

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

UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DES  
SCIENCES DE  
N° :phPh/ APP/ 15/2020



DOMAINE : Science de la matiere  
FILIERE : Physique  
OPTION : Physique Appliquée

Mémoire présenté pour l'obtention  
Du diplôme de Master Académique

Par : SLAMANI khadidja

Intitulé

*Etude des propriétés physiques de  
 $CaSiO_3$*

Soutenu devant le jury composé de :

<b>MegagNafissa</b>	Université de M'Sila	<b>Président</b>
<b>RabieAmari</b>	Université de M'Sila	<b>Rapporteur</b>
<b>Ibrir Miloud</b>	Université de M'Sila	<b>Examineur</b>

Année universitaire : 2021/ 2022

## Dédicace

*A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études.*

*A mon amie CHOUBAIB et mes petites NIHAL et MOHAMED ANIS*

*A mes chers frères, ..... pour leur appui et leur encouragement.*

*A toute ma grande famille Slamani*

*Merci d'être toujours là pour moi.*



## Remerciement

*Tout d'abord, je tiens à remercier le bon Dieu le tout Puissant de m'avoir donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail.*

*Je tiens à remercier tous ceux et celle qui ont contribué à finaliser ce modeste travail.*

*Mes remerciements à mon encadreur **AMARI Rabieet IbrirMiloud** pour m'avoir guidé pour la réalisation de ce projet.*

*Je tiens avant tout à remercier du fond du cœur Madame **MEGAGNafissa**, Maître assistant à l'Université **M'silla**, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de mémoire et aussi pour ses aides.*

*Je remercie vivement les étudiants Master 2 physique appliqué pour leur aide morale durant toute la période de préparation.*

*Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé et assisté durant mes études.*



# Liste des abréviations

---

---

## Liste des abréviations :

**APW:**Augmented Plane Wave

**APW + lo:**Augmented Plane Wave + local orbitals

**DFT:**Density Functional Theory

**DOS :**Density of States

**DRAM:** Dynamic Random Access Memory

**FP-LAPW:**Full Potential - Linear Augmented Plane Wave

**GGA :**Generalized Gradient Approximation

**HK:**Hohenberg and Kohn

**KS:**Kohn and Sham

**LAPW:**Linear Augmented Plane Wave

**LAPW +LO:** Linear Augmented Plane Wave + local orbitals

**LDA:**Local Density Approximation

**LMTO:**Linear Muffin-Tin Orbital

**LSDA:**Local Spin Density Approximation

**MT:**Muffin-Tin

**PDOS :**Partial Density of States

**TDOS :**Total Density of States

# Liste des tableaux

---

---

## Liste des figures :

### *CHAPITRE I*

- Figure I.1:** Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT.....11
- Figure I.2:** Potentiel cristallin d'une Région interstitielle réseau carré à deux dimensions : (a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin.....14
- Figure I.3:** Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphère atomique et en région interstitielle.....14

### *CHAPITRE II*

- Figure II. 1:** Modes de conversion thermoélectrique (a) génération électrique (effet Seebeck) et (b) réfrigération (effet Peltier).....21
- Figure II.2:** Schéma d'un module thermoélectrique (générateur).....22
- Figure II.3:** Schéma illustrant l'effet Seebeck.....26
- Figure II.4:** Schéma illustratif de l'effet Peltier.....26
- Figure II.5:** Variation schématique des propriétés thermoélectriques des solides en fonction de la concentration en porteurs de charge à la température ambiante .....31
- Figure II.6:** Evolution de ZT en fonction de la température pour les matériaux conventionnels de type n et type p .....32

### *CHAPITRE III*

- Figure III.1:** structure cristalline pérovskite  $ABO_3$ .....38
- Figure III.2:** La variation de l'énergie totale  $E(Ry)$  en fonction du volume (a.u)<sup>3</sup> ; du composé  $CaSiO_3$  .....40
- Figure III.3:** La structure des bandes du composé  $CaSiO_3$  calculée par l'approximation GGA.....42
- Figure III.4:** La densité d'état totale et partielle du composé  $XSiO_3$  (X=ca) calculée par GGA.....43

# Liste des tableaux

---

---

**Figure III.5:** La densité d'états électroniques partiels du compose  $XSiO_3$  ( $X=$  ca).....  
**43**

**Figure III.6:** Variation du coefficient de Seebeck (S) de  $CaSiO_3$  en fonction du potentiel chimique à 300K, 500 K, 700 K et 900 K..... **45**

**Figure III.7** La conductivité électrique sur le temps de relaxation  $\sigma/\tau$  de  $CaSiO_3$  en fonction du potentiel chimique à 300, 500, 700 et 900 K.....**45**

**Figure III.8:** La conductivité thermique sur le temps de relaxation  $\kappa e/\tau$  de  $CaSiO_3$  en fonction du potentiel chimique à 300 K, 500 K, 700 K et 900 K..... **46**

**Figure III.9:** la variation du facteur de mérite (ZT) de  $CaSiO_3$  en fonction du potentiel chimique a à 300 K, 600 K, 900 K et 1200 K.....**46**

# Liste des tableaux

---

---

## Liste Des Tableaux :

### CHAPITRE III

<b>Tableau III.1:</b> les configuration sélectroniques de chaque élément du composé CaSiO <sub>3</sub> .....	<b>38</b>
<b>Tableau III.2:</b> Les valeurs de $R_{mt} \cdot K_{max}$ , $K_{Points}$ , $R_{MT}(Ca)$ , $R_{MT}(Zr)$ , $R_{MT}(O)$ pour le composé CaSiO <sub>3</sub> .....	<b>39</b>
<b>Tableau III.3:</b> les configuration sélectroniques de chaque élément du composé CaSiO <sub>3</sub> .....	<b>39</b>
<b>Tableau III.4:</b> Les propriétés structurales du composé CaSiO <sub>3</sub> , le paramètre du réseau $a(A^\circ)$ .....	<b>41</b>
<b>Tableau III.5:</b> Les valeurs du gap d'énergie pour le composé CaSiO <sub>3</sub> par les approximations GGA.....	<b>42</b>
<b>Tableau III.6 :</b> les valeurs de la figure de mérite ZT en fonction du potentiel chimique à 300 K, et 900 K.....	<b>48</b>

---

# *table de matières*

---

# ***Table de matière***

---

---

**Liste d'abréviations**

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

**Introduction**

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

I.1. Introduction .....	04
I.2. Équation de Schrödinger.....	05
I.3. Approximation de Born- Oppenheimer .....	06
I.4 Approximation de Hartree.....	06
I.5. Approximation de Hartree –Fock.....	07
I.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	08
I.6.1.Théorèmes de Hohenberg–Kohn.....	08
I.6.2. Approximation de la densité locale (LDA).....	11
I.6.3.L'approximation du gradient généralisé (GGA) .....	12
I.6.3. L'approximation de Becke et Johnson modifiémBj.....	13
I.7.La méthode des ondes planes augmentée linéarisées(FP-LAPW).....	13
I.7.1. Ondes planes augmentées APW .....	13
I.7.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP- LAPW .....	16
I.8. Le code WIEN2K.....	16
I.8.1. La structure du code Wien2k .....	16
I.8.2. L'initialisation .....	17
I.8.3. Le cycle auto cohérent (SCF) .....	17
I.8.4. Le calcul des propriétés .....	17
Conclusion .....	18
Références .....	19

## ***Chapitre II :Généralités sur la thermoélectricité***

II.1. Introduction.....	21
-------------------------	----

# ***Table de matière***

---

---

II.2. Historique des matériaux thermoélectriques.....	22
II. 3.3. La réfrigération thermoélectrique.....	25
II.4. Les effets thermoélectriques.....	25
II.4.1. L'effet Seebeck.....	25
II.4.2. L'effet Peltier.....	26
II.4.3. L'effet Thomson.....	27
II.5. L'efficacité thermoélectrique.....	27
II.6. La conductivité électrique.....	29
II.7. La conductivité thermique.....	30
II.8. Optimisation des matériaux thermoélectriques.....	31
II.9. Matériaux conventionnels.....	31
II.10. Les matériaux non conventionnels.....	32
II.10.1. Les skutterudites.....	32
II.10.2. Les clathrates.....	32
II.10.3. Les tétraédrites.....	32
Références.....	35

## ***Chapitre III : Matériels et approche méthodologique***

III.1. Introduction .....	37
III.2.1. La structure cristalline des matériaux pérovskites.....	37
III.2.1. Définition.....	37
III.2.2 Description de la structure.....	37
III.3. Distorsions de la structure pérovskite idéale.....	38
III.3.1. Détails de calcul .....	39

# ***Table de matière***

---

---

III.3.2. Détermination des paramètres structuraux du composé CaSiO <sub>3</sub> .....	40
III.4. Les Propriétés électroniques de composéCaSiO <sub>3</sub> .....	41
III.4.1. Structure de bande.....	41
III.4.2. La densité d'états totales et partielles (D.O.S).....	42
III.5. Les propriétés de transport thermoélectrique du composé CaSiO <sub>3</sub> .....	44
III.5.1. Coefficient de Seebeck S .....	45
III.5.2. La conductivité électrique.....	45
III.5.3. La Conductivité thermique .....	46
III.5.4. Facteur de mérite.....	46
Références.....	47
<b>Conclusion.....</b>	<b>49</b>
<b>Références bibliographiques</b>	

I  
N  
T  
R  
O  
D  
U  
C  
T  
I  
O  
N

---

*INTRODUCTION  
GENERALE*

---

# *Introduction Générale*

---

## **Introduction**

Depuis que la ferroélectricité a été observée incidemment dans l'oxyde pérovskite  $\text{CaSiO}_3$ , la famille des pérovskites  $\text{ABO}_3$  fait l'objet d'études nombreuses et diversifiées. La structure cristalline simple des pérovskites  $\text{ABO}_3$  - cinq atomes par maille unité - en a fait un modèle pour les études théoriques. Elle est aussi à l'origine de nombreuses applications technologiques. La famille des pérovskites  $\text{ABO}_3$  présente une variété de propriétés : ferroélectricité, piézoélectricité, pyroélectricité, optique non linéaire, supraconductivité, magnéto-résistance géante, transition métal-isolant. Cette diversité est en partie due à la possibilité de modifier par substitution chimique la structure cristallographique et ainsi le comportement des électrons d des métaux de transition occupant généralement les sites B. Ces électrons seront alors soit localisés, soit présenteront au contraire un comportement itinérant. En vertu de leurs propriétés, les pérovskites  $\text{ABO}_3$  forment une classe de matériaux de grande valeur technologique dans de nombreux domaines d'application : mémoires non volatiles, mémoires à accès aléatoire (DRAM), doubleurs de fréquences, condensateurs, sonars piézoélectriques, capteurs ultrasoniques, technologie de puissance, radiocommunication, médecine, dispositifs piézoélectriques de surveillance et de sécurité ... 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 plupart des céramiques utilisées pour le confinement des radioéléments à longue vie résistent mal au nombre élevé de déplacements atomiques générés par les noyaux de recul lors de la désintégration alpha. Leur accumulation conduit en général à une amorphisation de la céramique. Cette transition de phase cristal-amorphe induit des changements dans les propriétés physiques et chimiques de la matrice, entraînant des risques très importants de relachement des radioéléments vers la biosphère. Les propriétés principales mises en cause sont la diffusion, la densité et la résistance chimique. Pour éviter la diffusion des rayons radioactifs, les déchets nucléaires sont conservés dans des roches synthétiques dont une composante clé est Cario, est également largement utilisé dans les matériaux céramiques pour l'électronique.

$\text{CaSiO}_3$  possède des propriétés particulières telles que la température élevée de transition cubique (paraélectrique) - tétragonal (ferroélectrique) (763 K), un excellent coefficient piézoélectrique et une grande polarisation spontanée. Ces propriétés font que  $\text{CaSiO}_3$ , est largement utilisé dans beaucoup d'applications, par exemple: les détecteurs pyroélectriques, l'imagerie thermique, les

# *Introduction Générale*

---

sonars, les capteurs acoustiques, la microscopie de force atomique, les déclencheurs micro et les condensateurs multicouches

L'accroissement de la puissance informatique et le développement d'algorithmes de plus en plus performants ont contribué à l'évolution des techniques de modélisation des matériaux à l'échelle atomique. Il est actuellement possible de caractériser fidèlement les propriétés de nombreux matériaux en appliquant des méthodes basées sur les lois fondamentales de la mécanique quantique et de l'électromagnétisme. Même si l'étude pratique de systèmes complexes nécessite quelques approximations, les résultats ne dépendent d'aucun paramètre empirique ajustable. C'est la raison pour laquelle ces techniques sont communément appelées calculs ab initio ou calculs des premiers principes. Ces méthodes ont été largement appliquées à l'étude des oxydes et ont contribué à améliorer notre compréhension de l'origine microscopique de leurs propriétés. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT pour DensityFunctionalTheory) est actuellement la technique des premiers principes la plus largement utilisée en physique de la matière condensée. La DFT repose sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn. Le premier théorème stipule qu'à une densité électronique

donnée correspond une fonction d'onde unique. Le second théorème postule que l'énergie, fonctionnelle de la densité électronique, obéit au principe variationnel. Ainsi, selon les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, on peut connaître totalement l'état d'un système électronique en déterminant sa densité électronique et on peut obtenir la densité électronique de l'état fondamental en minimisant l'énergie du système.

La modélisation des propriétés de nombreux matériaux, dont les pérovskites  $ABO_3$ , 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, a donné des résultats des plus satisfaisants. Aussi, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW pour investiguer les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques des pérovskites cubiques.

**Dans le chapitre I**, nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité. Le troisième chapitre est consacré à la méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW).

**Dans les chapitres II**, nous présentons un aperçu généraliste sur la thermoélectricité

# *Introduction Générale*

---

---

**Le troisième chapitre:** c'est les résultats et discussions des différentes propriétés structurales, électroniques et optiques de  $\text{CaSiO}_3$  ainsi qu'une comparaison avec certaines données expérimentales et autres résultats théoriques.

C  
H  
A  
P  
I  
T  
R  
E  
I

---

*HAPITRE I*  
*THEORIE DE LA*  
*FONCTIONNELLE DE LA*  
*DENSITE (DFT)*

---

# Chapitre I ——— Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

---

## I.1. Introduction

Ce chapitre se veut une introduction à la théorie fonctionnelle de la densité dans lequel nous rappellerons brièvement les approximations successives permettant de simplifier la résolution d'un système à N-corps en interaction dans un solide.

