.9.: Schéma d'un couple thermoélectrique.

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

II.1.9. Les variables thermoélectriques

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

ChapitreII: Généralités sur le matériau SrSiO₃et thermoélectriques

II.1.9.1. Le potentiel chimique

A la limite d'un grand système, l'énergie libre de Helmholtz par unité de volume approche une fonction continue de la densité et de la température [19]:

$$\lim_{\substack{N, V \rightarrow \infty \\ N/V \rightarrow \infty}} \frac{1}{V} F(N, V, T) = f(n, T) \quad (\text{II. 10})$$

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

$$F(N, V, T) = V f(n, T) \quad (\text{II.11})$$

Le potentiel chimique est défini par:

$$\mu = F(N + 1, V, T) - F(N, V, T) \quad (\text{II. 12})$$

On a, pour un grand système

$$\begin{aligned} \mu &= V \left[f\left(\frac{N+1}{V}, T\right) - f\left(\frac{N}{V}, T\right) \right] \\ &= V \left[f\left(n + \frac{1}{V}, T\right) - f(n, T) \right] \lim_{V \rightarrow \infty} \left(\frac{\partial f}{\partial n} \right)_r \end{aligned} \quad (\text{II. 13})$$

La pression est donnée par $P = -(\partial f / \partial v)_r$, les équations (II.11) et (II.13) se réduisent à $P = -f + \mu n$ Puisque $F = U - TS$ où U est l'énergie interne et S l'entropie, il s'ensuit que le potentiel chimique est simplement égal à l'énergie libre de Gibbs par particule.

$$\mu = \frac{G}{N} = U - TS + PV \quad (\text{II. 14})$$

II.1.10. Les coefficients thermoélectriques

II.1.10.1. La conductivité électrique

a) Définition de la mobilité

On définit la mobilité de conduction μ_e comme le facteur de proportionnalité reliant la vitesse de dérive des électrons v_e au champ électrique appliqué $\vec{E}$ [23-24].

$$\vec{v}_e = \frac{qt}{m_e} \vec{E} = \mu_e \vec{E} \quad (\text{II. 20})$$

μ_e est la mobilité de l'électron. Q est la charge de l'électron.

τ est le temps de relaxation.

La densité de courant J_e :

$$\vec{J}_e = q n_e \vec{v}_e = \frac{q^2 n_e \tau}{m_e} \vec{E} = \sigma \vec{E} \quad (\text{II. 21})$$

Chapitre II: Généralités sur le matériau SrSiO₃ et thermoélectriques

n_e : La concentration électronique.

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

b) La conductivité thermique

Dans les semi-conducteurs non magnétiques, la conductivité thermique λ se compose principalement de deux contributions [25]:

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_r \quad (\text{II.22})$$

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

$$\kappa_e = LT\sigma \quad (\text{II.23})$$

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

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2,44 \cdot 10^{-8} \text{V}^2 \cdot \text{K}^{-2} \quad (\text{II.24})$$

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

$$\kappa_r = \frac{k_B}{2\pi^2 v} \left(\frac{k_B}{h} \right)^3 T^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{r^{-1}(e^x - 1)^2} dx \quad (\text{II.25})$$

Où $X = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$, ω la pulsation des phonons, k_B la constante de Boltzmann, h la constante de Planck.

L'expression précédente peut toutefois s'écrire plus simplement pour mettre en évidence les grandeurs essentielles permettant d'étudier ses variations. Ainsi, dans un cristal diélectrique parfait, si l'on suppose que la vitesse du son et le temps de relaxation sont indépendants de la pulsation ω , la conductivité thermique est alors

ChapitreII: Généralités sur le matériau SrSiO₃et thermoélectriques

fonction de l'évolution de la chaleur spécifique à volume constant C_v , du libre parcours moyen des phonons l , et de la vitesse du son v :

$$\lambda_r = \frac{1}{3} C_v v l \quad (\text{II. 26})$$

c) Facteur de mérite

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

$$ZT = T \cdot S^2 \frac{\sigma}{\lambda} \quad (\text{II. 27})$$

Où:

T la température absolue (K).

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

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

λ la conductivité thermique (W/m. K).

Le rendement η d'un module thermoélectrique est défini par le rapport de la puissance électrique produite W , sur le flux thermique qui traverse la face chaude Q_c . Son expression est donnée ci-dessous [26-27].

$$\eta = \frac{W}{Q_c} = \frac{\Delta T}{T_c} \times \frac{\sqrt{(1 + ZT)} - 1}{\sqrt{(1 + ZT)} + \frac{T_f}{T_c}} \quad (\text{II. 28})$$

Où T est la température moyenne du module:

$$T = \frac{T_c + T_f}{2} \quad (\text{II. 29})$$

Cette formule a été obtenue en utilisant les hypothèses suivantes:

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

On remarque que la formule (II.29) fait apparaître le facteur de mérite adimensionnel Z et que son influence est important sur le rendement. La figure II.10 représente ce rendement pour différentes valeurs du facteur Z .

Chapitre II: Généralités sur le matériau SrSiO_3 et thermoélectriques

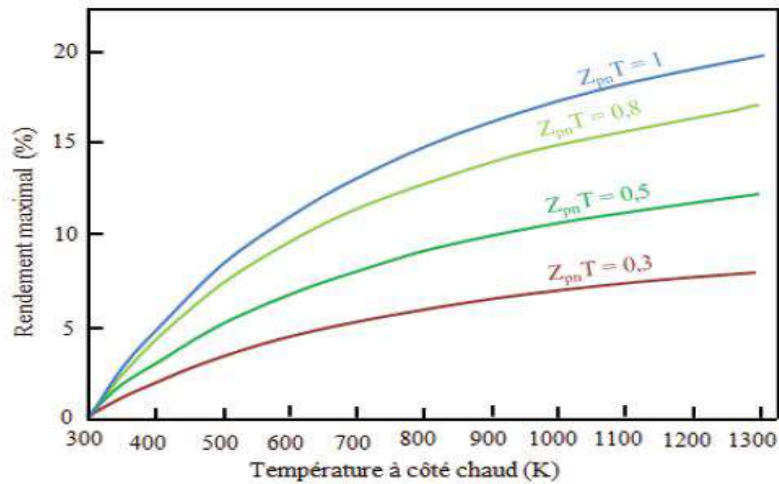


Figure II.10: Rendement thermoélectrique en fonction de la différence de température Paramétrée par le facteur de mérite $Z_{pn}T$ (La température du côté froid est considéré comme égale à (300k) [28].

