

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

FACULTE : Sciences
DEPARTEMENT: Physique
N° : PhMAT 19/2019.



DOMAINE : Sciences de la matière
FILIERE : Physique
OPTION : Physique Des Matériaux

Mémoire présenté pour l'obtention
Du diplôme de Master Académique

Par: Oudina Meryem

Intitulé

**Etude ab initio des propriétés fondamentales du
Carbure de Lutécium.**

Soutenu le 04 /07 /2019 devant le jury composé de:

| | | |
|-----------------|-----------------------|------------|
| BOUARISSA Nadir | Université .de M'sila | Président |
| SAIB Salima | Université .de M'sila | Rapporteur |
| Ferahtia Samia | Université .de M'sila | Examineur |

Année universitaire : 2018/2019



Remerciements:

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

Je suis heureux d'exprimer mes sincères
remerciements et ma gratitude au professeur respecté « **Saib
Salima** », que Dieu le conserve, qui ne m'a pas épargné ses
précieux conseils et ses précieux éléments
de Preuve.

Je tiens remercie Monsieur « **Bouarissa Nadir** » et madame
« **Ferahtia Samia** » pour l'intérêt qu'il a porté a mon
travail, C'est pour moi un honneur qu'il accepté
de jury.

J'aimerais également remercier « **Dilmi Souad** »,
étudiante en doctorat à l'Université de M'sila pour son
initiative et m'aider chaque fois que j'ai besoin d'elle pour
demander à Dieu de la préserver de tout mal.

Un grand remerciement aussi à mes parents, ma famille.
Je remercie ensuite tous les enseignants de département
Physique.

Enfin, je remercie tous ceux qui m'ont aidé dans un avenir
proche, même avec un bon mot.



Dédicace

ma chère mère

Permettez-moi d'offrir ces mots de remerciement du plus sincère de cœur et merci pour votre infinie gratitude, votre amour infini et votre souci constant de mon succès.

Mon Cher Père

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

À mes frères *saber, Abdelwaheb* et sœurs *Fatima*

, *Mounira, Imane* son mari *Omar*, leurs fils *Idris et Anes*, et à mon amie *Meslem Meryem*, qui a été ma sœur pendant toute ma carrière universitaire. Pour tous mes amis et amis et pour chaque département de physique des Matériaux 2018-2019.

*Ou dina
Meryem*

Sommaire

| | |
|-----------------------|---|
| Introduction générale | 1 |
|-----------------------|---|

Chapitre I **Cadre théorique**

| | |
|--|----|
| I.1 Introduction | 4 |
| I.2 Equation de Schrödinger | 5 |
| I.2.1 Approximation de Born-Oppenheimer | 6 |
| I.2.2 L'approximation de Hartree | 7 |
| I.2.3. L'approximation de Hartree –Fock | 8 |
| I.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) | 9 |
| I.3.1 L'approche de thomas-Fermi | 10 |
| I.3.2 les Théorèmes de Hohenberg-Kohn | 11 |
| I.3.3 L'approche de Khon et Sham. | 11 |
| I.3.4 Fonctionnelle d'échange et corrélation | 13 |
| I.4 les approximations utilisées en DFT. | 13 |
| I.4.1 l'approximation de la densité locale(LDA) | 13 |
| I.4.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA) | 14 |
| I.5 La procédure de calcul la théorie de la fonctionnelle de la densité. | 14 |
| I.6 La méthode de pseudo-potentiel et des ondes plans | 16 |
| I.6.1 Méthode de pseudo-potentiel | 16 |
| I.6.2 Théorème de Bloch | 16 |

| | |
|---|----|
| I.6.3 une base d'onde plane et sa troncature. | 17 |
| I.6.4 L'approche du pseudo-potentiel. | 17 |
| I.6.4.1 L'approximation du cœur gelé. | 17 |
| I.6.5 pseudo-potentiel à norme conservée. | 19 |
| I.6.6 Energie totale. | 19 |
| I.6.7 Echantillonnage de la zone de Brillouin. | 20 |
| I. 1. Propriétés de transport thermoélectrique | 21 |
| I.1.1.L'équation de Boltzmann | 21 |
| I.1.2. coefficient Seebeck et conductivité électrique | 21 |
| I.1.3. Conductivité thermique | 24 |
| Références. | 26 |