La découverte de nouveaux matériaux est essentielle pour relever les défis mondiaux, tels que la recherche d'une utilisation efficace et durable des ressources énergétiques. Les approches du calcul numérique jouent ici un rôle central, car elles nous permettent d'explorer un territoire non exploité dans le domaine de la physique des matériaux.

Les simulations sur ordinateur sont des applications qui présentent un intérêt particulier pour la recherche et l'enseignement de la physique, car elles peuvent prendre en charge de puissants environnements de modélisation impliquant des concepts et des processus de la physique.

Les résultats présentés par les chercheurs travaillant avec des simulations montrent que les scores sont significativement plus élevés dans les tâches de recherche.

Les résultats soutiennent fortement que les simulations sur ordinateur peuvent être utilisées comme un outil pédagogique alternatif, afin d'aider les chercheurs à confronter leurs contraintes cognitives et à développer une compréhension fonctionnelle de la physique.

La théorie de la fonctionnelle de la densité est un moyen intelligent de résoudre l'équation de Schrödinger pour un système à plusieurs corps. Dans la formulation donnée par Kohn, Hohenberg et Sham dans les années 1960, le système réel est décrit par un système à un seul corps efficace. Pour atteindre cet objectif, la fonction d'onde complexe à plusieurs corps, qui est la solution de l'équation de Schrödinger, est abandonnée au profit de la densité qui ne dépend que des trois coordonnées spatiales. L'énergie est juste une fonction de cette fonction, c'est-à-dire une densité fonctionnelle.

La résolution de l'équation de Schrödinger [1] qui est une équation fondamentale de la mécanique quantique permet l'étude des propriétés microscopiques d'un système physique.

Comme le système est composé d'un grand nombre d'atomes en interaction, la résolution analytique de l'équation de Schrödinger demeure irrésolue. Cependant, moyennant certaines approximations, des méthodes de calculs numériques offrent une solution à cette équation fondamentale pour des systèmes de plus en plus grands.

Les méthodes de calcul, dites ab-initio [2] proposent de résoudre l'équation de Schrödinger sans paramètre ajustable. Théoriquement, seul le nombre d'atomes et leur numéro atomique est nécessaire. Ces méthodes de calcul peuvent se regrouper en deux grandes familles. D'une

# Chapitre I ——— Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

part les méthodes Hartree-Fock (HF) et post-Hartree-Fock utilisées principalement par les chimistes, et d'autre part les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) plus utilisées par les physiciens.

Plusieurs études; ajoutent que la DFT donne accès à de nombreuses propriétés dont les structures, les fréquences vibratoires, les énergies de cohésion, les énergies d'ionisation, les propriétés électromagnétiques, les voies de réaction... etc. [3, 4]

## I.2. Équation de Schrödinger

Pour décrire les propriétés d'un système constitué un grand nombre des particules (électrons-noyaux) en interaction dans un cristal il faut résoudre l'équation de Schrödinger, appropriée

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

E: est l'énergie totale du système

$\psi$ : est la fonction d'onde

H: est l'Hamiltonien de ce système.

Pour un système ayant N noyaux et n électrons. L'Hamiltonien s'écrit ;

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \quad (I.2)$$

Où

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad (I.3)$$

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 \quad (I.4)$$

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

$$V_{en} = -\sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \quad (I.6)$$

$$V_{nn} = -\sum_{\alpha,\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \quad (I.7)$$

Avec  $e$  : la charge de l'électron.

$m$  : La masse de l'électron.

$M$  : La masse du noyau.

# Chapitre I ——— Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

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

$|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|$  : Défini la distance entre l'électron  $i$  et le noyau  $\alpha$

$|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|$  : Est la distance entre les centres des noyaux  $\alpha$  et  $\beta$ .

$Z_\alpha, Z_\beta$  : Les nombres atomiques des noyaux  $\alpha$  et  $\beta$

Dans les équations ci-dessous  $T_e, T_n, V_{ee}, V_{en}$  et  $V_{nn}$  sont respectivement l'énergie cinétique des électrons, l'énergie cinétique des noyaux, l'énergie d'interaction électron-électron, l'énergie d'interaction noyau-électron et l'énergie d'interaction noyau-noyau.

## I.3. Approximation de Born- Oppenheimer

Selon Born et Oppenheimer [5], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons, donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante.

Nous pouvons donc définir un nouveau Hamiltonien, c'est celui des électrons  $H_e$  donné par:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (\text{I. 8})$$

Alors :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha,i} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (\text{I. 9})$$

L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_i \sum_k \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{\alpha\beta}} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{I. 10})$$

À ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (I. 10) dont les premières sont celles de Hartree [6] basées sur l'hypothèse des électrons libres (individuels) interagissant avec les noyaux et tous les autres électrons du système.

## I.4 Approximation de Hartree

L'approximation de Hartree [6] est basée sur le modèle à électrons indépendants, c'est-à-dire que chaque électron se déplace en solo dans le champ moyen généré par les noyaux et d'autres électrons, notre problème change d'un grand nombre d'électrons à un seul électron, dans ce cas, on exprime la fonction d'onde globale  $\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$  comme un produit des fonctions d'onde à une particule  $\phi(\mathbf{r})$  (fonctions mono-électroniques).

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \phi_1(\mathbf{r}) \cdot \phi_2(\mathbf{r}) \dots \phi_N(\mathbf{r}) \quad (\text{I.11})$$

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_n \quad (\text{I.12})$$

Les équations de Schrödinger à une particule s'écrivent :

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 \phi_i(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.13})$$

$$V_{en}(\mathbf{r}) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_{\alpha}|} \quad (\text{I.14})$$

Dans (I.13) le premier terme correspond à l'énergie cinétique et  $V(\mathbf{r})$  est le potentiel que subit l'électron le choix de ce potentiel doit tenir compte de l'interaction -noyaux avec les autres électrons. Dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons forment une distribution de charges négative  $\rho(\mathbf{r}')$ . On peut donc dire que l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen  $V_H(\mathbf{r})$  (potentiel de Hartree) provenant de l'ensemble des électrons voisins. Le potentiel résultant est exprimé par :

$$V_H(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad (\text{I.15})$$

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_{en}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \quad (\text{I.16})$$

Avec le potentiel effectif exprimé en (I.9), l'équation de Schrödinger pour un électron indépendant s'écrit:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{en}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.17})$$

Les fonctions propres obtenues par la solution de l'équation (I.17) permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \phi_i^*(\mathbf{r})\phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.18})$$

### I.5. Approximation de Hartree-Fock

L'équation (I.11) est bien une solution de l'équation (I.17) mais ne respecte pas le principe de Pauli.

Cette méthode fut proposée par le mathématicien et physicien Hartree en 1928 et améliorée par le physicien Fock en 1930 (en tenant compte du principe de l'exclusion de Pauli). Une généralisation simple de l'approximation de Hartree consiste à réécrire la fonction d'onde sous forme d'un déterminant de Slater. Ce déterminant comprend des fonctions d'ondes mono-électroniques construites comme combinaisons linéaires de toutes les fonctions de Hartree dans lesquelles des permutations de  $r_i$  modulées des poids  $\pm 1$  sont effectuées de manière à obéir à la règle d'exclusion de Pauli.

$$\psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{r}_N) \end{bmatrix} \quad (\text{I.19})$$

En appliquant tous les relais, nous obtenons  $N!$  Limite pour le même type.

$1/\sqrt{N!}$  : Est la dépendance constante Suivant une procédure vibrationnelle, la meilleure fonction satisfait les équations de Hartree-Fock :

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{en}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) - \sum_j \frac{d^3 r'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_i(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}) \phi_i^*(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.20})$$

### I.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité est une reformulation du problème quantique à "N" corps, en un problème portant uniquement sur la densité électronique pour trouver les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre donné d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux fixes. Elle constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide, c'est donc une méthode de choix pour l'étude des propriétés physiques de l'état fondamental des solides. La DFT repose sur deux Théorèmes fondamentaux démontrés par "Hohenberg et Kohn"

# Chapitre I ——— Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

## I.6.1. Théorèmes de Hohenberg - Kohn

- **Théorème 1** : L'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $\rho(x, y, z)$ . Cette fonctionnelle peut s'écrire sous la forme :  $E = E(\rho)$ .
- **Théorème 2** : Le potentiel  $V_{ext}$  et un nombre d'électrons  $N_e$  donnés, le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental :

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (1-21)$$

La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit alors :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d^3r \quad (1-22)$$

Selon le théorème 1, l'énergie totale d'un système d'électrons en interaction de spins non polarisés, peut se mettre sous la forme

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + E_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + E_H[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (I. 23)$$

Ou bien sous la forme :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] d^3 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (I. 24)$$

où  $T_0[\rho(\mathbf{r})]$  : est l'énergie cinétique de la particule indépendante (non-interagissant).

$E_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$  : est l'énergie électrostatique d'interaction des électrons avec un potentiel extérieur  $V_{ext}(\mathbf{r})$  et de l'énergie d'interaction noyaux-noyaux.

$E_H[\rho(\mathbf{r})]$  : désigne l'énergie coulombienne (énergie de Hartree).

$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ : est l'énergie d'échange-corrélation qui corrige les modifications faites auparavant sur l'interaction électron- électron.

Les expressions de  $T_0[\rho(\mathbf{r})]$  et  $E_{xc}$  sont données par les relations suivantes:

$$T_0[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \int V_{eff}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (I. 25)$$

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}d^3\mathbf{r}' \quad (I. 26)$$

Remarque: Le théorème de Hohenberg et Kohn[7] ne donne aucune indication sur la forme de  $F[\rho]$

## I.6.2. Les équations de Kohn- Sham (K-S)

En 1965 Kohn- Sham considéraient la densité d'électrons comme la densité totale des

# Chapitre I ——— Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

particules[8]. Le but est la détermination des fonctions d'ondes électronique  $\Psi_i$  qui minimisent l'énergie totale, l'énergie de l'état fondamental et de la densité donnant la fonctionnelle  $E[\rho]$  sont obtenues en utilisant le principe variationnel, par conséquent l'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eN}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r})\right]\Psi_i(\vec{r}) = E_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (I. 27)$$

C'est là en donnant la somme de la densité de probabilité sur les orbitales occupées (on unité atomique u. a)

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{occ} \Psi_i^*(\vec{r})\Psi_i(\vec{r}) \quad (I. 28)$$

$\Psi_i(\vec{r})$  Correspond à la fonction d'onde de l'électron  $i$

$V_{en}(\vec{r})$  Le potentiel coulombien dû aux noyaux

$V_H(\vec{r})$  Potentiel de Hartree

$V_{XC}(\vec{r})$  Le potentiel d'échange-corrélation.

Avec :

$$\left\{ \begin{array}{l} V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' \\ V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \\ V_{eN}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} \frac{Z_R}{|\vec{r} - \vec{R}|} \end{array} \right. \quad (I. 29)$$

En connaissant que la DFT est une méthode qui caractérise par l'exactitude, mais pour que la DFT et les équations de Kohn-Sham deviennent utilisées dans la pratique, c'est pourquoi on a besoin de proposer une formule, pour et pour cela, on est obligé de passer par des approximations.

### I.6.3. Solution de l'équation de KohnSham

La résolution des équations de kohn et Sham nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'ondes que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham (KS) écrites sous la forme :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{\infty} C_{ij}\Phi_j(\vec{r}) \quad (I. 30)$$

Où :  $\Phi_j(\vec{r})$ : Sont les fonctions de base.  $C_{ij}$  : Les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham se résume à la détermination des coefficients

# Chapitre I ——— Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

$C_{i,j}$  pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'interaction auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (I.1). On commence par injecter la densité de charge initiale  $\rho_{in}$  pour diagonaliser l'équation séculaire

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (I. 31)$$

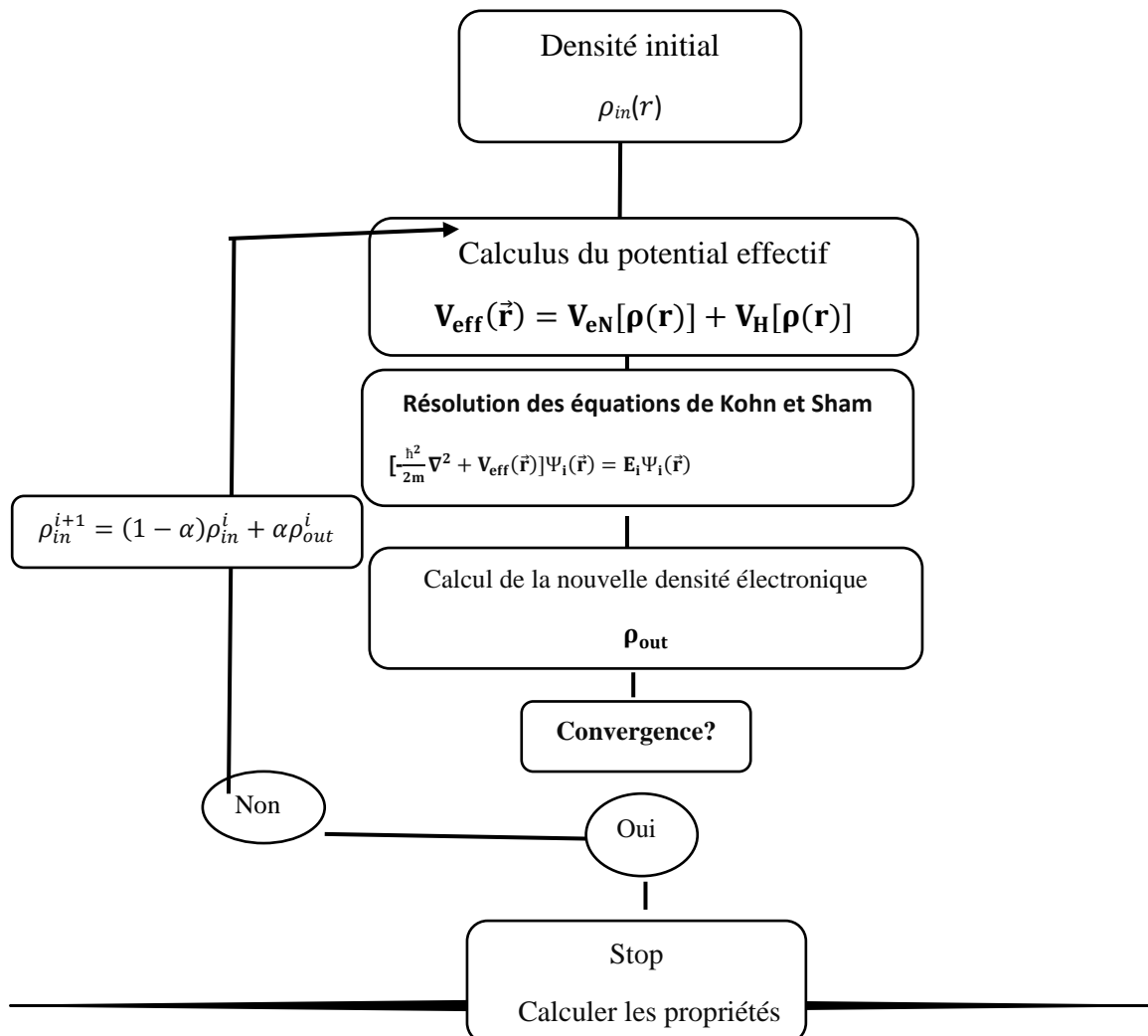
Où H : représente la matrice Hamiltonienne.