II.1.11. Optimisation des matériaux thermoélectriques

Nous venons de voir que les matériaux thermoélectriques performants se devaient d'avoir un facteur ZT important donc un facteur de mérite Z élevé. Si l'on revient à son expression II.19 on peut établir les propriétés d'un bon matériau thermoélectrique. Le coefficient Seebeck doit être élevé (influence au carré), la résistivité électrique et la conductivité thermique doivent être faibles.

Malheureusement sont également les bons conducteurs électriques. La figure II.11 représente les variations de ses trois paramètres en fonction du logarithme de la concentration en porteurs de charge. Les meilleures valeurs du facteur de mérite sont observées dans la gamme de concentration de porteurs de charges $n10^{18} \text{ cm}^{-3}$ à 10^{19} cm^{-3} et que celle-ci correspond au domaine des semi-conducteurs [29-30].

Chapitre II: Généralités sur le matériau SrSiO_3 et thermoélectriques

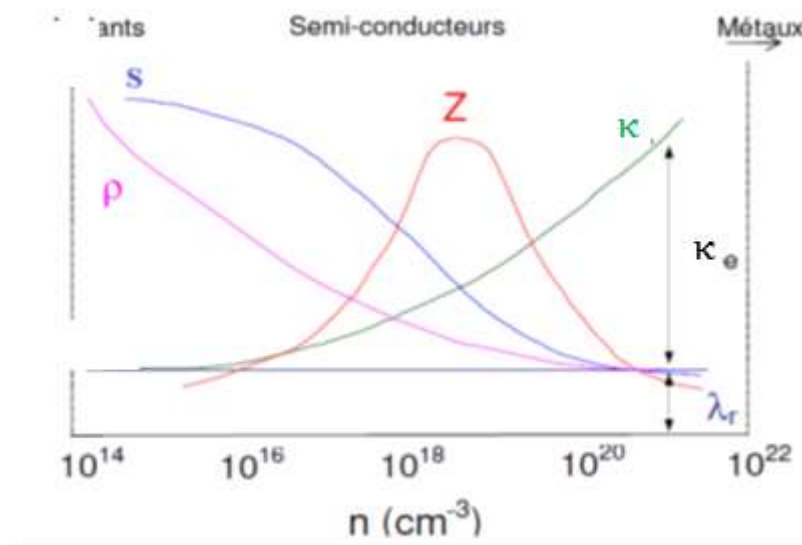


Figure II.11: Variations à 300 K du pouvoir thermoélectrique S , de la résistivité électrique ρ , des conductivités thermiques totale λ , de réseau λ_r , et électronique λ_e ainsi que du facteur de mérite Z en fonction de la concentration de porteurs n [31].

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

Tableau II. 2: Comparaison des propriétés thermoélectriques des métaux, semi-conducteurs et isolants à 300 K [32].

II.1.12. Choix des matériaux

Afin d'obtenir un facteur de mérite élevé, il faut simultanément un pouvoir Thermoélectrique important pour convertir efficacement un gradient de température en différence de potentiel (ou un flux de chaleur en électricité), une faible résistivité électrique pour limiter l'effet Joule et une faible conductivité thermique pour imposer un gradient le plus grand possible. Les facteurs qui interviennent dans l'optimisation de matériaux thermoélectriques tendent à être mutuellement antagonistes, certains critères de sélections ont été établis de

ChapitreII: Généralités sur le matériau SrSiO_3 et thermoélectriques

manière empirique au cours des années. Ainsi, en Examinant les tendances pour des classes données de matériaux.

II.1.13. Applications de SrSiO_3 et des dérivés

Le matériau SrSiO_3 est largement utilisé dans de nombreux domaines, les plus connus étant :

Le silicate de strontium (SrSiO_3) a une bonne stabilité à haute température, ce qui non seulement peut être utilisé comme additif pour favoriser le processus de frittage des matériaux composites, mais peut être utilisé comme solide lubrifiant pour améliorer les performances de frottement à haute température des matériaux composites [60-61]. Dopé avec les éléments métalliques rares du silicate de strontium peuvent également être utilisés comme un nouveau type de matériaux à rayons longs [62,63]. Lorsque le silicate de strontium a été utilisé dans la production de zinc, la pureté du silicate de zinc électrolytique peut être aussi élevé à 99,999 % [64,65]. Lorsque la coque en verre du tube image couleur a été produite, le verre fondu mélangé avec environ 1 % de SrSiO_3 rendra l'image de l'écran stable et claire [66-67]. SrSiO_3 avec une constante diélectrique élevée peut être utilisée comme matériau diélectrique de condensateur. SrSiO_3 au lieu de CaO pour en verre peut empêcher l'émission de rayons X, qui a un indice de réfraction plus élevé, un degré de dispersion et dureté plus élevée[68-69]. SrSiO_3 en tant que catalyseur pour produire du diamant synthétique, peut grandement réduire le coût de production. SrSiO_3 a été utilisé dans le caoutchouc, le revêtement, la peinture et la boue de forage pétrolier de remplissage comme agent ou déshydratant [70-71]. Il a une large perspective d'application et a la recherche importante importance.