Chapitre II :

Résultats et Discussions

| | |
|--------------------------------------|----|
| II.1. Introduction. | 29 |
| II.2 Méthode de calcul. | 30 |
| II .3.Propriétés structurales. | 31 |
| II .4.Propriétés électroniques. | 33 |
| II .4. 1. Structures des bandes. | 34 |
| II .4.2 . Densité d'états. | 35 |
| II .4.3 .surface de Fermi. | 38 |
| II.5. Propriétés de transport. | 39 |
| II .5. 1 .Le coefficient de Seebeck. | 39 |

| | |
|---------------------------------------|----|
| II .5. 2. La conductivité électrique. | 40 |
| II .5. 3. coefficient de Hall. | 42 |
| II .5. 4. La conductivité thermique. | 43 |
| II .5. 5. La Chaleur spécifique. | 44 |
| Référence. | 46 |
| Conclusion générale. | 48 |

Liste de Figures :

| | |
|---|----|
| Figure I.1 : Diagramme décrivant le cycle itératif de la résolution des équations Kohn-Sham. | 15 |
| Figure I.2 : Le potentiel de toute-électron (ligne continues) et pseudo-électron (ligne discontinue) et leurs fonctions correspondantes. | 18 |
| Figure II.1 : La structure Tétragonale de LuC_2 centrée sur le corps. | 30 |
| Figure II .2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume élémentaire LuC_2 dans l'approximation GGA. | 32 |
| Figure II .3 : structure des bandes de LuC_2 . | 35 |
| Figure II.4: La densité d'états totale de LuC_2 . | 36 |
| Figure II .5 : la densité des états partiels de Lu. | 37 |
| Figure II .6 : la densité des états partiels de C_2 . | 37 |
| Figure II .7 : surface de Fermi. | 38 |
| Figure II .8 : Variation du coefficient de Seebeck en fonction de la température. | 40 |
| Figure II .9: la conductivité électrique sur le taux de relaxation en fonction de la température. | 42 |
| Figure II .10 : Variation du coefficient de Hall en fonction de la température. | 43 |
| Figure II .11 : Variation La conductivité thermique en fonction de la température. | 44 |
| Figure II .12 : Variation du coefficient de la Chaleur spécifique en fonction de température. | 45 |
| Figure II .13 : Variation du la susceptibilité magnétique de Pauli en fonction de la température. | 46 |

Liste des Tableaux

- Tableau. II .1** Les paramètres de réseau calculés et le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée de LuC_2 . 33
- Tableau. II .2.** Distances entre les atomes du composé LuC_2 . 33



Introduction générale

Introduction générale

La physique du solide a connu de nombreuses réussites dans le domaine de la modélisation et la prédiction des propriétés des matériaux, notamment de leurs propriétés électroniques et optiques. Le développement des matériaux en générale, a toutefois considérablement progressé durant le dernier siècle depuis que les scientifiques ont découvert la relation entre la structure élémentaire de la matière et ses propriétés. La science des matériaux a permis de modéliser des milliers des matériaux avec des caractéristiques spécifiques qui répondent aux besoins d'une industrie en pleine expansion [1].

Nous nous intéressons dans ce travail par le composé LuC_2 , il appartient à la famille des carbures de métaux de transitions qui ont une importance scientifique et technique considérable en raison de leurs nombreuses applications dans les industries des matériaux résistants à la chaleur et des matériaux durs et une grande diversité de propriétés notamment:

- i) physiques: réfractaires, conductivités thermiques similaires à celles des métaux, parfois supraconducteurs, grande résistance à l'abrasion, dureté;
- ii) chimiques: stables aux attaques chimiques, nombreuses propriétés catalytiques proche de celles des métaux nobles.

Par conséquent, les carbures des métaux de transition peuvent être utilisés presque dans tous les domaines technologiques.

La méthode de simulation actuelle a été effectuée par le code Quantum espresso. Ce programme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [2], il utilise la méthode de couplage: pseudo-potentiel et ondes planes. [3] Ce programme permet d'obtenir l'énergie totale à l'état fondamental du système.