S : la matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge peut être construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées (I. 28). Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités  $\rho_{in}$  et  $\rho_{out}$  de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (I. 32)$$

i: représente la  $i^{ème}$  itération et  $\alpha$  un paramètre de mixage. Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.



**Figure.I.1 : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT**

## I.6.2 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale ou LDA transforme la DFT, théorie à N corps exacte en une théorie approchée facile à exploiter. Où Cette approximation est basée sur des idées de Bloch (voir par exemple)[9] considérant une statistique de Fermi d'un gaz homogène d'électrons pour lequel la densité électronique est la même et donc constante en tout point  $r$  de l'espace pour exprimer l'échange. Dans cette approximation l'énergie d'échange-corrélation s'écrit sous la forme :

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (I.33)$$

Où  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité  $\rho$ . Le potentiel d'échange-corrélation correspondant (Eq.1.29) devient

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}(\rho)}{\partial \rho} \quad (I.34)$$

Les équations de Kohn-Sham s'écrivent alors

$$-\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eN}(\vec{r}) + \frac{e^3}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{xc}^{LDA}(\vec{r})\right] \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad (I.35)$$

La fonction  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation comme suit:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (I.36)$$

Où  $\varepsilon_x$  est l'énergie d'échange et  $\varepsilon_c$  est l'énergie de corrélation.

La contribution d'échange est connue, elle est donnée par la fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac [10]

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (I.37)$$

En utilisant le principe de spin, on écrit une énergie de lien d'échange

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] = \int \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho_\uparrow(\mathbf{r}), \rho_\downarrow(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (I.38)$$

## Chapitre I ——— Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Où  $\varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})]$  et l'énergie d'échange – corrélation par particule d'un gaz d'électron homogène. Le potentiel d'échange-corrélation prend la forme :

$$V_{xc}^{LSDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho_{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_{\downarrow}(\mathbf{r})]}{\delta \rho_{\sigma}(\mathbf{r})} \quad (I. 39)$$

### I.6.3. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA.

L'approximation de la densité locale est exacte pour les systèmes homogène (à densité uniforme), et presque exacte pour les systèmes présentant une variation faible de la densité. Malgré cela l'approximation de la densité locale a prouvé toute sa puissance dans les succès à reproduire des résultats en bon accord avec ceux trouvés expérimentalement[11].

Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$  mais aussi de son gradient  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  pour prendre en compte le caractère non uniforme du gaz d'électrons. Elle s'écrit comme suit :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (I. 40)$$

$\nabla\rho(\mathbf{r})$  : exprimé le gradient de la densité électronique, qui peut être exprimée par

$$E_{xc}^{GGA} = \int f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}) d^3\mathbf{r} \quad (I. 41)$$

La GGA est donnée pour différentes paramétrisations parmi elles celle de Perdew et ses collaborateurs[12, 13]

### I.6.4. L'approximation de Becke et Johnson modifié mBJ

Tran et Blaha [14] ont publié une nouvelle version du potentiel d'échange proposée par Becke et Johnson [15]. Il s'agit du potentiel mBJ « modified Becke Johnson Potentiel » (dit aussi le potentiel TB : Tran-Blaha) où ces derniers l'ont implémenté récemment dans le code Wien2k [16] qui a été conçu pour la reproduction de la forme du potentiel d'échange exacte. Ils ont constaté que l'utilisation du potentiel BJ combiné au potentiel de corrélation de la LDA donne, toujours, des énergies de gap sous-estimées. Afin d'améliorer ces résultats, donne Le potentiel BJ modifié (mBJ) proposé par Tran et Blaha, [17] donc l'énergie s'écrit sous la forme suivante:

$$V_{X\sigma}^{mBJ}(r) = cE_X^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2\tau_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} + E_{cor}^{LDA}(r) \quad (I.42)$$

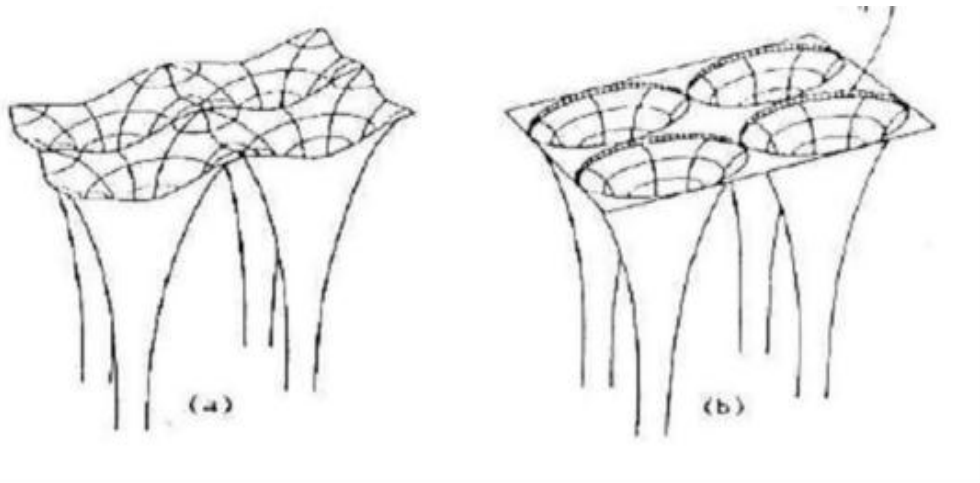
Où :  $c$  est un nombre fractionnaire réel,  $E_X^{BR}(r)$  est l'énergie potentielle d'échange de Becke et Roussel (BR),  $\rho_\sigma(r)$  la densité électronique,  $\tau_\sigma(r)$  la densité d'énergie cinétique (Tran et Blaha)

### I.7. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)

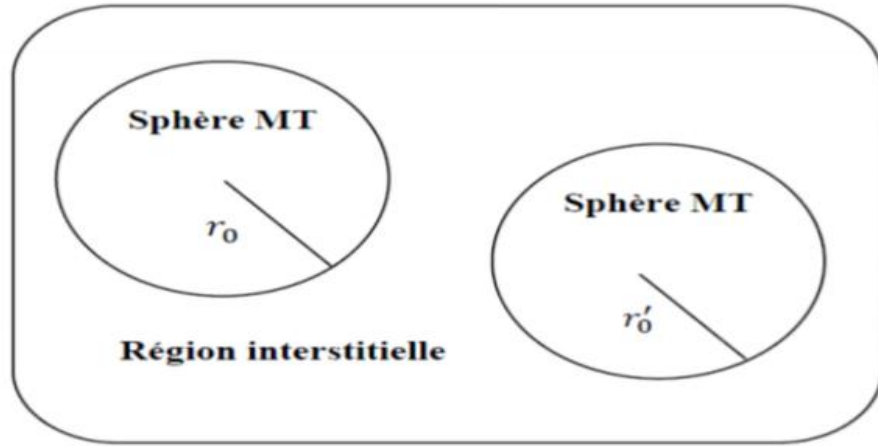
#### I.11.1. Ondes planes augmentées APW

En 1937, Slater proposa comme base les fonctions d'ondes planes augmentées (APW). La méthode APW est basée sur l'approximation « Muffin-tin » pour d'écrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux régions [18] la figure (I.2).

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



**Figure I.2 :** Potentiel cristallin d'un Réseau carré à deux dimensions : (a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin.



**Figure I.3:** Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

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

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

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

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_L(r) Y_{lm}(r) & R < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & R > R_\alpha \end{cases} \quad (\text{I} - 25)$$

$\Omega$ : Volume de la maille unitaire.

$Y_{lm}$  : Les harmoniques sphériques.

$C_G, A_{lm}$  : Les coefficients du développement en ondes planes et en harmoniques sphériques respectivement.

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

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

$$\left( -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right) r U_l(r) = 0 \quad (\text{I} - 26)$$

$E_l$  : Paramètre d'énergie.

## Chapitre I ——— Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

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

Les fonctions radiales définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du cœur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [19]. Comme le montre l'équation suivante :

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{d^2r} - U_1 \frac{d^2U_2}{d^2r} \quad (I - 27)$$

$U_1, U_2$  :sont les solutions radiales pour ces énergies  $E_1, E_2$  respectivement pour assurer la continuité de la fonction  $\phi(\vec{r})$  à la surface de la sphère (muffin-tin) **MT**, les coefficients  $A_{lm}$  doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes existantes dans la région interstitielle. Ainsi, après quelques calculs algébriques , nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (I - 28)$$

$J_l$  :La fonction de Bessel.

Où l'origine est prise au centre de la sphère dont le rayon de la sphère  $R_\alpha$ . Les coefficients  $A_{lm}$  sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes et le paramètre d'énergie  $E_L$  est un coefficient variationnel dans la méthode (APW). La fonction qui apparaît dans l'équation (I-19) est dépendante de  $r$ , et peut devenir nulle à la surface de la sphère **MT**, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées sur la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [20], ainsi que celui de Koelling [23]. Les modifications consistent à représenter la fonction d'onde  $\phi(r)$  à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et leurs dérivées par rapport à l'énergie  $\dot{U}_l(r)$ . Ces modifications ont donné la naissance de la méthode FP-LAPW.

### I.7.2 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées FP- LAPW

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (*Full Potential Linearized Augmented Plane Waves* : FP-LAPW) les fonctions de base dans les sphères **MT** sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}$  par rapport à l'énergie. Les fonctions  $U_l(r)$  sont définies comme dans la méthode APW (I-18) et la fonction  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}$  doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l = r U_l(r) \quad (I-29)$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_L(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(K+G)r} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (I-30)$$

Où  $A_{lm}$  : sont des coefficients correspondant à la fonction  $U_L$  .

$B_{lm}$  : sont des coefficients correspondant à la fonction  $\dot{U}_l$

### I.8. Le code WIEN2K

#### I.8.1. La structure du code Wien2k

Les simulations numériques permettent aujourd'hui de connaître les propriétés structurales et électroniques de la matière étudiée, parmi ces méthodes ab initio, on a la méthode linéaire des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui a utilisé pour calculer les structures électroniques, cette méthode est introduite dans le code wien2k qui est développé par Blaha et ces collaborations [21]. Les différentes étapes de ce programme sont montrées dans la figure I.3, le calcul se fait en trois étapes :

#### A. L'initialisation

- ✚ La création du fichier cas. Structe qui contient le paramètre de réseau, les rayons muffin-tin et la structure cristalline.
- ✚ *NN* : Calcul de la distance entre les plus proches voisins jusqu'à une distance indiquée pour vérifier le non chevauchement des sphères muffin-tin.
- ✚ *LSTART* : pour le choix du potentiel d'échange et de corrélation.
- ✚ *SYMMETRY* : génération et vérification des opérations de symétrie Spatiale.
- ✚ *KGEN* : génère des points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin.
- ✚ *DSTART* : calcul de la densité de charge du cristal par la superposition des densités atomiques.

#### B. Le cycle auto cohérent (SCF)

# Chapitre I ——— Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

---

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

- ✚ *LAPW0* : calcule le potentiel à partir de la densité calculée par LSTART.
- ✚ *LAPW1* : Calcule les valeurs et les vecteurs propres.
- ✚ *LAPW2* : calcule la densité de charge de valence.
- ✚ *LCORE* : calcule les états du cœur.

## C. Le calcul des propriétés

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes suivants :

- ✚ *OPTIMIZE* : Ce programme détermine l'énergie totale en fonction du volume pour trouver le paramètre du réseau et le module de compressibilité.
- ✚ *LAPW5* : Ce programme génère la densité de charge.
- ✚ *TETRA* : Ce programme détermine la densité d'état totale et partielle.
- ✚ *SPAGHETTI* : Ce programme calcule la structure de bandes.
- ✚ *OPTIC* : Calcule les propriétés optiques.

## I .9. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté la méthodologie nécessaire pour l'étude théorique d'un système solide périodique à N corps. Cette présentation a été entamée par l'équation de Schrödinger et s'est terminée par le code WIEN2K

## Références

- [1] Cottenier, S. (2004). "Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction." KU Leuven, Belgium : InstituutvoorKernenStralingsfysica,
- [2] IyesMESBAHI(2018). étudedft des propriétés électroniques de Films minces mose2. Mémoire de master. Université mouloud Mammeri de tizi-ouzou.33 p.
- [3] Kohn, W and Sham, Lu Jeu. Self-consistent equations including exchange and correlation effects.Physical review, 1965, vol. 140, no 4A, p. A1133.
- [4]Hohenberg, P. and Kohn W, Inhomogeneous Electron Gas Physical Review 136. 1964.
- [5]Born, Max et Oppenheimer, Robert. Zurquantentheorie der molekeln.Annalen der physik, 1927, vol. 389, no 20, p. 457-484.
- [6] Hartree, D.R. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field.Part I. Theory and methods.in Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. 1928. Cambridge University Press
- [7] Tao, Jianmin, Perdew, John P., Staroverov, Viktor N., et al. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. Phys. Rev.Lett., 2003, vol. 91, No 14, p. 146401.
- [8] Sham, L. J. et Kohn, Walter. One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas. Physical Review, 1966, vol. 145, no 2, p. 561.
- [9] Ashcroft, Neil W. etMermin, N. David. Solid State Physics, ch. 2. Pacific Grove: Brooks/Cole, 1976, p. 29-55.
- [10] Ceperley, David M. et Alder, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. Phys. Rev. Lett., 1980, vol. 45, no 7, p. 566.