ChapitreII: Généralités sur le matériau SrSiO₃et thermoélectriques

Références bibliographiques du Chapitre II

- [1] E. C. C. d. Souza and R. Muccillo, "Properties and applications of pérovskite proton conductors," Materials Research, vol. 13, pp. 385-394, 2010.
- [2] A. Ayadi, Thèse de doctorat, Faculté des Sciences de Sfax, (2005).
- [3] B. Bouremal, (2019), Synthèse et caractérisation structurale des oxydes mixtes de structure pérovskite SrCo_{1-x}Cu_xO₃ (x=0-0,1-0,2-0,3), Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, Biskra.
- [4] F. Bouchareb, (2017), Etude ab-initio des propriétés électroniques et magnétiques de l'hétérostructure SrMnO₃/SrVO₃, Mémoire de Master, Université Abou Beker Belkaid-Tlemcen. Tlemcen.
- [5] M. A. Hentati, "Effets des inhomogénéités locales et des contraintes extérieures sur les propriétés diélectriques et structurales des monocristaux PZN-x% PT," Ecole Centrale Paris, 2013.
- [6] M. Borowski, Perovskites: structure, properties, and uses: Nova Science Publishers Hauppauge, NY, 2010.
- [7] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography, vol. 32, pp. 751-767, 1976.
- [8] V. M. Goldschmidt and T. Barth, "Skifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I. Mat," Nat. Kl, vol. 8, 1926.
- [9] Z . Zheng-Quan, W. Yu-Ling, Y. Xiao-An, W. En-Ze,Z. Li-Zhen, Synthesis and Characterization of SrSiO₃ by chemical deposition Method, Vols, 204-208, 2012
- [10] M. Ibáñez, Z. Luo, A. Genc, L. Piveteau, S. Ortega, D. Cadavid, O. Dobrozhan, Y. Liu, M. Nachtegaal, M. Zebarjadi, High-performance thermoelectric nanocomposites from nanocrystal building blocks, Nat. Commun. 7 1–7, 2016.
- [11] T.J. Seebeck, Magnetische polarisation der metalle und erze durck temperature differenz, Abh. K, Akad. Wiss. Berlin. 265, 1823, 1895.
- [12] P. J. Snyder, History of Thermoelectrics, Northwest.Univ.(n.d.). <http://thermoelectrics.matsci.northwestern.edu/thermoelectrics/history.html> (accessed April 10, 2022).
- [13] J. C. A. Peltier, Nouvelles expériences sur la caloricité des courans électriques, 1834.

ChapitreII: Généralités sur le matériau SrSiO_3 et thermoélectriques

- [14] E. Lenz, Einige versuche im gebiete des galvanismus, Ann. Phys. 120, 342–349, 1838.
- [15] D. Beretta, N. Neophytou, J.M. Hodges, M.G. Kanatzidis, D. Narducci, M. Martin-Gonzalez, M. Beekman, B. Balke, G. Cerretti, W. Tremel, A. Zevalkink, A. I. Hofmann, C. Müller, B. Döring, M. Campoy-Quiles, M. Caironi, Thermoelectrics: From history, a window to the future, Mater. Sci. Eng. R Reports. 138, 210–255, 2019.
- [16] W.Thomson, No Title, Math. Phys. Pap. 1, 175–183, 1851.
- [17] W.Thomson, No Title, Proc. R. ,Edinburgh. 1851.
- [18] D. M. Rowe, Thermoelectrics handbook: macro to nano, CRC press, 2018.
- [19] N.Ashcroft and N.Mermin, SOLIDE STATE PHYSICS, p 759, 1976
- [20] P.KIREEV, La physique des semi-conducteurs, p 243, 2eédition, 1975.
- [21] Laurent Chaput, Calcul des propriétés de transport de matériaux thermoélectriques, these de doctorat, p 19, INPL, 2006.
- [22] Ascroft
- [23] Kittel 1998
- [24] Ashcroft and N.Mermin, SOLIDE STATE PHYSICS, p7, 1976
- [25] Sun X., Cronin S.B., Liu J., Wang K.L., Koga T., Dresselhauss M.S., Chen G., Proceeding of the 18th International Conference on Thermoelectrics, Baltimore, USA, 652 (1999).
- [26] D. M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics. CRC Press, 2006.
- [27] H. Julian Goldsmid, “Theory of thermoelectric refrigeration and generation,” in In Introduction to Thermoelectricity, Springer Berlin Heidelberg, 2010, pp. 7–21.
- [28] S. Nowak, IEA-PVPS T1-16, (2007).
- [29] Ioffe A.F. et al.,Dokl. Akad.Nauk SSSR, 106, 931 (1956).
- [30] Ioffe A.F., Infosearch Ltd, London (1957).
- [31] B. Lenoir, “Thermoélectricité: des principes aux applications,” Transport, pp. 1–19, 1990.
- [32] T. M. Tritt, Kluwer Academic / Plenum Publishers: New York, 2004.
- [33] ZENG Xiao-lei, OUYANG Jia-hu, LI Yu-feng, et al. Preparation process and mechanism of Sr_2SiO_4 powder by Sol-Gel Method. Journal Of Synthetic Crystals [J]. 2009, 38 (8 : 5-8.

ChapitreII: Généralités sur le matériau SrSiO₃et thermoélectriques

- [34] YANG Jing-hai, REN Jing, GONG Jie, et al. The Structure and Luminescence Characteristics of Europium Activated Strontium Silicate Sr(Eu,Bi) Sr(Eu,Bi) 2SiO₄[J]. Journal of JilinNormal University (Natural Science Edition).2003,(1):1-5.
- [35] A.UENO, S. HAYASHI, K. OKADA, N. OTSUKA. Preparation of SrSiO₃ powders from various strontium salts [J]. Journal of Materials Science Letters, 1990 (9):9-12.
- [36] A.S. Verevkin M.M. Mikhailov. Photostability of reflective coatings based on ZrO₂ pigments doped by strontium cations [J].The 8th Russian-Korean International Symposium on Scienceand Technology, 2004, (3):186-187
- [37] Yang Jinghai, Wang Yifeng, Liu Hongjian et al. Chinese journal of high pressure physics.1990,1 (1) : 284-290.
- [38] Zhiguang Cui, Renguang Ye, Degang Deng etal. Eu²⁺/Sm³⁺ ions co-doped white lightluminescence SrSiO₃ glass-ceramics phosphor for White LED [J].Journal of Alloys and Compounds. 2011 ,(509): 3553–3558.
- [39] Jinyong Kuang, Yingliang Liu, Jianxian Zhang. White-light-emitting long-lasting phosphorescence in Dy³⁺-doped SrSiO₃ [J].Journal of Solid State Chemistry 179 2006 () 266–269
- [67] D.D. Zaitseva, P.E. Kazinb, Yu. D. Tretyakova, et al. Synthesis and magnetic properties of glass-ceramic composites SrFe₁₂O₁₉–SrSiO₃ [J].Journal of Magnetism and Magnetic Materials.2005, 292 : 59–64
- [40] Babita Tiwari, A. Dixit, G.P. Kothiyal. Study of glasses/glass-ceramics in the SrO-ZnO-SiO₂ system as high temperature sealant for SOFC applications [J]. International Journal of hydrogen energy. 2011,36(22): 15002 – 15008.
- [41] WANG Ren-qing. Prepatation and luminescent properties of the long afterglow blue luminescence materials SrSiO₃:Eu²⁺+Dy³⁺ [J]. Journal of optoelectronics . laser .2011,22(4):562-565
- [42] WANG Zhijun, WU Junnan, LI Panlai, et al. Luminescent characteristics of Sr₅Si₂O₇Cl₄:Eu²⁺ phosphor [J]. Journal of the chinese ceramic society. 2010, 38 (3) : 431-435.
- [43] S.I.Lopation, S.M.Shugurov, V.L.Stolyarova, et al. Thermodynamic properties of Silicate Glassed and Melts: II. Sytem SrO-SiO₂[J]. Russian journal of general chemistry,2006,76(12):1878-1884.