Pour réaliser notre travail nous avons proposé un plan constitué, en plus de cette introduction, trois chapitres et d'une conclusion générale.

Dans le premier chapitre, nous rappelons le principe de la densité fonctionnelle de la théorie (DFT) qui utilise la densité électronique comme variable fondamentale, et par l'approximation dite GGA, nous exposons aussi le cadre théorique de la méthode des pseudo-potentiels et ondes planes, et le calcul des propriétés de transport thermoélectrique, qui se base sur l'équation semi-classique de Boltzmann tel que : le

Introduction générale

coefficient Seebeck et la conductivité électrique et la Conductivité thermique des électrons.

Le dernier chapitre démontra nos résultats numériques obtenus, concernant les propriétés structurales, électroniques et les Propriétés de transport du composé LuC_2 .

Nos résultats obtenus sont analysés, confrontés et comparés avec les valeurs expérimentales et théoriques d'autres chercheurs.

Enfin, notre modeste travail est achevé par une conclusion générale de cette étude.

Référence:

[1] BERREZOUGHiba, Imane.(2010). Mémoire de Magister, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen.

[2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B864 (1964)136.

[3] N. Troullier, J. L. Martins, Phys. Rev, B 43 (1991) 1993.



Chapitre I

Cadre théorique

I.1. Introduction :

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et des noyaux atomiques interagissant. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci vient la reconnaissance qu'au moins presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenable pour résoudre ce problème particulier de la mécanique quantique [1].

Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps fortement interagissant et ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, et comme l'a déclaré Dirac (en 1929) le progrès dépend du développement des techniques approximatives suffisamment précises. Pour décrire un matériau, il faut savoir ces propriétés (électroniques, structurales, optiques...). Et cela implique la connaissance des interactions entre les électrons et ions qui le constituent.

Dans ce chapitre, nous présentons la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT, en discutant les différents niveaux d'approximation de Born-Oppenheimer, la théorie de Hartree et de Hartree-Fock, à la résolution de l'équation de Schrödinger.

I.2. L'équation de Schrödinger:

L'équation de Schrödinger est l'équation de base de la physique théorique des solides. Elle permet de trouver les énergies et les fonctions d'ondes associées aux régimes stationnaires d'un système donné. Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourdes (noyaux). L'état stationnaire des particules est ainsi décrit par l'équation de

Schrödinger [2] :

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

Avec :

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

Ψ : La fonction d'onde du système.

E : l'énergie totale du cristal.

L'hamiltonien H est donné par:

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

Où T_e et T_n représentent les énergies cinétiques des électrons et des noyaux et V_{e-e} , V_{n-n} et V_{e-n} Les énergies d'interaction coulombiennes électron-électron, électron-noyau et noyau-noyau respectivement, qui sont donnés par les équations suivantes :

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} T_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \right) \quad (\text{I.3})$$

m_e : La masse de l'électron.

$$T_n = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} T_\alpha = \sum_{N=1}^{N_N} \left(-\frac{\hbar^2}{2m_N} \Delta_N \right) \quad (\text{I.4})$$

m_N : La masse du noyau.

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

e : la charge de l'électron.

r_i, r_j : définissent les positions des électrons(i) et(j), respectivement.

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, \beta=1 \\ (\alpha \neq \beta)}}^{N_\alpha} V_{\alpha, \beta} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha, \beta=1 \\ (\alpha \neq \beta)}}^{N_N} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (\text{I.6})$$

R_α, R_β : définissent les positions des noyaux (α) et (β), respectivement.

Z_α, Z_β , sont les nombres atomiques des noyaux (α) et (β), respectivement.

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

La solution générale de l'équation(I.1) est impossible est cela revient aux Les difficultés de calcul d'ordre technique l'équation (I.1) contient $3(Z+1)N$ Variable ; avec N était le nombre d'atomes du cristal, puisque on trouve dans 1cm^3 d'un solide cristallin près de 5.10^{22} Atomes, par exemple si on prend $Z=14$, le nombre des variables sera égale 2.10^{24} .

La mécanique quantique moderne ne dispose aucune méthode pour résoudre de problèmes concernant un grand nombre de particules donc il faut faire des approximations.