## **Chapitre I ——— Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)**

---

[11]Kumar, V. Miniworkshop on Methods of Electronic Structure. Lectures on methods of electronic structure calculations : proceedings of the Miniworkshop on "Methods of Electronic Structure Calculations" ... ICTP, Trieste, Italy, 10 August - 4 September 1992. Singapore u.a.: World Scientific.

[12]Perdew, John P., Chevary, John A., Vosko, Sy H., et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. Physical review B, 1992, vol. 46, no 11, p. 6671

[13]Perdew, J. P., Burke, K., et Ernzerhof, M. Perdew, burke, and ernzerhof reply. Phys. Rev. Lett., 1998, vol. 80, no 4, p. 89

[14]F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102, 226(2009).

[15]A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124. 221 (2006).

[16]F. Tran, P. Blaha and K. Schwarz, J. Phy. Condens. Matter 19, 196 (2007).

[17]Tran F, Blaha P and Schwarz K, J. Phy. Condens. Matter 19 (2007) 196208

[18]J. C. Slater(1937).). Phys. Rev. 51 846.

[19]D.D. Koelling et G.O. Arbman, J. Phys. F 5 (1975) 2041.

[20]M.Z. Huang, W. Y. Ching, J. Phys. Chem Solids. 46 (1985) 977.

[21]P. Blaha, K. Schwarz, P. I Sorantin, S. B. Trickey, Compt. Phy. Commun, (WIEN2K c'est le mis a jour du code WIEN).

C  
H  
A  
P  
I  
T  
R  
E  
E  
II

---

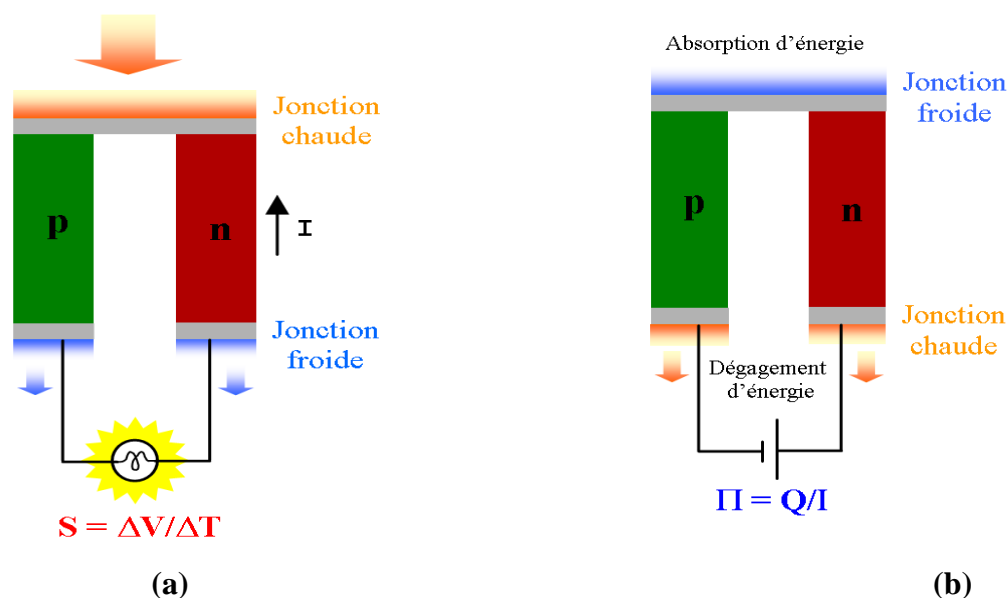
*CHAPITRE II*

*GENERALITES SUR LA  
THERMOELECTRICITE*

---

## II.1. Introduction

Dans un contexte où la maîtrise de l'énergie devient un paramètre incontournable de nos modes de vie, les matériaux thermoélectriques (TE) qui permettent la conversion directe de la chaleur en énergie électrique et *vis versa* ouvrent des perspectives très prometteuses. Ces matériaux sont destinés à être intégrés dans des dispositifs utilisables aussi bien pour la génération (Effet Seebeck) de l'électricité à partir de la chaleur disponible du fait d'un gradient de température (Figure 1a) que pour la réfrigération (Effet Peltier) par pompage de chaleur sous l'effet d'un courant électrique appliqué (Figure 1b). Les matériaux TE 'oxydes' sont d'une part propres, n'émettent pas de gaz à effet de serre et sont peu coûteux ; cependant ils présentent un point faible: une efficacité de conversion TE insuffisante à ce jour



**Figure II.1:** Modes de conversion thermoélectrique (a) génération électrique (effet Seebeck) et (b) réfrigération (effet Peltier).

Les générateurs thermoélectriques sont constitués de modules comprenant plusieurs couples de matériaux de types n et p connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle (Figure II.2). La diffusion de la chaleur absorbée du côté chaud vers le côté froid s'accompagne d'une circulation des porteurs de charge dans le même sens produisant ainsi une puissance électrique. Ces générateurs ont déjà trouvé des applications où leurs avantages compensent leurs faibles performances. Ils ont servi pour alimenter, sur de longues périodes, les sondes spatiales de la NASA, et retiennent aujourd'hui une attention toute particulière pour exploiter une partie d'énergie rejetée sous forme de chaleur de la consommation mondiale. Les réfrigérateurs, pour leur part, sont employés pour évacuer la chaleur produite par

les composants électroniques ou pour générer du froid pour des applications à usage domestique, industriel, médical, etc.

La plupart des dispositifs TE sont fabriqués à partir de semi-conducteurs fortement dopés (Si, Ge...) ou de tellure de bismuth. Actuellement, leur rendement est insuffisant pour concurrencer économiquement les systèmes de refroidissement ou de génération traditionnels,

Ce qui freine leur utilisation à grande échelle. Mais les avancées réalisées dans la compréhension des phénomènes physiques liés à la thermoélectricité et dans le développement des nouveaux matériaux ont ouvert de nouvelles perspectives. En fait, des matériaux présentant des performances plus intéressantes, thermiquement et chimiquement stables et/ou capables d'opérer sous air et sur des gammes de température plus larges ont été récemment développés.

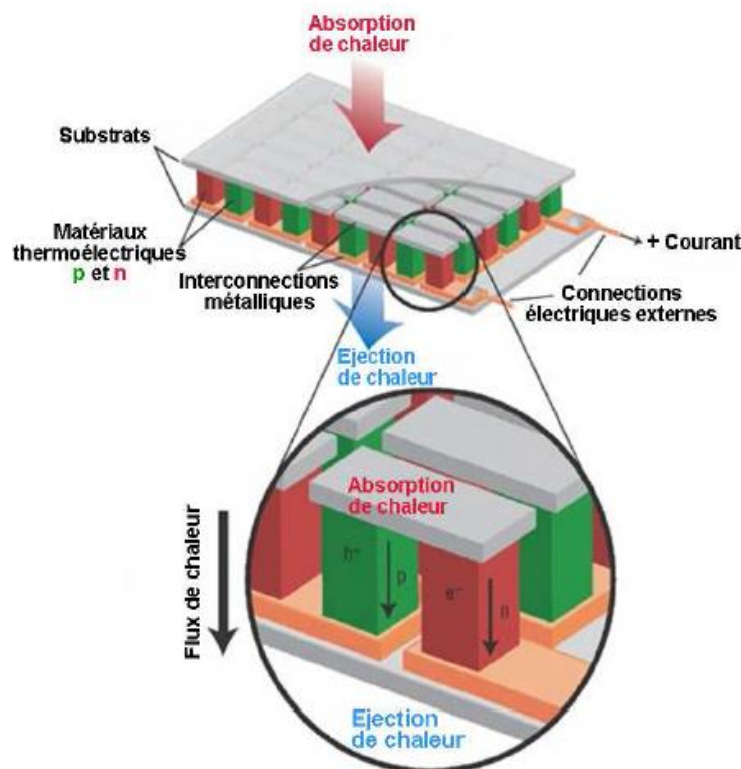


Figure II.2: Schéma d'un module thermoélectrique (générateur)

### II.2. Historique des matériaux thermoélectriques

Volta semble être le premier à avoir mis en évidence le phénomène thermoélectrique en 1794.

Mario Glozzi, dans son livre '*StoriadellaFisica*', paru en 1796, rapporte que Volta avait relevé l'effet d'un courant électrique sur une grenouille à une extrémité d'un conducteur

enfer quand l'autre était plongée dans de l'eau bouillante. Il s'agit bien d'un phénomène thermoélectrique.

En 1821, le physicien allemand Thomas Johann Seebeck (1770-1831) remarqua la déviation d'une aiguille métallique placée près d'une spire faite de deux conducteurs de nature différente et dont les deux jonctions sont soumises à un gradient de température. Il constata aussi que la magnitude de cette déviation est proportionnelle à la différence de température et dépend des propriétés de conduction des matériaux. Il assigna d'abord cette déviation à l'action du champ magnétique induit par la température [1], mais réalisa par la suite qu'elle est le résultat d'un courant électrique produit par le gradient de température présent dans le circuit fermé, qui génère une différence de potentiel proportionnelle au gradient de température ( $\Delta T = T_C - T_F$ ) entre les deux jonctions chaude et froide. Cette proportionnalité est traduite par le coefficient Seebeck ( $S$  [ $V \cdot K^{-1}$ ]), souvent appelé pouvoir thermoélectrique

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (\text{II. 1})$$

Il a ensuite testé cet effet sur un grand nombre de matériaux et les a classés dans l'ordre de leur produit  $S \times s$ , où  $s$  la conductivité électrique [ $S^{-1} \cdot m^{-1}$ ].

L'application la plus fréquente de l'effet Seebeck est la mesure de température à l'aide d'un thermocouple.

Cette découverte a été suivie par celle d'un horloger et physicien français Jean Charles Athanase Peltier (1785-1845) en 1834, qui a mis en évidence un effet inverse et complémentaire de celui de Seebeck. Il observa des variations de température à la jonction entre deux conducteurs différents dans lesquels il faisait passer un courant électrique, ce phénomène est appelé effet Peltier [2]. Remarquons que Peltier n'a pas relevé la relation entre cet effet et les observations de Seebeck. C'est le scientifique russe, Emil Lenz (1804-1865), qui a donné, en 1838, une explication à la nature de cet effet en précisant que selon la direction du courant, la chaleur est absorbée ou dégagée au niveau de la jonction entre les deux conducteurs [3]. Il en fit la démonstration en gelant de l'eau au niveau d'une jonction en bismuth et cuivre, et en la faisant fondre en inversant le sens du courant. Le coefficient Peltier ( $P$  [ $V$ ]) est donc donné par le rapport entre la chaleur  $Q$  [ $J \cdot s^{-1}$ ] absorbée ou générée à une jonction, et le courant appliqué ( $I$  [ $A$ ]) :

$$\pi = \frac{Q}{I} \quad (\text{II. 2})$$

En 1851, William Thomson établit une relation entre les coefficients Seebeck et Peltier et ajouta un troisième effet thermoélectrique, dit effet Thomson[4]. Il explique qu'un matériau parcouru par un courant électrique et soumis à un gradient de température échange de la chaleur avec le milieu extérieur, et réciproquement, un courant électrique est généré par un matériau soumis à un gradient de température et parcouru par un flux de chaleur. Il en conclut donc que la chaleur, absorbée ou émise, est liée au courant électrique et au gradient thermique par la relation suivante :

$$q = \rho \cdot J^2 - \mu_T J \frac{dT}{dX} \quad (\text{II. 3})$$

Avec  $\rho$  est la résistivité électrique [ $W.m$ ],  $J$  la densité du courant [ $A.m^{-2}$ ],  $\frac{dT}{dX}$  le gradient thermique le long du matériau et  $\mu_T$  le coefficient Thomson [ $V.K^{-1}$ ]. L'effet Thomson ne nécessite pas la présence d'une jonction et peut être mis en évidence à l'aide d'un seul matériau à la différence des effets Seebeck et Peltier.

En 1885, Rayleigh envisagea la possibilité d'utiliser l'effet thermoélectrique pour la génération d'électricité[5]. Finalement, c'est Altenkirch qui suggéra, en 1909 et 1911, une théorie de la thermogénération et la réfrigération thermoélectrique[6-7] en énonçant qu'un bon matériau thermoélectrique doit avoir un fort coefficient Seebeck ( $S$ ), une faible conductivité thermique ( $K$  [ $W.m^{-1}.K^{-1}$ ]) et une faible résistivité électrique ( $r$ ). Ces trois paramètres inter indépendants sont utilisés pour déterminer la qualité d'un matériau thermoélectrique, ainsi le terme  $Z$  [ $K^{-1}$ ] exprimée par la relation :

$$Z = \frac{S^2}{\rho \cdot \kappa} \quad (\text{II. 4})$$

est appelé facteur de mérite thermoélectrique, et souvent remplacé par le terme sans dimension  $ZT$ , qui permet la comparaison entre les différents matériaux.

Les chercheurs se sont d'abord focalisés sur l'étude des métaux et des alliages de métaux, mais ils se rendirent vite compte qu'avec des coefficients Seebeck  $S$  avoisinant  $\pm 10 \mu V.K^{-1}$  et une grande conductivité thermique électronique, ces matériaux ne sont pas de bons candidats pour la production de l'énergie électrique ou la réfrigération. En effet, le rendement des dispositifs thermoélectriques constitués des métaux ne dépassait pas 1%. Dans ces matériaux, le rapport entre les conductivités électrique  $\sigma$  et thermique  $\kappa$  est constant à une température donnée, comme l'énonçait la loi de Wiedemann-Franz[8]; il est donc impossible d'augmenter  $\sigma$  et diminuer  $\kappa$  simultanément dans les métaux.

C'est avec le développement des semi conducteurs à partir de la fin des années trente que l'intérêt à la thermoélectricité a repris. En effet, leurs coefficients Seebeck dépassant  $100\mu\text{VK}^{-1}$  permettraient la fabrication de dispositifs avec des rendements de l'ordre de 5%. En 1954, Goldsmid et Douglas montrèrent que les réfrigérateurs thermoélectriques permettraient d'obtenir des températures en dessous de  $0^\circ\text{C}$ [9]. Malheureusement les semi conducteurs de large gap ont une faible conductivité électrique et ne peuvent donc être appropriés à des applications thermoélectriques. Mais deux ans plus tard et ses collègues montrèrent que les semi-conducteurs, utilisés à cette époque pour des applications transistor, ont une conductivité électrique beaucoup plus grande et présentent aussi des propriétés thermoélectriques intéressantes[10]. Ensuite de nombreuses recherches, motivées par d'éventuelles applications militaires, ont été menées, notamment dans des laboratoires américains, et ont permis d'obtenir des semi-conducteurs avec des valeurs de  $ZT$  voisines de 1,5. Enfin, la conquête spatiale et la crise pétrolière de 1974 boostèrent les recherches de sources d'énergies alternatives, entre autres, les matériaux thermoélectriques.