Chapitre III

Résultats et Discussion

Chapitre III: Résultats et Discussion

III.1. Introduction

Ce chapitre traite les différents résultats numériques obtenus, concernant les propriétés structurales, électroniques, et thermoélectriques de composé SrSiO_3 dans la structure pérovskite cubique. Dans le cadre de la DFT, les méthodes de type ab initio autorisent la prédiction des différentes propriétés physiques des matériaux. Les propriétés structurales électroniques, thermoélectriques du composé SrSiO_3 dans la structure pérovskite cubique sont calculées en utilisant la théorie fonctionnelle de densité (DFT) avec la méthode d'onde plane augmentée linéarisée à potentiel complet (FP-LAPW).

Dans cette étude, nous avons utilisé l'approximation GGA. Ce travail est élaboré en quatre étapes: Nous avons commencé par optimiser les paramètres du réseau (paramètre de maille). Nous avons calculé les propriétés électroniques telles que la structure de bande et la densité d'état. Et enfin nous avons calculé les propriétés thermoélectriques.

III.2. Détail de calcul

Dans ce mémoire, les calculs sont effectués à l'aide du code de calcul de structure électronique ab-initio Wien2k [1]. 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) [2]. Pour déterminer le potentiel d'échange corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé GGA- (Generalized Gradient Approximation), implémentée par Perdew, Burke et Ernzerhof [3].

Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en deux régions: les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (dites sphères muffin-tin) de rayons R_{MT} et la région interstitielle située entre les sphères. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés d'une part en combinaison d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin-tin pour une valeur maximale, en série de Fourier dans la région interstitielle avec un rayon de coupure (cut-off) $R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{max}} = 8 \cdot R_{\text{MT}}$ (est le plus petit rayon des sphères muffin-tin et K_{max} représente le plus grand vecteur d'onde dans l'extension des ondes

Chapitre III: Résultats et Discussion

planes d'écrivant la région interstitielle).

La première étape dans ce genre de calcul consiste à préciser les valeurs des paramètres importants qui influent sur le temps et la précision du calcul:

- Les rayons Muffin-tin(R_{mt}), donnés en unités atomiques (u.a).
- Les valeurs de R_{MT}^{min} utilisées pour (Sr,Si,O) représentent un bon choix pour notre calcul (voir tableau III.1).

Le composé	L'approximation	$R_{MT} * K_{max}$	K_{points}	R_{MT} (Sr)	R_{MT} (Si)	R_{MT} (O)
SrSiO ₃	GGA	8	3000	2, 33	1,53	1,77

Tableau III.1: Les valeurs des $R_{MT} * K_{max}$, K_{points} , G_{max} , R_{MT} (Sr), R_{MT} (Si), R_{MT} (O) Pour le composé SrSiO₃.

- G_{max} est la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charges.
- Le nombre de points k considéré dans la zone irréductible de Brillouin.

L'intégration de la zone de Brillouin est réalisée avec 3000 k_{points} basés. Le processus des itérations self-consistant est répété jusqu'à une énergie de convergence inférieure ou égale à la valeur de 10^{-4} Ry.

Nous allons détailler dans ce qui suit tous les résultats des propriétés obtenues du pérovskite SrSiO₃ qui cristallise dans la structure cubique.

III.3 Les propriétés électroniques de pérovskite Sr Si O₃

Dans cette section nous décrivons comment il est possible de calculer quelques propriétés électroniques importantes. Cette importance réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et comprendre la nature de ces matériaux pour une exploitation optimale. Ces propriétés comprennent la structure de bande d'énergie, la densité d'état (DOS pour : Density Of States) et la densité de charge électroniques.

III.3.1. Les propriétés structurales du composé SrSiO₃

Au début, notre travail consistait à étudier les propriétés structurales du

Chapitre III: Résultats et Discussion

matériau SrSiO_3 dans la structure cubique $Pm-3m$ (voir figure III.1) appartenant à la famille des pérovskites, dont la formule est SrSiO_3 , avec la configuration atomique suivantes :

- Sr au centre de la maille: $(0,0,0)$.
- Si aux sommets de la maille: $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.
- O aux centres des faces : $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

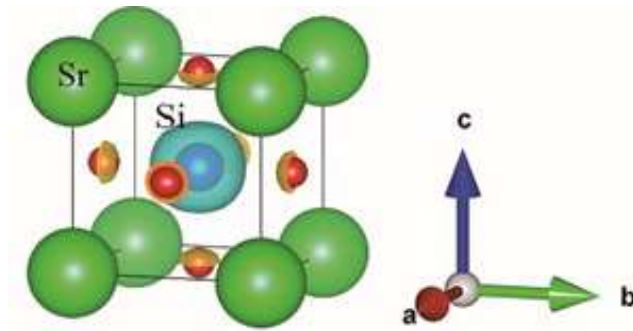


Figure III.1: La structure cristalline du composé SrSiO_3 , $Pm-3m$.