I.2.1. L'approximation de Born-Oppenheimer :

L'idée de l'approximation de Born-Oppenheimer est de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux [4]. Par conséquent l'hamiltonien total du système peut être découplé en deux hamiltoniens distincts, l'un se rapporte aux électrons et l'autre aux noyaux. Les électrons se déplacent ainsi beaucoup plus rapidement que les noyaux, ils sont supposés comme se déplaçant dans un potentiel créé par des noyaux considérés immobiles. Puisque l'énergie cinétique des noyaux peut être négligée, l'énergie d'interaction des noyaux devient constante [3]. Donc on peut écrire l'hamiltonien des électrons comme suite:

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \quad (\text{I.8})$$

Et l'équation de Schrödinger devient :

$$H_e \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}^0_\alpha) = E_e \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}^0_\alpha) \quad (\text{I.9})$$

$$\left(\sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^{N_e} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha^0|} \right) \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha^0) = E_e \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha^0) \quad (\text{I.10})$$

Où $\Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha^0)$ dépend des coordonnées des électrons \vec{r}_i et celle des noyaux immobiles \vec{R}_α^0 qui décrit le mouvement des électrons dans un champ de noyau au repos.

Cette nouvelle équation (I.10) a réduit le problème à N_e particules, dont la résolution rigoureuse ne peut être obtenue avec les connaissances mathématique actuelles, à cause de la complexité des interactions électrons-électrons il faut introduire une deuxième approximation.

I.2.2. L'approximation de Hartree :

La difficulté à décrire les électrons en interaction nous oblige à passer par des approximations pour résoudre ce problème. En 1928, Hartree [5] fut le premier à proposer une approximation qui consiste à supposer que chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux. Donc cette approximation ramène le problème à N corps en interaction à celui d'un problème d'électrons indépendants, qui permet de décrire la fonction d'onde du système électronique $\Psi_e(r)$ comme le produit direct des fonctions d'ondes mono-électronique $\Psi_i(r_i)$ [3] telle que :

$$\Psi_e(r) = \prod_{i=1}^{N_e} \Psi_i(r_i) = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \dots \Psi_{N_e}(r_{N_e}) \quad (\text{I.11})$$

L'hamiltonien peut être écrit comme une somme des Hamiltonien chacun décrit le comportement d'un seul électron :

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{I.12})$$

Les équations de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree s'écrivent:

$$H_i \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (\text{I.13})$$

$$\text{Avec : } H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{\text{ext}}(r) + V_i(r) \quad (\text{I.14})$$

Où $V_{\text{ext}}(r)$ représente le potentiel dû aux interactions entre les noyaux et les interactions entre les électrons et les noyaux du système. Le potentiel $V_i(r)$ est le potentiel de Hartree pour l' $i^{\text{ème}}$ électron qui remplace l'interaction « électron-électron » de tous les électrons du système, et il est donné par la relation suivante :

$$V_i(r) = \int |\Psi_i(r')|^2 \frac{1}{|r-r'|} dr' \quad (\text{I.15})$$

En substituant les équations (I.9) et (I.10) dans (I.8) on obtient les équations dites de Hartree comme suite :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{\text{ext}}(r) \right] \Psi_i(r) + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \int \frac{|\Psi_j(r')|^2}{|r-r'|} \Psi_i(r) d^3r' = E_i \Psi_i(r) \quad (\text{I.16})$$

Néanmoins, cette approximation souffre de différents problèmes : le Hamiltonien de départ n'est qu'une approximation de champ moyen et les électrons ne sont pas traités comme des fermions, où le principe d'exclusion de Pauli est violé.

I.2.3. L'approximation de Hartree –Fock :

En 1930, Fock a démontré que la méthode de Hartree ne respecte pas le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde [6], En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique. Pour corriger ce défaut, Fock a proposé d'appliquer le principe d'exclusion de Pauli, donc la fonction d'onde électronique s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater [7].

$$\Psi(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2 \dots r_n\sigma_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1\sigma_1) & \Psi_1(r_2\sigma_2) \dots & \Psi_1(r_n\sigma_n) \\ \Psi_2(r_1\sigma_1) & \Psi_2(r_2\sigma_2) \dots & \Psi_2(r_n\sigma_n) \\ \dots & \dots & \dots \\ \Psi_n(r_1\sigma_1) & \Psi_n(r_2\sigma_2) \dots & \Psi_n(r_n\sigma_n) \end{vmatrix} \quad (\text{I.17})$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ est le facteur de normalisation, et σ_i représente le spin de l'électron.