### II. 3. La réfrigération thermoélectrique

Les refroidisseurs exploitant l'effet Peltier peuvent trouver leurs applications dans le domaine de l'électronique pour refroidir par exemple les transistors de puissance ou les détecteurs optoélectroniques, ou dans le domaine de l'instrumentation pour ajuster la température des cellules détectrices infrarouge ou des lasers de télécommunication. Ils sont également utilisés dans les dispositifs portatifs, par exemple dans le secteur médical pour entretenir le refroidissement des enceintes servant au transport du plasma sanguin, ou pour des platines de microscopes, des glacières commerciales, etc.

### II.4. Les effets thermoélectriques

#### II.4.1. L'effet Seebeck

Nous considérons un circuit formé de deux matériaux conducteurs différents A et B connectés électriquement en série et thermiquement en parallèle comme l'illustre la figure II 5.

Si les jonctions aux extrémités 1 et 2 sont soumises à des températures respectives  $T_1$  et  $T_2$ , avec  $T_1 > T_2$ , il y a alors apparition d'une différence de potentiel entre les deux points 3 et 4 exprimée par l'équation suivante :

$$\Delta V = (S_A - S_B) * (T_1 - T_2) = S_{AB} * \Delta T \quad (\text{II. 5})$$

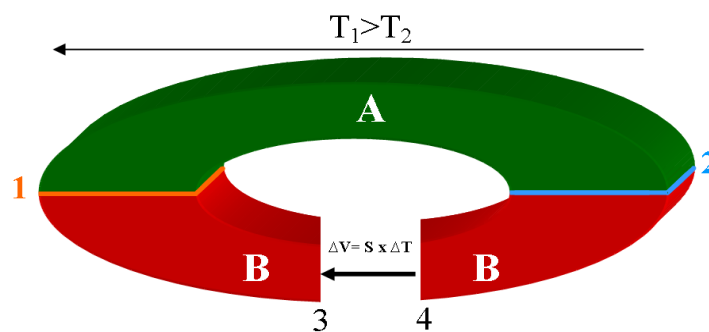
Avec  $S_{AB}$ , le coefficient Seebeck différentiel entre les deux matériaux A et B.

Le signe du coefficient Seebeck est positif si le courant électrique, provoqué par la différence

de potentiel, circule dans le sens opposé à celui du flux de chaleur qui va de la jonction chaude ( $T_1$ ) vers la jonction froide ( $T_2$ ).

Lorsqu'une face d'un matériau thermoélectrique est chauffée, les électrons, porteurs de charges négatives, acquièrent plus d'énergie cinétique, et se déplacent par conséquent plus facilement dans le matériau. Ils diffusent de la face chaude vers la face froide et s'accumulent ensuite à celle-ci. Les trous, porteurs de charges positives, s'amoncellent par conséquent à la face chaude. Cette accumulation de charges sur les deux faces génère une différence de potentiel entre les deux jonctions, et un courant électrique lorsque les deux faces sont connectées. Ce courant est maintenu tant que le gradient de température existe entre les deux faces du matériau.

Il est important de noter que le coefficient Seebeck  $S$  varie sensiblement avec la température



**Figure II.3:** Schéma illustrant l'effet Seebeck

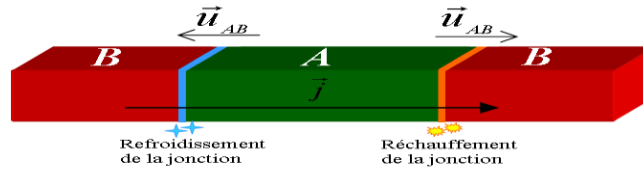
### II.4.2. L'effet Peltier

Cet effet est inverse à celui de Seebeck. Lorsqu'on fait circuler un courant électrique dans le circuit formé des deux conducteurs différents A et B (Figure 6), un dégagement et une absorption de chaleur  $dQ$  se produisent au niveau des jonctions de ce circuit. L'énergie thermique émise ou absorbée par unités de surface et du temps est donnée par la relation :

$$dQ = (\pi_A - \pi_B) \vec{j} u_{AB} \quad (\text{II.6})$$

$\pi_A$  et  $\pi_B$  sont les coefficients Peltier (exprimés en V) respectifs des matériaux A et B,  $\vec{j}$  [A.m<sup>-2</sup>] la densité du courant et  $u_{AB}$  le vecteur unitaire adimensionnel dirigé du matériau A vers le matériau B au niveau de la jonction considérée. L'application d'un courant électrique provoque le refroidissement de la jonction où le courant circule du matériau dont le coefficient

Peltier est le plus faible vers le matériau dont le coefficient est le plus élevé et provoque ainsi l'échauffement de la seconde jonction.



**Figure II.4:** Schéma illustratif de l'effet Peltier

### II.4.3. L'effet Thomson

Ce troisième effet thermoélectrique met en évidence le lien entre l'effet Seebeck et l'effet Peltier. Si on fait passer un courant électrique dans un matériau soumis à un gradient de température, il sera produit ou absorbé, en fonction du sens du courant, de la chaleur  $q$  dont l'expression est donnée dans l'équation (II.3).  $\rho j^2$  représente la quantité de chaleur produite par effet joule.

Elle est souvent négligée, notamment pour les matériaux supposés homogènes, et donc l'équation (II.3) devient :

$$q = -\mu_T J \frac{dT}{dX} \quad (\text{II. 6})$$

### II.5. L'efficacité thermoélectrique

Altinkirch a montré qu'un bon matériau thermoélectrique doit posséder un fort coefficient Seebeck ( $S$ ), une faible résistivité électrique ( $\rho$ ) et une faible conductivité thermique ( $k$ ).

Ces propriétés sont liées entre elles par un facteur adimensionnel appelé facteur de mérite  $ZT$  et exprimé par l'équation suivante [11] :

$$ZT = \frac{S^2}{\rho \cdot k} * T = \frac{PF}{k} * T \quad (\text{II. 7})$$

$PF = \frac{S^2}{\rho}$  est le facteur de puissance, exprimé en  $W.m^{-1}.K^{-2}$ , et également utilisé pour comparer différents matériaux. Il est d'autant meilleur que le gap sera étroit pour les semi-conducteurs [12]. La conductivité thermique ( $\kappa$ ) résulte en général de deux contributions distinctes  $\kappa = \kappa_e + \kappa_r$  :

Conductivité thermique électronique ( $\kappa_e$ ) due aux déplacements des porteurs de charge et conductivité thermique du réseau ( $\kappa_r$ ) due aux phonons.

## Chapitre II ————— Généralités sur la thermoélectricité

Pour un module thermoélectrique constitué de deux matériaux, types p et n, le facteur demérite peut être déterminé par la relation suivante(13) :

$$ZT = T * \frac{(S_p - S_n)^2}{\left(\left(\frac{K_n}{\sigma_n}\right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{K_p}{\sigma_p}\right)^{\frac{1}{2}}\right)^2} \quad (\text{II. 8})$$

Le rendement de la thermo génération ( $\mu$ ) et le coefficient de performance en mode deréfrigération ( $\emptyset$ ) sont directement liés à la valeur de ZT.  $\mu$  est défini comme le rapport toujours inférieur à l'unité, de la puissance électrique (W) générée par le module, qui doit être la plus élevée possible, sur la puissance thermique ( $Q_c$ ) absorbée du coté chaud, que l'on souhaite minimiser ( $\emptyset$ ) est caractérisé par le rapport de la puissance thermique émise du coté froid ( $Q_F$ ), que l'on essaye de maximiser, divisée par la puissance électrique (W) fournie au module que l'on souhaite minimiser.

$$\mu = \frac{W}{Q_C} = \frac{T_C - T_F}{T_C} * \frac{(1 + ZT)^{\frac{1}{2}} - 1}{(1 + ZT)^{\frac{1}{2}} - \frac{T_F}{T_C}} \quad (\text{II. 9})$$

$$\emptyset = \frac{Q_F}{W} = \frac{T_F}{T_C - T_F} * \frac{(1 + ZT)^{\frac{1}{2}} - \frac{T_F}{T_C}}{(1 + ZT)^{\frac{1}{2}} + 1} \quad (\text{II. 10})$$

Avec  $T = \frac{T_C - T_F}{2}$ . Les expressions de  $\mu$  et  $\emptyset$  se présentent comme le produit de deux termes où le premier ( $\frac{T_C - T_F}{T_C}$  ou  $\frac{T_F}{T_C - T_F}$ ) correspond aux performances d'un dispositif idéal, appelée machine de Carnot. Comme toute machine thermique diatherme, les convertisseurs thermoélectriques obéissent aux lois de la thermodynamique, et donc leurs performances ne peuvent pas dépasser celles-ci.

Le second terme  $\left(\frac{(1+ZT)^{\frac{1}{2}} - 1}{(1+ZT)^{\frac{1}{2}} - \frac{T_F}{T_C}}\right)$  ou  $\left(\frac{(1+ZT)^{\frac{1}{2}} - \frac{T_F}{T_C}}{(1+ZT)^{\frac{1}{2}} + 1}\right)$ , inférieur à l'unité, ne dépend, outre  $T_F$  et  $T_C$ , que

des caractéristiques électriques et thermiques des deux types de matériaux thermoélectriques à travers le facteur de mérite ZT.

Un générateur, exploitant l'effet Seebeck, aura un rendement  $\mu$  d'autant meilleur que l'écart de température appliqué est grand. D'autre part, plus ZT sera élevé et plus grand sera  $\mu$

Un réfrigérateur, utilisant l'effet Peltier, aura un coefficient de performance  $\emptyset$  d'autant meilleur, pour un rapport de température  $\frac{T_C}{T_F}$  donné, si le facteur de ZT est élevé. Il produira des écarts de température plus importants si ce facteur est élevé.

Donc l'efficacité est d'autant meilleure que la valeur de  $ZT$  est élevée, et lorsque celle-ci tend vers l'infinie, l'efficacité est égale au rendement du Carnot (14)

Dans la pratique, les deux matériaux de porteurs 'n' et 'p' ont des paramètres thermoélectriques similaires, ce qui permet de considérer l'expression du facteur de mérite donnée par l'équation II.7.

Il apparaît clairement alors qu'une meilleure efficacité thermoélectrique peut être atteinte si les trois conditions ci-dessous sont remplies :

i) Un coefficient Seebeck  $S$  élevé dans le but de générer une différence de potentielle élevée.

ii) Une faible résistivité électrique afin de minimiser les pertes de chaleur par effet Joule.

iii) Une faible conductivité thermique  $\kappa$  en vue de maintenir un gradient de température suffisant entre les deux jonctions chaude et froide et de réduire la fuite de chaleur.

Nous examinons dans ce qui suit, l'influence des paramètres  $S$ ,  $\rho$  et  $\kappa$  sur le facteur de mérite  $ZT$  ainsi que les relations entre eux.

### II.6. La conductivité électrique

La conductivité électrique,  $\sigma = \frac{1}{\rho}$  peut être définie comme le résultat des porteurs de charges en mouvement. Lorsqu'une différence de potentiel est présente le long d'un conducteur, les porteurs de charges mobiles génèrent un courant électrique. Pour chaque matériau conducteur, la conductivité  $\sigma$ , est donnée par la relation suivante :

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu \quad (\text{II. 10})$$

Avec  $n$  la concentration des porteurs de charge,  $e$  la charge du porteur égale  $1.602 \cdot 10^{-19} \text{C}$  et  $\mu$  la mobilité de ces porteurs exprimée en  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$

La mobilité peut, quant à elle, être donnée en fonction de  $e$ ,  $m^*$  et le temps de relaxation des porteurs de charge  $\tau$  :

$$\mu = \frac{e \cdot \tau}{m^*} \quad (\text{II. 11})$$

Les matériaux contenant des éléments ayant une électronégativité similaire ont vraisemblablement un temps de relaxation plus élevé et il en résulte une conductivité électrique plus élevée [16]. La masse effective a un rôle important pour la mobilité du porteur et donc responsable des propriétés de transport dans un cristal. Elle peut être exprimée en fonction de la dérivée seconde de l'énergie  $E$  par rapport à  $k$  :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} * \frac{d^2 E}{dk^2} \quad (\text{II. 12})$$

La masse effective  $m^*$  dépend de la largeur de la bande d'énergie[17]. Les bandes larges ont  $m^*$  plus faible ce qui se traduit par une mobilité et une conductivité électrique plus élevées en comparaison avec les bandes étroites.

Il est important de noter que la conductivité électrique  $\sigma$  dépend de la température. Dans les métaux,  $\sigma$  diminue quand la température augmente parce que la mobilité diminue en raison de l'augmentation des vibrations du réseau (phonon) et la diminution du temps de relaxation avec la température. Mais dans les semi-conducteurs, l'augmentation de la température conduit à l'accroissement du nombre des porteurs de charge mobiles et finalement à l'augmentation de la conductivité électrique. Le nombre de porteurs dans les semi-conducteurs intrinsèques varie exponentiellement avec le gap de la bande d'énergie et la température ( $\exp(-E_g / 2kT)$ ).

### II.7. La conductivité thermique

La conductivité thermique,  $\kappa$ , exprime la chaleur transférée par les porteurs de charge et les vibrations du réseau (phonons) à travers un matériau. Elle est donc la somme de ces deux contributions :

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_r \quad (\text{II. 13})$$

Dans les métaux, la conductivité thermique électronique  $\kappa_e$  est prédominante et la contribution des phonons  $\kappa_r$  a un effet beaucoup plus faible.