La configuration électronique du composé SrSiO_3 donnée dans le tableau suivant :

Elément	Nombre d'électrons Z	Configuration électronique
Sr	38	$[\text{Kr}]5s^2$
Si	14	$[\text{Ne}]3s^23p^2$
O	8	$[\text{He}]2s^22p^4$

Tableau III.2 :La configuration électronique de chaque élément du composé SrSiO_3 .

III.3.2. Détermination des paramètres structuraux du composé SrSiO_3

La connaissance des propriétés structurales du matériau étudié est une étape importante dans un calcul ab-initio, elle nous permet la détermination des autres propriétés physiques (électroniques, thermoélectriques...). Pour plusieurs valeurs du paramètre de maille a_0 (on prend des valeurs de a_0 voisines de la valeur expérimentale) Le paramètre de maille a_0 , le module de compressibilité B et sa dérivée B' sont déduits de la courbe obtenue à l'aide de l'équation de Murnaghan [5] qui décrit la

Chapitre III: Résultats et Discussion

variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille unitaire sous la forme suivante:

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

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B_0} \right)^{-1/B'} \quad (\text{III. 2})$$

Où E_0 , B , V_0 et B' sont respectivement: l'énergie totale par unité de cellule, le module de compressibilité, le volume à l'équilibre statique et la première dérivée de (B) par rapport à la pression.

Les constantes du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{\text{tot}}(V)$ et le module de compressibilité B est déterminé par:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III. 3})$$

La dérivée du module de compressibilité B' est déterminée par l'asymétrie de la courbe de l'énergie $E = f(V)$.

La figure III.2 illustrée ci-dessous présente la variation de l'énergie totale $E(\text{Ry})$ en fonction du volume du composé SrSiO_3 .

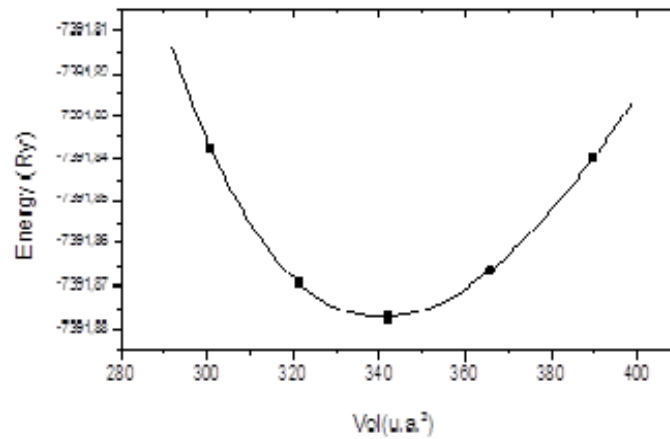


Figure III.2 : La variation de l'énergie totale $E(\text{Ry})$ en fonction du volume $(\text{a.u.})^3$ du composé SrSiO_3 .

En utilisant une interpolation de cette courbe à l'aide de l'équation de Murnaghan, nous avons déterminé les paramètres de l'état fondamental, nous remarquons que l'énergie présente un minimum correspond aux paramètres de maille optimisés à

Chapitre III: Résultats et Discussion

l'état d'équilibre (température nulle et pression nulle). Le tableau ci-dessous (Tableau III.3) regroupe les résultats obtenus pour tous les paramètres d'équilibre tels que le constant du réseau a , le module de compressibilité B et sa première dérivée B' , et l'énergie minimale $E_{\min}$ qui sont comparés avec d'autres résultats expérimentaux. La comparaison de nos résultats avec les résultats trouvés dans la littérature nous permet de vérifier la fiabilité de notre calcul.

Le composé	Les paramètres	GGA	Autres calculs	Résultats expérimentaux
SrSiO ₃	$a(\text{\AA})$	3,695417471	3.69 [6]	3.6638 [7]
	$B(\text{GPa})$	200.90	214[7] 215[7]	211[7]
	B'	4.60	3.5[7]	4[7]
	$E_{\min}(\text{Ry})$	-7391, 8773	-	-

Tableaux III.3: Les propriétés structurales du composé SrSiO₃.

À partir du tableau III.3 donné, on peut conclure que nos résultats pour le paramètre de réseau sont en bon accord avec les travaux expérimentaux et théoriques obtenus. Enfin, nos résultats montrent, un bon accord avec l'expérience.

III.4. Les propriétés électroniques du composé SrSiO₃

Dans cette section, l'étude des propriétés électroniques d'un composé nous permet de déterminer leurs caractéristiques telles que son caractère (conducteur, semi-conducteur ou isolant), le gap d'énergie et la distribution des charges).

III.4.1. Structure de bande

La structure de bandes du composé SrSiO₃ calculée par la méthode FP-LAPW, en se basant sur l'approximation GGA dans la zone de Brillouin Entre -10 eV et 10 eV selon les points de haute symétrie est présentée dans la figure III.4, le zéro de l'énergie est choisi pour coïncider avec le niveau d'énergie de Fermi.