Déterminant nous conduit à une nouvelle équation dites de Hartree-Fock d'un système à une particule qui s'écrit :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \int \frac{|\Psi_j(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r' \right] \Psi_i(\mathbf{r}) - \sum_{\substack{j=1 \\ (j \neq i)}}^{N_e} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int d^3r' \frac{\Psi_j^*(\mathbf{r}') \Psi_i(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \Psi_j(\mathbf{r}) = E_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{I.18})$$

On voit alors apparaître un terme purement quantique appelé terme d'échange de Fock (dernier terme à gauche de l'équation (I-18)) qui résulte de l'application du principe de Pauli. Ce terme, qui est attractif, atténue le caractère répulsif des interactions coulombiennes entre électrons. Il traduit le fait que deux électrons de même spin ne peuvent occuper la même position.

Dans Cette approche le calcul devient fastidieux, d'autant plus, qu'il n'est pas exact. En effet, l'approximation de Hartree-Fock néglige une interaction quantique importante qui est l'énergie de corrélations entre électrons de spins opposés : la probabilité de présence d'un électron en \mathbf{r} dépend de celle des autres électrons en \mathbf{r}' . En conséquence, l'énergie obtenue \mathbf{E}_{HF} est toujours surestimée. Une alternative très efficace et prometteuse, survient afin de pallier à ces difficultés, c'est la méthode de la fonctionnelle de la densité **DFT** [8].

I.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) décrit un système en considérant la densité $\rho(\mathbf{r})$ comme la grandeur de base. Cette théorie permet une grande simplification de la résolution de l'équation de Schrödinger (I.1). D'où, les N_e électrons ($3N_e$ coordonnées spatiales) sont remplacés par la densité électronique totale qui ne dépend que de 3 variables spatiales. Historiquement, les premières idées dans ce sens furent introduites dans les travaux de Thomas [9] et Fermi [10] en 1927. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée sur la base d'une densité électronique homogène. Notons cependant que la DFT a réellement été établie avec les théorèmes fondamentaux exacts de Hohenberg [11], et Kohn en 1964 [12], qui relient l'énergie de l'état fondamental et sa densité de façon unique.

I.3.1. L'approche de thomas-Fermi :

En 1927 Thomas-Fermi considèrent l'énergie d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel est dépendante de la distribution de densité de ces électrons $\rho(\mathbf{r})$. cette idée forme la base de la méthode de Thomas-Fermi [9,13], ils utilisent l'expression locale de l'énergie cinétique et l'énergie d'échange et de corrélation du gaz d'électrons homogène considéré comme un Ensemble de fermions indépendant à la température $T = 0^\circ K$ [14] pour construire la même quantité pour le système inhomogène sous cette façon.

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

La densité du gaz homogène :

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{\frac{2}{3}} E_f^{\frac{3}{2}} \quad (\text{I.20})$$

Avec : E_f est l'énergie de fermi :

L'énergie cinétique du gaz homogène :

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (\text{I.21})$$

De (I.20) et (I.21) on obtient la densité d'énergie cinétique comme suit :

$$T = \frac{3h^2}{10m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}} \quad (\text{I.22})$$

L'énergie cinétique de Thomas-Fermi par unité de volume dans un tel gaz dépend seulement de la densité ρ des électrons donnés comme suit :

$$T_{TF} = \int T dr \Rightarrow T_{TF} = \frac{3h^2}{10m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr \quad (\text{I.23})$$

Donc l'énergie totale d'un système d'électrons :

$$E = \frac{3h^2}{10m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr + \int V_{\text{ext}}(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{I.24})$$

I.3.2. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn[15]

Théorème 1 :

L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(r)$ pour un potentiel externe V_{ext} donné.