La loi de Weidemann-Franz met en évidence la dépendance entre  $\kappa_e$  et la conductivité électrique,  $\sigma$  à l'aide de la relation suivante:

$$\kappa_e = L \cdot \sigma \cdot T \quad (\text{II. 14})$$

Où  $T$  est la température en K et  $L$  le nombre de Lorentz exprimé en  $V^2 \cdot K^{-2}$ . Pour les métaux,  $L$  est une constante définie dans le modèle des électrons libres par la relation  $L = \frac{1}{3} \left( \frac{\pi k_B}{e} \right)^2$  et égale à  $2,4510^{-8} (V/K)^2$ . Pour les semi-conducteurs,  $L$  est fonction de l'énergie des porteurs  $E$  et de la conductivité électrique  $\sigma(E)$  comme il est exprimé par Whitlow[18].

$$L = \frac{k_B^2}{e^2} \left( \frac{\int E^2 \sigma(E) \partial E \cdot \int \sigma(E) \partial E - (\int E \sigma(E) \partial E)^2}{(\int \sigma(E) \partial E)^2} \right) \quad (\text{II. 15})$$

En utilisant l'expression du facteur de mérite  $ZT$  et la loi de Weidemann-Franz, nous pouvons écrire :

$$ZT = \left( \frac{S^2}{L} \right) \left( 1 + \frac{K_r}{k_e} \right)^{-1} \quad (\text{II. 16})$$

Cette expression montre clairement que les matériaux ayant un fort coefficient Seebeck  $S$ , une conductivité électronique  $\kappa_e$  élevée et une faible conductivité du réseau  $K_r$  peuvent atteindre des valeurs très intéressantes de  $ZT$ . Les métaux ont  $\kappa_e$  élevée et  $S$  très faible, ce qui fait d'eux des matériaux inappropriés pour des applications thermoélectriques. Par ailleurs, les semi-conducteurs ont des coefficients  $S$  plus élevés, une faible contribution électronique  $\kappa_e$  à la conductivité thermique, il faut donc chercher à réduire la contribution des phonons  $K_r$  afin d'améliorer le facteur de mérite  $ZT$ .

Nous concluons alors que l'augmentation de la conductivité électrique est corrélée à une diminution du coefficient Seebeck, mais il est possible de baisser  $\kappa_e$  sans affecter les autres propriétés de transport du matériau.

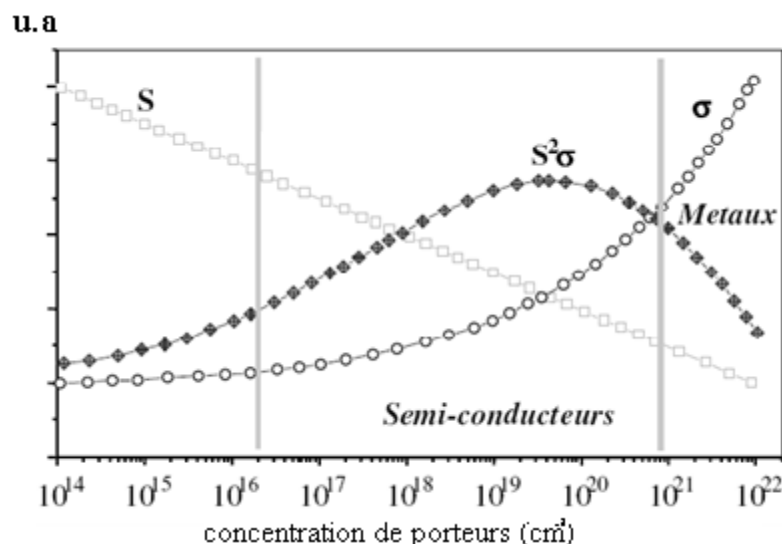
La conduction thermique est généralement définie comme un transfert d'énergie au sein d'un système sans transport macroscopique de la matière. Elle est représentée à l'échelle moléculaire par deux mécanismes prépondérants : le mécanisme de type électronique et le mécanisme de type vibratoire. Gerl et Issi [19] ont donné une représentation détaillée de ces mécanismes sur laquelle s'appuie la brève description qui suit.

### II.8. Optimisation des matériaux thermoélectriques

Le paragraphe précédent nous a permis d'établir que les paramètres à optimiser en vue d'obtenir un bon matériau thermoélectrique sont les coefficients de transport électrique et thermique du matériau.

Les trois coefficients  $S$ ,  $\kappa$  et  $\sigma$  qui interviennent dans la définition du facteur de mérite  $ZT$ , ne sont pas indépendants les uns des autres. En effet, tous dépendent de la concentration de porteurs de charge. La figure II.7 représente les variations de ses trois paramètres en fonction du logarithme de la concentration en porteurs de charge.

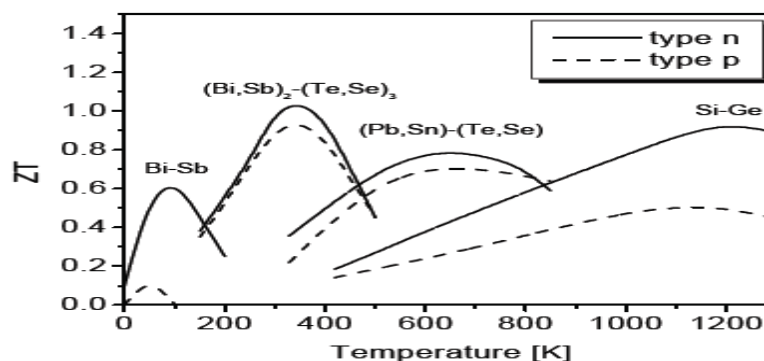
Les meilleures valeurs du facteur de puissance sont observées dans la gamme de concentration de porteurs de charges  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  à  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ .



**Figure II.5:** Variation schématique des propriétés thermoélectriques des solides en fonction de la concentration en porteurs de charge à la température ambiante [20].

### II.9. Matériaux conventionnels

Au cours du siècle dernier, un grand nombre de matériaux ont été étudiés. Les alliages bismuth-antimoine, la famille des tellures de bismuth et de plomb ainsi que les alliages silicium-germanium constituent l'essentiel des matériaux de référence, chacune de ces familles n'est efficace que sur une plage de température restreinte.



**Figure II.6:** Evolution de ZT en fonction de la température pour les matériaux conventionnels de type n et type p [21].

Pour les basses températures, le matériau le plus utilisé actuellement en réfrigération thermoélectrique est à base de bismuth et de tellure Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Un autre matériau thermoélectrique formé sur la base de Bismuth et Antimoine présente des propriétés thermoélectriques relativement moyennes (ZT = 0,6), de type n dans le domaine de températures 150-200 K.

Dans le domaine de température 550-750 K, le matériau le plus utilisé est le tellure de plomb et ses dérivés (Pb, Sn) Te.

Pour les hautes températures, les alliages à base de silicium et germanium possèdent de bonnes propriétés thermoélectriques au-dessus de 1000 K et sont conçus pour des applications de génération d'électricité dans le domaine spatial. Cependant, ces matériaux coûtent très cher.

### II.10. Les matériaux non conventionnels

#### II.10.1. Les skutterudites

Historiquement, le mot « skutterudite » est dérivé du nom d'une ville en Norvège, Skutterud, où des minéraux de cette famille ( $\text{CoAs}_3$ ) ont été découverts. Leur structure cristalline a été caractérisée en 1928 par I. Oftung [22]. En général, les skutterudites possèdent la formule chimique  $\text{TX}_3$  où le métal de transition  $T$  peut être le cobalt (Co), le rhodium (Rh) ou l'iridium (Ir). Le pnictogène  $X$  peut être le phosphore (P), l'arsenic (As) ou l'antimoine (Sb). La structure cristalline de ces composés est qualifiée d'ouverte du fait de la présence de deux grands vides par cellule unitaire offrant la possibilité d'insérer divers éléments. La famille des skutterudites a depuis suscité un énorme intérêt en thermoélectricité en raison de la grande variété des phénomènes électroniques et magnétiques qu'elle présente [23].

Les skutterudites remplies présentent des valeurs de pouvoir thermoélectrique élevées pouvant atteindre les  $150 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  et ce, même pour des concentrations de porteurs de charge élevées. Ces matériaux présentent aussi l'avantage d'avoir une conductivité thermique de réseau extrêmement faible, essentiellement en raison d'une diffusion accentuée des phonons par les ions présents dans les cavités de la structure.

#### II.10.2. Les clathrates

Le terme clathrate est généralement utilisé en chimie pour décrire une structure à cages dans laquelle certains atomes (que l'on insère ou qui sont déjà présents dans la structure) résident au centre de polyèdres complexes. Bien qu'un grand nombre de types de clathrates existe [24-25], les clathrates dits de type I sont les composés qui demeurent encore aujourd'hui les plus étudiés d'un point de vue thermoélectrique. Les clathrates de type I possèdent une formule chimique générale  $A_8B_{16}E_{30}$  avec  $A = \text{Na, K, Ba}$ ;  $B = \text{Zn, Cd, Ga, As, Sb, ou Bi}$  et  $E = \text{Al, In, Si, Ge, Sn}$ . Ces composés cristallisent dans une structure cubique décrite dans le groupe d'espace  $Pm\bar{3}n$  [24] avec un paramètre de maille  $a$  de l'ordre de  $10 \text{ \AA}$ .

### II.10.3. Les tétraédrites

Le terme tétraédrite désigne une classe de minéraux appartenant à la famille générale des falhores [26] que l'on retrouve comme sous-produit de minerais desquels est extrait le cuivre. Ces matériaux se rencontrent principalement dans les veines hydrothermales qui se sont constituées à faible ou moyenne température. Par conséquent, ils se rencontrent très fréquemment dans la nature et ont été découverts sur de nombreux sites à travers le monde. Ils sont facilement exploitables et dépourvus d'éléments toxiques.

La formule chimique générale de ces composés peut se mettre sous la forme  $A_{12}X_4Y_{13}$  où  $A$  est un métal de transition (Cu, Ag, Zn, Ni, Fe, Co, Mn),  $X$  est un pnictide (Sb, As, Te ou bien faible concentration) et  $Y$  est un élément chalcogène (S ou Se en faible concentration) [27-28]. Tous ces éléments sont susceptibles d'entrer dans la composition chimique des tétraédrites et de nombreux travaux effectués en minéralogie ont eu pour but de déterminer leur composition en fonction de leur provenance géographique. En minéralogie, plusieurs noms leur ont été attribués en fonction de leur composition et de leur provenance [26]. Par exemple, le terme tétraédrite fait référence aux composés riches en Sb ( $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ ) alors que les composés riches en As ( $Cu_{12}As_{4-x}Sb_xS_{13}$ ) sont dénommés ténnantites [29]. Les principales sous-familles sont regroupées ainsi que les solutions solides qu'elles sont susceptibles de former entre elles.

Les tétraédrites cristallisent dans une structure cubique comprenant 58 atomes par maille [30]. Le paramètre de maille  $a$  de cette structure cubique, qui contient deux fois l'unité formulaire ( $Z=2$ ), est voisin de 10,36 Å [26]. Les éléments  $A$ ,  $X$  ou  $Y$  sont distribués sur 5 sites cristallographiques distincts [30]. Parmi toutes les compositions chimiques susceptibles d'exister, le composé  $Cu_{12}Sb_4S_{13}$  peut être considéré comme le composé parent de la famille des tétraédrites.

Les atomes de cuivre sont distribués sur deux sites cristallographiques et présentent par conséquent des environnements chimiques différents. Les premiers (Cu1) possèdent une coordination tétraédrique composée de trois atomes S et un atome Sb alors que les seconds (Cu2) possèdent une coordination trigonale composée de trois atomes de soufre voisins coplanaires (plans triangulaires grisés sur la Figure I-18). Sur les 13 atomes de S que comporte la structure, 12 présentent un environnement tétraédrique alors que l'environnement du dernier est composé de 6 atomes de Cu formant un octaèdre [31].

## Chapitre II — Généralités sur la thermoélectricité

---

L'une des caractéristiques majeures des tétraédrites rendant ces matériaux très attractifs d'un point de vue thermoélectrique est leur conductivité thermique de réseau extrêmement faible (environ  $0,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à 300 K). En plus de cette caractéristique cristallographique, la capacité qu'ont les atomes  $\text{Cu}_2$  à vibrer autour de leur position d'équilibre est un paramètre essentiel de ces matériaux.

### References

- [1] T. J. Seebeck, Magnetic Polarization of metals and minerals, Abhand. Deut. Akad. Wiss, Berlin, (1822).
- [2] J. C. Peltier, Ann. Chem. 1834, LVI, 371.
- [3] A. F. Ioffe, Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling, Infosearch, London, (1957).
- [4] W. Thomson, Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 91, (1851).
- [5] D. M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, Boca Raton, FL, (1995).
- [6] E. Altenkirch, Phis. Z., 10, (1909) 560.
- [7] E. Altenkirch, Phis. Z., 12, (1911) 920.
- [8] H. J. Goldsmid, Thermoelectric Refrigeration, Plenum Press, New York, NY, (1964).
- [9] H. J. Goldsmid, R. W. Douglas, Br. J. Appl. Phys., 5, (1954) 386.
- [10] A. F. Ioffe, S. V. Airapetyants, A. V. Ioffe, N. V. Kolomoets, L. S. Stilbans, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 106, (1956) 931.
- [11] F. J. DiSalvo, Science, 285, (1999) 703.
- [12] T. M. Tritt, M. A. Subramanian, Mat. Res. Bull., 31, (2006) 188.
- Chapitre I. La thermoélectricité - Application à la famille des oxydes lamellaires 62
- [13] G. S. Nolas, J. Sharp, H. J. Goldsmid, Thermoelectrics, Basic principles and new materials developments, Springer, New York, NY, (2001).
- [14] G. J. Snyder, T. S. Ursell, Phys. Rev. Lett., 91, (2003) 148301.
- [15] G. D. Mahan, Solid State Physics, Academic Press, 51, (1998) 81.
- [16] T. K. Reynolds, J. G. Bales, R. F. Kelley, F. J. DiSalvo, in Chemistry, Physics, and Materials Science of Thermoelectric Materials, Beyond Bismuth Telluride (Eds.: M. G. Kanatzidis, S. D. Mahanti, T. P. Hogan), Kluwer Academic/Plenum Publishers, Traverse City, MI., (2002).
- [17] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 7th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York City, NY, (1996).
- [18] L. W. Whithlow, T. Hirano, J. Appl. Phys., 78, No.9, (1995) 5460.
- [18] M. Gerl, J. Issi, Physique des matériaux, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1997.
- [20] M. Ait Hamouda, K. Ziouche, M. Haffar « *Etude du pouvoir thermoélectriques de couches de polysilicium dopées N et P de 20 à 450°C* », Institut d'électronique et microélectronique et de nanotechnologie IEMN, 2010.