Chapitre III: Résultats et Discussion

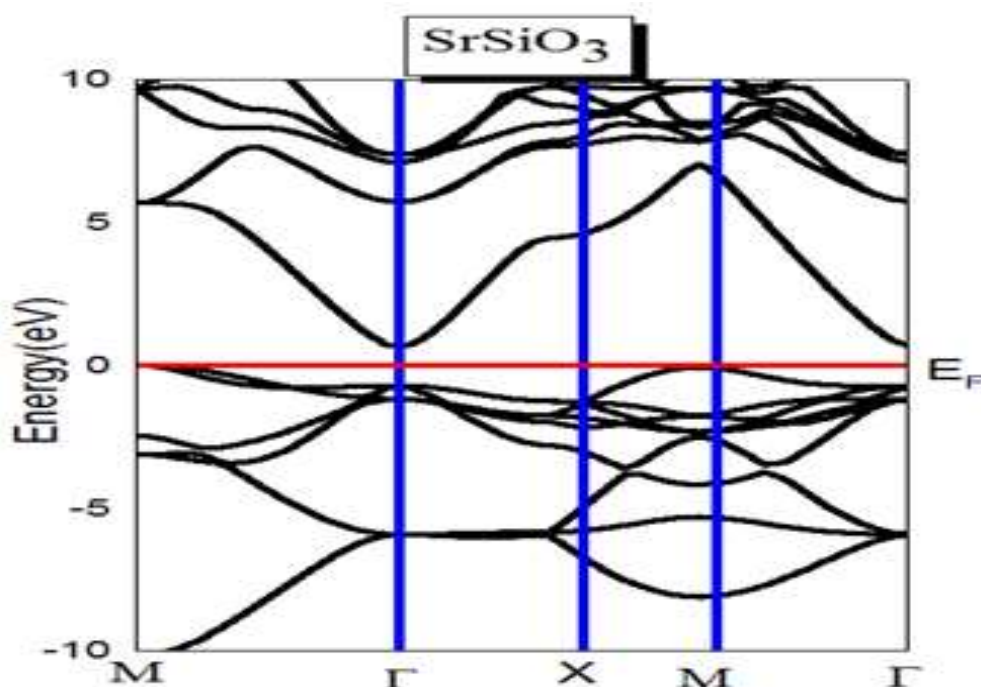


Figure III.3: La structure des bandes du composé SrSiO_3 calculée par l'approximation GGA.

On peut voir clairement de la Figure III.4 que SrSiO_3 a un gap indirect puisque le maximum de bande de valence est située au point de symétrie M par contre le de minimum de la bande de conduction est localisé au point Γ de la zone Brillouin (les transitions optiques sont indirectes), alors on peut dire que ce composé est un semi-conducteur avec un gap direct énergétique égale à (1.35 eV).

Enfin, les valeurs de bande interdite sont les paramètres les plus importants pour un certain nombre d'applications des systèmes de type pérovskite.

Le composé	Gap d'énergie (eV)		
	GGA	Autrecalcul	Résultats expérimentaux
SrSiO_3	1.35	2,464[8]	-

Tableau III.4: Les valeurs du gap d'énergie pour le composé SrSiO_3 par les

Chapitre III: Résultats et Discussion

approximations GGA.

III.4.2. La densité d'états totales et partielles (D.O.S)

Pour comprendre en globale la structure électronique d'un composé, la procédure suivie est le calcul des densités d'états totales et partielles.

La densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) ont été calculées et tracée en utilisant l'approche GGA pour le composé SrSiO_3 dans la figure III.4:

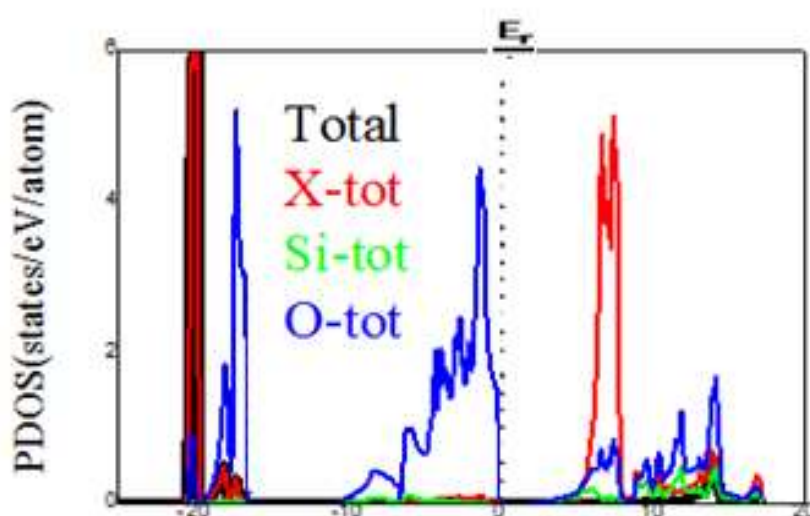


Figure III.4: La densité d'état totale et partielle du composé XSiO_3 ($\text{X} = \text{Sr}$) calculée par GGA.

Chapitre III: Résultats et Discussion

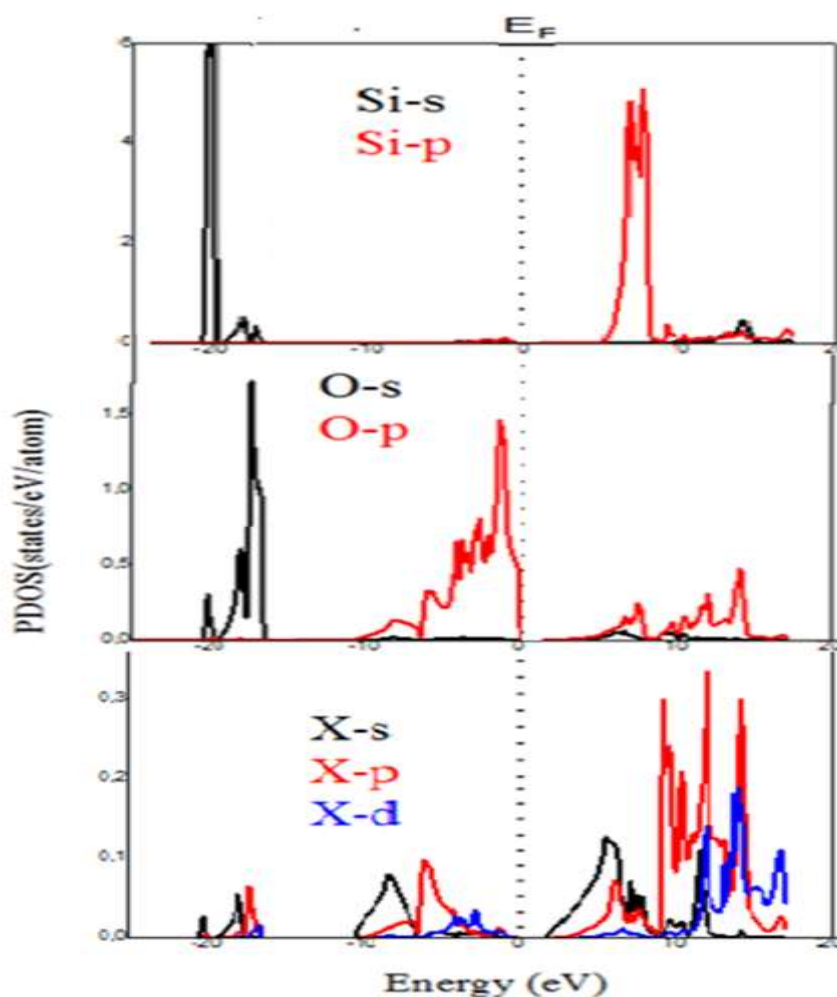


Figure .III.5: La densité d'états électroniques partiels du compose XSiO_3 ($\text{X} = \text{Sr}$) calculée par GGA

La densité d'états calculée pour SrSiO_3 est représentée sur la figure III.5, la densité d'états peut être divisée en plusieurs régions de -20.66 eV à -16,40 eV et de -10.66 eV à E_F eV dans la bande de valence, de 10,6 eV à 17,1 eV dans la bande de conduction.

La contribution des états électroniques diffère d'un atome à un autre, donc on peut tirer quelques remarques:

Chapitre III: Résultats et Discussion

La densité d'états calculée pour SrSiO_3 est représentée sur la figure III.5, la densité d'états peut être divisée en plusieurs régions de -20.66 eV à -16,40 eV et de -10.66 eV

à E_F dans la bande de valence, de 8,7 à 14,7 eV dans la bande de conduction.

La contribution des états électroniques diffère d'un atome à un autre, donc on peut tirer quelques remarques:

Au-dessous de niveau de Fermi

➤ Une contribution de l'élément O dans une gamme d'énergies située entre -10.66 eV à E_F est due à la contribution des états p pour l'atome O, par contre les contribution des états p et s pour l'atome Sr est faible, tandis que la contribution de l'élément Si est très faible.

➤ La dernière gamme est située entre -20.66 eV à -16,40 eV est due à la contribution des états s de l'atome O et Si et la contribution de l'élément Sr est faible.

Au-dessus de niveau de Fermi

➤ L'intervalle d'énergie situées entre 1,35 eV à 10 eV est dominé essentiellement par les états (s, p, d) de l'atomes X et p de l'atome Si, par contre une très faible contribution de l'atomes O.

➤ L'intervalle d'énergie situées entre 10,6 eV à 17,1 eV est dominé essentiellement par les états (s, p, d) de l'atomes X et p de l'atome O, par contre une très faible contribution de l'atomes Si.

III.5. Les propriétés de transport thermoélectrique du composé SrSiO_3

Le principe de base de la production d'électricité repose sur la conversion physique directe de la chaleur en électricité. Pour cette raison les chercheurs sont poussés à développer des matériaux qui possèdent des propriétés thermoélectriques (une faible conductivité thermique κ , une conductivité électrique σ élevée et un bon coefficient de Seebeck S), par conséquent un facteur de mérite ZT élevé. Ce dernier inclut les trois paramètres décrivant les matériaux thermoélectriques par la relation:

Chapitre III: Résultats et Discussion

$$ZT = \frac{TS^2 \cdot \sigma}{\kappa} \quad (\text{III. 4})$$

L'amélioration de la valeur du facteur de mérite est d'une grande importance technologique. Étant donné que la conductivité électrique et la conductivité thermique apparaissent sous forme de rapport dans l'équation ZT .

III.5.1. Coefficient de Seebeck S

Dans la figure III.6 qui représente la variation du coefficient de Seebeck de SrSiO_3 en fonction du potentiel chimique, On peut voir que les valeurs du coefficient de seebeck diminuent avec l'augmentation de la température. Il est clair qu'au voisinage du niveau de Fermi il y a deux pics prononcés représentant le coefficient de Seebeck pour de SrSiO_3 . On peut voir que SrSiO_3 présente les valeurs les plus élevées d'environ (0,00119 V/K) à ($T = 300\text{K}$) pour un potentiel chimique $\mu - \mu_0 = 0,3178\text{eV}$ (type p) et- 0,000954 V/K pour un potentiel chimique $\mu - \mu_0 = 0,4268\text{eV}$ (type n).

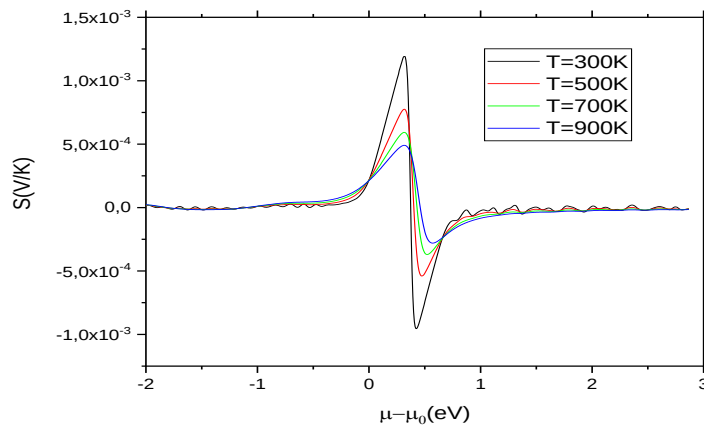


Figure III.6: Variation du coefficient de Seebeck (S) de SrSiO_3 en fonction du potentiel chimique à 300K, 500 K, 700 K et 900 K.

III.5.2. La conductivité électrique

Dans la Figure III.7 qui représente la conductivité électrique sur le temps de relaxation σ/τ du composé étudié SrSiO_3 par rapport à le potentiel chimique.