- [21] V.D.ROS « *Les skutterudites : matériaux thermoélectriques performants pour la génération d'électricité* » matériaux 13-17 Novembre, Dijon, France, 2006.
- [22] Y. Moelo, Le Cahier des Micromonteurs (3), 81 (2000).
- [23] B. J. Wuensch, Z. Kristallogr. 119, 437 (1964).
- [24] L. Pauling, E. W. Neuman, Z. Kristallogr. 88, 54 (1934).
- [25] <http://www.mindat.org/min-3924.html>
- [26] K. Suekuni, K. Tsuruta, T. Ariga, M. Koyano, Appl. Phys. Express, 5, No. 5, 051201
- [27] X. Lu, D. T. Morelli, Y. Xia, F. Zhou, V. Ozolins, H. Chi, Adv. Energy Mater., (2012).

C  
H  
A  
P  
I  
T  
R  
E  
E  
I  
I  
I

---

*CHAPITRE III*

*DESCRIPTION DE LA  
ZONE D'ETUDE*

---

# ***Chapitre III—Matériels et approche méthodologique***

## **III.1. Introduction**

Les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques du composé  $\text{CaSiO}_3$  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 LDA, implémenté dans le package WIEN2k. Ce travail est élaboré en quatre étapes : Nous avons commencé par optimiser le paramètre du réseau (paramètre de maille). Nous avons calculé les propriétés électroniques telles que la structure de bande et la densité d'état. En se basant sur la structure de bande, nous avons également calculé les propriétés optiques comme la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction, et la réflectivité. Et enfin nous avons calculé les propriétés thermoélectriques.

## **III.2. La structure cristalline des matériaux pérovskites**

### **III.2.1. Définition**

Le nom pérovskite désignait à l'origine le minéral  $\text{CaSiO}_3$ . Découvert en 1839 par Gustav Rose dans l'Oural et nommée pérovskite en l'honneur du minéralogiste russe Lev Aleksievitch perovski (1792-1856). L'appellation pérovskite a été étendue par la suite aux composés cristallins de formule  $\text{ABX}_3$  où 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  $\text{ABO}_3$  (X=O).

La structure pérovskite  $\text{ABO}_3$  est constituée d'un enchainement tridimensionnel d'octaèdres  $\text{BO}_6$  connectés par les sommets tandis que le cation que location A et entouré de 12 atomes d'oxygéné.

### **III.2.2 Description de la structure**

Les pérovskites forment une large famille de matériaux cristallins dont le nom dérive d'un minéral naturel : ( $\text{CaSiO}_3$ ). 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  $\text{ABO}_3$ . La maille prototype contient une seule molécule  $\text{ABO}_3$  avec :

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

## Chapitre III—Matériels et approche méthodologique

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

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

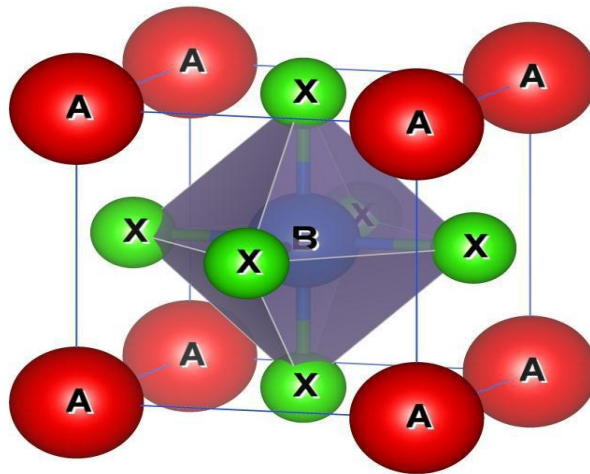
La structure pérovskite idéale présente une maille cubique simple dans le groupe de symétrie Pm3m ou :

De formule général ABX<sub>3</sub> et de géométrie cubique comme la montre

⇒A, un cation de grand rayon déposé aux sommets de la maille (0,0,0)

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

⇒X, 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 III.1:** structure cristalline pérovskite AB<sub>3</sub>

composé CaSiO<sub>3</sub>. La configuration électronique du composé CaSiO<sub>3</sub> donnée dans le tableau suivant :

Elément	Nombre d'électrons Z	Configuration électroniques
Ca	20	[Ar] 4s <sup>2</sup>
Si	40	[Kr] 4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>
O	8	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>

**Tableau III.1 :** les configurations électroniques de chaque élément du composé CaSiO<sub>3</sub>.

### III.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<sub>6</sub> phases de type pérovskite idéale de symétrie Pm-3m sont non polaires. Les phases Pola appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse. En effet, leurs mailles présentent des déformations

## Chapitre III—Matériels et approche méthodologique

légères et variées de type quadratique, orthorhombique où même rhomboédrique, dues à une très faible déformation correspondent à un tassement octaédrique d'oxygène avec décentrage de l'ion privilégiées par les éléments de symétrie du nouveau système cristallin [1].

### III.3.1. Détails de calcul

Nous présentons les premiers principes de calcul des propriétés structurales, électroniques et optiques des pérovskites  $\text{CaSiO}_3$ .

En utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) tel que implémenté dans le package WIEN2k.

Le potentiel d'échange et corrélation est traité par approximation de densité locale (LDA) pour calculer les propriétés structurelles et électroniques, pour mieux décrire les propriétés électroniques, nous avons également utilisé l'approche de (GGA) [1] utilisé pour les calculs électroniques et optiques. Cette approximation peut calculer les gaps énergétiques avec une précision similaire avec l'expérimental [2]. Le principe de la méthode FP-LAPW est de diviser l'espace en sphères Muffin-tin (MT) et une région interstitielle située entre les sphères. Afin d'éviter le chevauchement de ces sphères, leurs rayons ( $R_{\text{MT}}$ ) pour chaque composé sont illustrés dans le tableau Tableau III.2

Le composé	L'approximation	$R_{\text{mt}} * K_{\text{max}}$	$K_{\text{Points}}$	$R_{\text{MT}}(\text{Ca})$	$R_{\text{MT}}(\text{Si})$	$R_{\text{MT}}(\text{O})$
$\text{CaSiO}_3$	GGA	8	3000	2,27	1.49	1,73

**Tableau III.2:** Les valeurs de  $R_{\text{mt}} * K_{\text{max}}$ ,  $K_{\text{Points}}$ ,  $R_{\text{MT}}(\text{Ca})$ ,  $R_{\text{MT}}(\text{Zr})$ ,  $R_{\text{MT}}(\text{O})$  pour le composé  $\text{CaSiO}_3$ . La configuration électronique du composé  $\text{CaSiO}_3$  donnée dans le tableau suivant :

Élément	Nombre d'électrons Z	Configuration électroniques
Ca	20	[Ar] $4s^2$
Si	40	[Kr] $4d^2 5s^2$
O	8	[He] $2s^2 2p^4$

**Tableau III.3:** Les configurations électroniques de chaque élément du composé  $\text{CaSiO}_3$ .

# Chapitre III—Matériels et approche méthodologique

## III.3.2. Détermination des paramètres structuraux du composé CaSiO<sub>3</sub>

La première étape importante dans nos calculs, est la détermination des propriétés structurales du matériau étudié. La connaissance de ces informations nous permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, optique et thermoélectrique).

On utilise une procédure qui se base sur le principe de l'optimisation de l'énergie totale en fonction du volume pour la valeur du paramètre du réseau  $a$ . La courbe obtenue est ensuite ajustée à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan qui est donnée par l'expression suivante [3]:

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

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

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

La constante 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 :

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

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, la variation de l'énergie totale  $E(\text{Ry})$  en fonction du volume du composé CaSiO<sub>3</sub>.

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 l'état d'équilibre (température nulle et pression nulle).

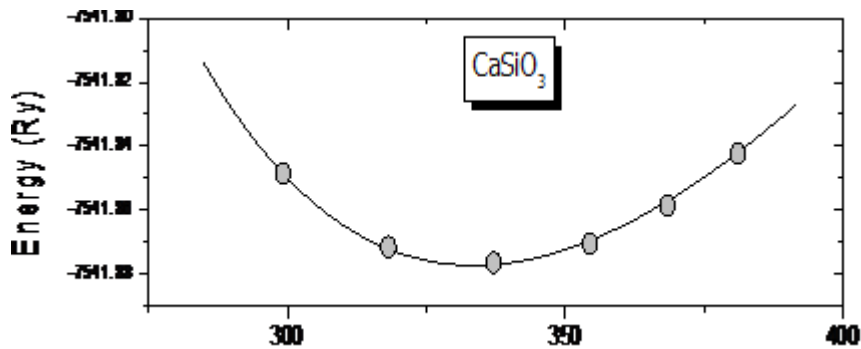


Figure III.2: La variation de l'énergie totale  $E(\text{Ry})$  en fonction du volume  $(\text{a.u.})^3$  ; du composé CaSiO<sub>3</sub>.

Le tableau ci-dessous (Tableau III.4) regroupe les résultats obtenus pour tous les paramètres d'équilibre tels que la constante du réseau  $a$ , et le module de compressibilité  $B$  et

## ***Chapitre III—Matériels et approche méthodologique***

sa première dérivée  $B'$ , et l'énergie minimale  $E_{\min}$  qui sont comparés avec d'autres résultats expérimentaux.

Nous avons aussi présenté les valeurs théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature, Comme le montre le tableau.

Le composé	Les paramètres	GGA	Autres calculs	Résultats expérimentaux
CaSiO <sub>3</sub>	a(A°)	3,6083826	3.485[4]	3.616]
	B(GPa)	215.6875	232[5]	230[7]
	B'	4.5292	4.8[5]	-
	E <sub>min</sub> (Ry)	-7541.875	-	-

**Tableau III.4:** Le paramètre du réseau a(A°) obtenu comparé par des valeurs théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature.

La comparaison de nos résultats avec les résultats trouvés dans la littérature nous permet de vérifier la fiabilité de notre calcul. Les valeurs des paramètres obtenues pour le paramètre de maille ; sont en parfait accord avec les valeurs expérimentales et théoriques obtenus par les recherches scientifiques.

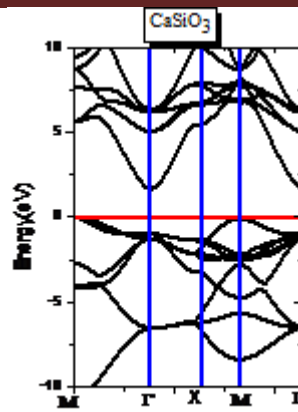
Dans l'ensemble général. Ces résultats viennent confirmer l'efficacité de l'approximation GGA.

### **III.4. Les Propriétés électroniques de composé CaSiO<sub>3</sub>**

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 de composé CaSiO<sub>3</sub> calculée, par la méthode FP-LAPW, en se basant sur l'approximation GGA dans la zone de Brillouin entre -10 eV et 10eV selon les points de haute symétrie sont présentées dans la figure (III.3), le niveau de Fermi est y représenté aussi.



**Figure III.3:** La structure des bandes du composé  $\text{CaSiO}_3$  calculée par l'approximation GGA

La structure de bande est calculée dans les points de symétrie élevés de la zone de Brillouin, le zéro de l'énergie est choisi pour coïncider avec le niveau d'énergie de Fermi. On peut voir clairement de la Figure (III.5) que  $\text{CaSiO}_3$  a un gap indirect suite le maximum de bande de valence e est située au point de symétrie L par contre le minimum de la bande de conduction est localisé au point  $\Gamma$  de la zone de Brillouin (les transitions optiques sont indirectes), alors on peut dire que ce composé est un semi- conducteur avec un gap énergétique égale à (1.086eV).

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

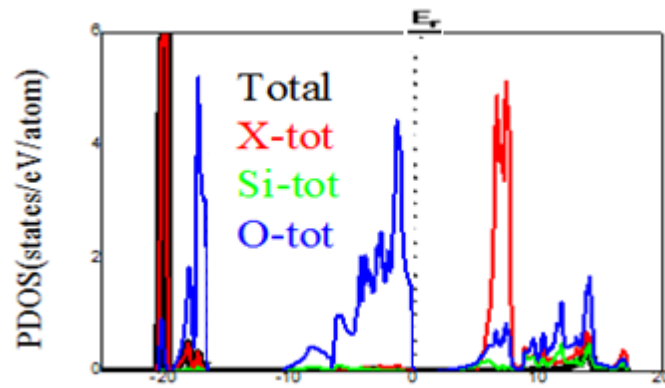
	Gap d'énergie(ev)	
	GGA	Autres calculs
Le compose		
$\text{CaSiO}_3$	1.086	-

**Tableau III.5:** Les valeurs du gap d'énergie pour le composé  $\text{CaSiO}_3$  par les approximationsGGA.

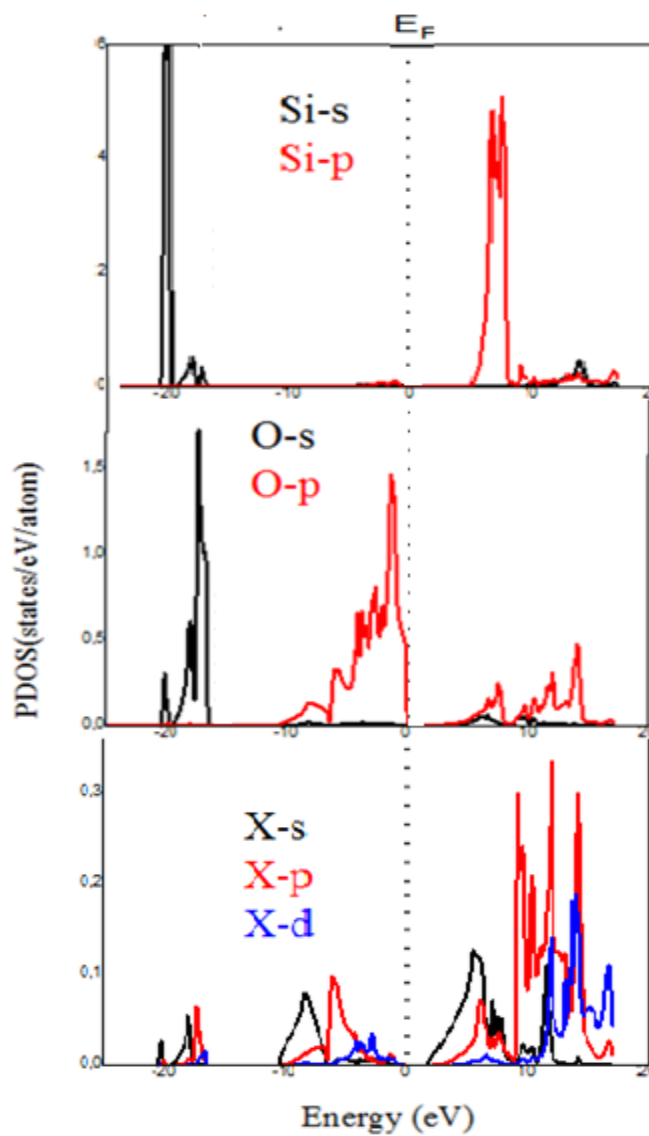
### III.4.2. La densité d'états totales et partielles (D.O.S)

Pour comprendre en globale la structure électronique d'un composé, laprocédure 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 enutilisant l'approche GGA pour le composé  $\text{XSiO}_3$  ( X= ca) dans la figure (III.4):



**Figure III.4:** La densité d'état totale et partielle du composé XSiO<sub>3</sub> (X=Ca) calculée par GGA



**Figure III.5:** La densité d'états électroniques partiels du composé XSiO<sub>3</sub> (X= ca ) calculée par GGA

## ***Chapitre III—Matériels et approche méthodologique***

La densité d'états calculée pour  $\text{XSiO}_3$  ( $\text{X}=\text{Ca}$ ) 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:

La densité d'états calculée pour  $\text{XSiO}_3$  ( $\text{X}=\text{Ca}$ ) 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 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  $E_F$  eV est due à la contribution des états est dominée par les p pour l'atome O, et contribution des états p et s pour l'atome X 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 est dominée par les états s de l'atome O et Si et la contribution de l'élément X est faible.

### **Au-dessus de niveau de Fermi**

➤ L'intervalle d'énergies 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 $\text{CaSiO}_3$**

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  $K$ , une conductivité électrique  $\sigma$  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:

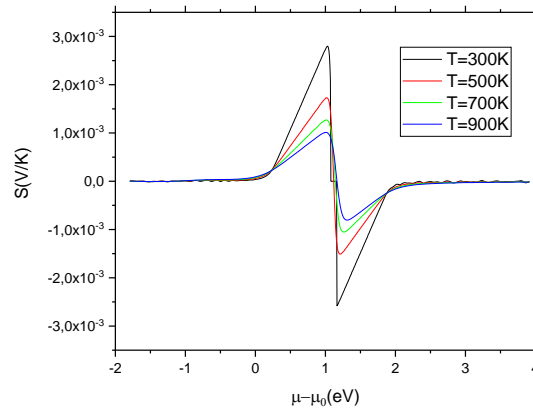
$$ZT = TS^2\sigma/\kappa \quad \text{(III.13)}$$

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 rapports dans l'équation  $ZT$ .

# Chapitre III—Matériels et approche méthodologique

## III.5.1. Coefficient de Seebeck S

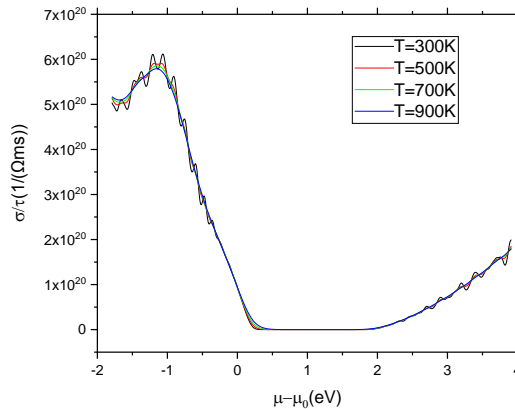
Dans la figure (III.6) qui représente la variation du coefficient de Seebeck de  $\text{CaSiO}_3$  en fonction du potentiel chimique, On peut voir que les valeurs du coefficient de Seebeck diminuent avec l'augmentation de la température. Il est clair qu'au voisinage du niveau de Fermi il y a deux pics prononcés représentant le coefficient de Seebeck pour de  $\text{CaSiO}_3$ . On peut voir que  $\text{CaSiO}_3$  présente les valeurs les plus élevées d'environ  $=0.00278098472\text{V/K}$  à  $(T = 300\text{K})$ (type p). pour un potentiel chimique  $\mu-\mu_0=1\text{eV}$   $S=-0.00258092813\text{V/K}$  ,pour un potentiel chimique  $\mu-\mu_0=1.15\text{eV}$  (type n).



**Figure III.6:** Variation du coefficient de Seebeck (S) de  $\text{CaSiO}_3$  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  $\sigma/\tau$  du composé étudié  $\text{CaSiO}_3$  par rapport à le potentiel chimique.



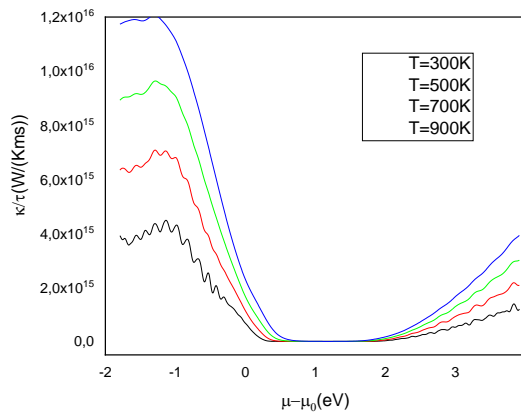
**Figure III.7** La conductivité électrique sur le temps de relaxation  $\sigma/\tau$  de  $\text{CaSiO}_3$  en fonction du potentiel chimique à 300, 500, 700 et 900 K.

## Chapitre III—Matériels et approche méthodologique

On peut voir que la conductivité électrique est minimale égale ( $\sigma/\tau = 0$ ) avec l'augmentation de la température pour  $T=900\text{K}$  (type p) autour de  $\mu - \mu_0 = (0-2)\text{eV}$ . La valeur maximale de la conductivité électrique égale  $1.0441426 \cdot 10^{20} (\Omega \cdot m \cdot s)^{-1}$  à un potentiel chimique égale  $\mu - \mu_0 = -1,20\text{eV}$ .

### III.5.3. La Conductivité thermique

La Figure III.8 donne l'évolution de la conductivité thermique sur le temps de relaxation  $\kappa_e/\tau$  en fonction du potentiel chimique pour les températures suivantes : 300 K, 500 K, 700 K et 900 K. On peut voir que la conductivité thermique est augmenté avec l'augmentation de la température et prend de grandes valeurs à  $\mu - \mu_0 = -1,35\text{eV}$  où elle atteint la valeur  $1.20389078 \cdot 10^{16} \text{W/Kms}$  à température  $T=900\text{K}$ .



**Figure III.8:** La conductivité thermique sur le temps de relaxation  $\kappa_e/\tau$  de  $\text{CaSiO}_3$  en fonction du potentiel chimique à 300 K, 500 K, 700 K et 900 K.

### III.5.4. Facteur de mérite

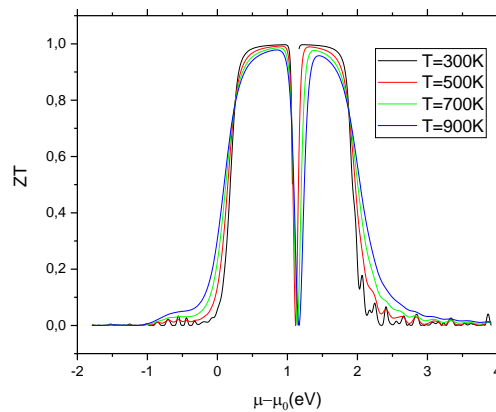
La Figure III.9 représente la variation du facteur de mérite ( $ZT$ ) de  $\text{CaSiO}_3$  en fonction du potentiel chimique.

Au voisinage du niveau de Fermi et à température ambiante il y a un pic correspondant à la valeur plus élevée de :

## *Chapitre III—Matériels et approche méthodologique*

T(K)	Type de conduction	$\mu-\mu_0$ (eV)	ZT
300	P	0.955039473	0.996881038
	N	1.22536388	0.997018822
900	P	0.846350267	0.978259447
	N	1.45151119	0.957729992

**Tableau III.6 :** les valeurs de la figure de mérite ZT en fonction du potentiel chimique à 300 K, et 900 K.



**Figure III.9:** la variation du facteur de mérite (ZT) de CaSiO<sub>3</sub> en fonction du potentiel Chimique a à 300 K, 500 K, 700 K et 900 K.

## ***Chapitre III—Matériels et approche méthodologique***

---

### **References**

- [1] B. Bouremal, (2019), Synthèse et caractérisation structurale des oxydes mixtes de structure pérovskite  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  ( $x=0, 0,1, 0,2, 0,3$ ), Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, Biskra.
- [2] D. Koller, F. Tran and P. Blaha, *Physical Rev. B* 85, 155109 (2012).
- [3] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 30, 244 (1944).
- [4] Z.F. Hou, (2008). Ab initio calculations of elastic modulus and electronic structures of cubic  $\text{CaZrO}_3$ . *Science direct Physica B*, 403, 2624–2628.
- [5] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, second ed., vol. 2, Interscience Publishers, New York, 1964, pp. 390–395.
- [6] R.A. Davies, M.S. Islama, J.D. Gale, *Solid State Ionics* 126(1999) 323.
- [7] M.S. Islam, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 1027.
- [8] Hoat, D. M., Silva, J. R., & Blas, A. M. (2018). First principles study of structural, electronic and optical properties of perovskites  $\text{CaZrO}_3$  and  $\text{CaHfO}_3$  in cubic phase. *Solid State Communications*, 275, 29-34.
- [9] V. Ozolin and M. Korling. *Phys. Rev. B* 48, 18304 (1993).
- [10] B. Bouremal, (2019), Synthèse et caractérisation structurale des oxydes mixtes de structure pérovskite
- [11]  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  ( $x=0, 0,1, 0,2, 0,3$ ), Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, Biskra.

C  
O  
N  
C  
L  
U  
S  
I  
O  
N

---

*CONCLUSION*  
*GENERALE*

---

# **Conclusion**

---

## **Conclusion**

Dans ce travail, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques, optiques et thermoélectrique dupérovskite cubique  $\text{CaSiO}_3$ . On utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet(FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonctionnel de la densité (DFT),en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé GGA.

Cette étude a été réalisé via le code de calcul Wien2k, on se basant sur GGA et la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées du potentiel complet (FP-LAPW) :

Concernant le propriétés structurales, 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. Donc, nos résultats devraient constituer de bonnes prédictions des propriété structurales.

Dans notre investigation des propriétés électroniques, le calcul de la structure de bande et la densité d'états de pérovskite cubique  $\text{CaSiO}_3$ , nous ont permis des confirmer que la bande est indirecte et de valeur de 1.086 eV, nous avons conclu que le composé  $\text{CaSiO}_3$  est un semi-conducteur.

Les propriétés optiques montrent que le matériau est bien actif seul dans la région ultra-violet.

Pour l'étude de la thermoélectricité, nous avons clarifié l'effet du potentiel chimique sur coefficient de Seebeck  $S$ , la conductivité électrique, la conductivité thermique, facteur de mérite  $ZT$ . Le calcul des coefficients de transport de  $\text{CaSiO}_3$  révèle que la valeur de coefficient de Seebeck et facteur de mérite est considérable tandis que la conductivité thermique et électrique son faible alors on peut dire que ce composé a de bonnes propriétés thermoélectriques.

R  
E  
F  
E  
R  
E  
N  
C  
E  
S

---

*REFERENCES*  
*BIBLIOGRAPHIQUE*

---

## Références Bibliographique

- [1] B. Bouremal, (2019), Synthèse et caractérisation structurale des oxydes mixtes de structure pérovskite  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$  ( $x=0,1,2,3$ ), Mémoire de Master, Université Mohamed Khider Biskra, Biskra.
- [2] D. Koller, F. Tran and P. Blaha, *Physical Rev. B* 85, 155109 (2012).
- [3] F. D. Murnaghan, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 30, 244 (1944). Ashcroft, Neil W. et Mermin, N. David. *Solid State Physics*, ch. 2. Pacific Grove: Brooks/Cole, 1976.
- [4] LG Liu. *AERingwood-Earth and Planetary Science Letters* 1975-Elsevier.
- [5] Wang, Y., Weidner, D. J., & Guyot, F. (1996). thermal equation of state of  $\text{CaSiO}_3$  perovskite *journal of Geophysical Research M: Solide Earth*, 101(B1), 661-672.
- [6] Bieniek, J. C., Grunewald, M., Winter, J., Schollmeyer, D., & Waldvogel, S.R. (2022). Electrochemical Synthesis of N, N-Disubstituted Indazolin-3-ones via Intramolecular Aromatic C-H Hydrogenative NN Coupling Reaction. *chemecal Science*.
- [7] Cao, Y., Zhu, Z., Li, X., Xi, J., Xi, J., Xi, L., ... & Zhang, W. (2022). Unraveling the relationships between chemical bonding and thermoelectric properties: n-type  $\text{ABO}_3$  perovskites. *journal of Materials chemistry A*, 10(20), 11039-11045.

### **Résumé :**

Dans ce travail, nous avons effectué une étude théorique des propriétés structurales, électroniques, optique et thermoélectriques du composé  $\text{CaSiO}_3$ , dans le but d'identifier et de développer de nouveaux matériaux thermoélectriques. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats théoriques et expérimentaux disponibles, alors notre composé possède donc de bonnes propriétés thermoélectriques permet de se constitue une alternative crédible dans notre environnement et dans les prochaines recherches.

### **Abstract :**

In this work, we carried out a theoretical study of structural properties, electronic, optical and thermoelectric components of the  $\text{CaSiO}_3$  compound, with the aim of identifying and developing new thermoelectric materials. The results obtained are in good agreement with the theoretical and experimental results available, so our compound has good thermoelectric properties, making it a credible alternative in our environment and in future research.

### **ملخص**

في هذا العمل قمنا بدراسة نظرية للخصائص التركيبية، المكونات الإلكترونية والبصرية والكهربائية لمركب  $\text{CaSiO}_3$  بهدف تحديد وتطوير مواد حرارية كهربائية جديدة . تتوافق النتائج التي تم الحصول عليها بشكل جيد مع النتائج النظرية والتجريبية المتاحة، لذلك يتمتع مركبنا بخصائص كهربائية جيدة، مما يجعله بديلاً موثوقاً به في بيئتنا وفي الأبحاث المستقبلية