Chapitre III: Résultats et Discussion

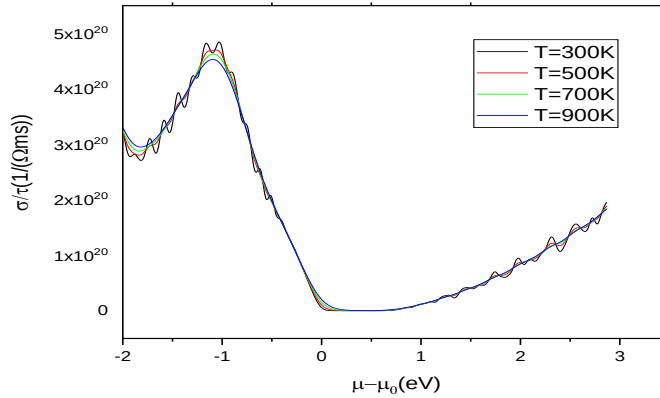


Figure III.7 : La conductivité électrique sur le temps de relaxation σ/τ de SrSiO_3 en fonction du potentiel chimique à 300, 500, 700 et 900 K.

On peut voir que la conductivité électrique est minimale autour de $\mu - \mu_0 = 0$ eV. La valeur maximale de la conductivité électrique égale $4,84 \times 10^{20} (\Omega. m. s)^{-1}$ à un potentiel chimique égale $\mu - \mu_0 = -1,028$ eV.

III.5.3. La Conductivité thermique

La figure III.8 donne l'évolution de la conductivité thermique sur le temps de relaxation κ_e/τ en fonction du potentiel chimique pour les températures suivantes : 300 K, 600 K, 900 K et 1200 K. On peut voir que la conductivité thermique est augmenté avec l'augmentation de la température et prend de grandes valeurs à $\mu - \mu_0 = -1,2458$ eV où elle atteint la valeur $8,751 \times 10^{+15}$ W/Kms.

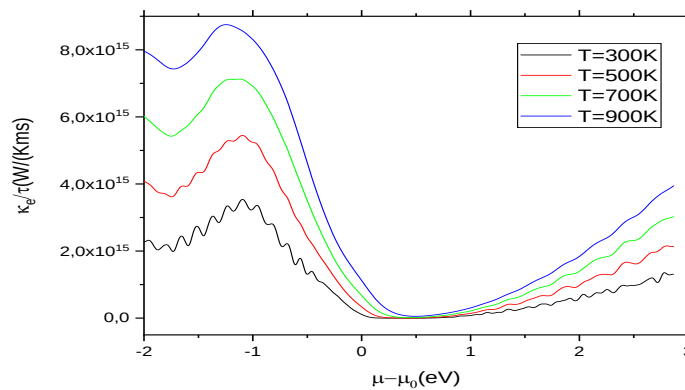


Figure III.8: La conductivité thermique sur le temps de relaxation κ_e/τ de SrSiO_3 en fonction du potentiel chimique à 300 K, 500 K, 700 K et 900 K.

Chapitre III: Résultats et Discussion

III.5.4. Facteur de mérite

La Figure III.9 représente la variation du facteur de mérite (ZT) de SrSiO_3 en fonction du potentiel chimique. Au voisinage du niveau de Fermi et à température ambiante il y a un pic correspondant à la valeur plus élevée de ($ZT=0,98$) à $\mu - \mu_0 = 0,2635$ eV (type p) et ($ZT=0,97$) à $\mu - \mu_0 = 0,4745$ eV (type n)

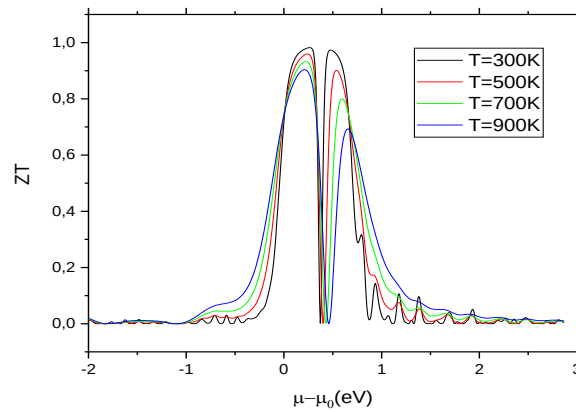


Figure III.9: la variation du facteur de mérite (ZT) de SrSiO_3 en fonction du potentiel chimique.

Chapitre III: Résultats et Discussion

III.6. Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et thermoélectrique du matériau pérovskite SrSiO_3 . Cette étude a été réalisé via le code de calcul Wien2k, on se basant sur l'approximation GGA et la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW).

Dans notre étude, nous avons calculé le paramètre de maille (a) à l'équilibre, le module de compression à l'équilibre (B_0), la dérivée de celui –ci par rapport à la pression (B_0'). Nos résultats sont en bon accord avec les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature. Nos résultats devraient constituer de bonnes prédictions des propriété structurales. Dans notre investigation des propriétés électroniques, le calcul de la structurede bande et la densité d'états de pérovskite cubique SrSiO_3 , nous ont permis des confirmer que la bande interdite est indirecte et de valeur de 1.35 eV, nous avons conclu que le composé SrSiO_3 est un semi-conducteur.

Pour l'étude de la thermoélectricité, nous avons clarifié l'effet de le potentiel chimique sur coefficient de Seebeck S , la conductivité électrique, la conductivité thermique, facteur de mérite ZT . Le calcul des coefficients de transport de SrSiO_3 révèle que la valeur de coefficient de Seebeck et facteur de mérite sant il le élevé ,alors on peut dire que ce composé a de bonnes propriétés thermoélectriques.

Bibliographie

Références bibliographiques du Chapitre III

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. K. vasnicka and J. Luitz, WIEN2K, 3, 1(2001).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964).
- [3] J. P, Perdew and Y. Wang, phys Rev. B. 45, 13244 (1992).
- [4] A. D. Becke and E. R. Johson, J. chem. Phys.124. 221101 (2006).
- [5] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA30,244(1944).
- [6] Y. Ca, Z. Zhu, X. Li, J. Xi, D. J. Singh, L. Xi,J. Yang,and W.Zhang. thermoelectric properties: n-type ABO₃ perovskites. (2022).
- [7] X.Wansheng,T.Dayong, Z.Wei, L. Jing and Jian Xu. (2013). Cubic perovskite polymorph of strontium metasilicate at high pressures. American Mineralogist, 98, 2096–2104.
- [8] Persson, Kristin. "Materials Data on SrSiO₃ (SG:221) by Materials Project","2017": <https://materialsproject.org/docs/calculations>".