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde. En conséquence, l'énergie totale E d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental comme suit :

$$E = E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r) \rho(r) d^3r + F(\rho) \quad (\text{I.25})$$

$$F[\rho] = \int \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + G[\rho] \quad (\text{I.26})$$

$G[\rho]$: Représente l'énergie cinétique plus la différence entre l'énergie d'interaction vraie et celle donnée par le terme d'interaction de Hartree. Les fonctionnelles de la densité électronique $F[\rho]$ et $G[\rho]$ sont valables quel que soit la forme du potentiel extérieur et le nombre d'électrons.

Théorème 2 :

Une fonctionnelle universelle pour l'énergie $E[\rho(\mathbf{r})]$ peut être définie pour tout système d'électrons. Pour un $V_{ext}(\mathbf{r})$ donné, l'énergie fondamentale exacte est le minimum absolu par rapport à $\rho(\mathbf{r})$, et la densité $\rho(\mathbf{r})$ qui minimise cette fonctionnelle est la densité fondamentale exacte.

$$E[\rho_0] = \min E[\rho] \quad (\text{I.27})$$

I.3.3. Approche de Kohn et Sham :

Kohn et Sham[16] ont utilisé les propriétés variationnelles pour obtenir une description de la fonctionnelle et déterminer l'énergie de l'état fondamental. L'idée de Kohn-Sham est d'introduire un système de particules sans interaction et dont l'état fondamental est

caractérisé en tout point par la même densité $\rho(r)$ que celle de l'état fondamental réel. Ceci implique des équations de particules indépendantes pour le système non interagissant (numériquement maniable), en regroupant tous les termes compliqués et difficiles à évaluer, dans une fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho]$.

$$\begin{aligned} E_{KS}[\rho(r)] &= F[\rho(r)] + \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)d^3r \\ &= T_s[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)d^3r \end{aligned} \quad (\text{I.28})$$

Où T_s : L'énergie cinétique du gaz d'électron non interagissant.

$E_{xc}[\rho(r)]$: Est une fonctionnelle additionnelle qui décrit l'interaction inter électronique appelée énergie d'échange-corrélation.

$V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$: Inclut l'interaction coulombienne des avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Avec :

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad (\text{I.29})$$

Les fonctions d'onde d'une seule particule $\Psi_i(r)$ sont les N solutions de l'énergie la plus basse de l'équation de Kohn et Sham. $(H_{KS} - \varepsilon_i)\Psi_i(r) = 0$

ε_i : La valeur propre.

H_{KS} : L'hamiltonien effectif.

$$H_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + V_{KS} \quad (\text{I.30})$$

$$V_{KS}(r) = V_{\text{ext}}(r) + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] \quad (\text{I.31})$$

$$V_H : \text{Le potentiel de Hartree donné par : } \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (\text{I.32})$$

V_{xc} : Le potentiel d'échange et de corrélation donné par :

$$V_{xc} = V_x + V_c \quad (\text{I.33})$$

Le potentiel d'échange -corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie E_{xc}

$$\text{Par à rapport à la densité : } V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (\text{I.34})$$

$$H_{KS}\Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Psi_i(\vec{r}) \quad (\text{I.35})$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + V_{\text{eff}}(\vec{r})\right]\Psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Psi_i \quad (\text{I.36})$$

I.3.4. Fonctionnelle d'échange-corrélation :

Pour pouvoir faire le calcul il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange et corrélation, qui est le dernier terme pour le quel on ne connaît pas l'expression exacte de l'énergie totale. La recherche d'approximation précise pour l'échange et corrélation est toujours d'actualité et on ne présente ici que les fonctionnelles qui ont été utilisées dans le cadre de cette mémoire.

I.4. Les approximations les plus utilisées en DFT :

I.4.1. l'approximation de la densité locale(LDA) :

Cette approximation de la(LDA) est utilisée comme un premier niveau d'approche pour le calcul des potentiels d'échange et corrélation et des contributions énergétiques (énergies) correspondantes, pour des systèmes manifestant de très faibles variations de leurs densités [17].

L'idée de base d'une telle approximation est liée au traitement du système poly-électronique inhomogène comme étant localement homogène à travers sa division en volumes élémentaires de densités locales uniformes (constantes), la contribution de chacun de ces volumes à l'énergie d'échange et corrélation est égale à celle d'un même volume occupé par un gaz d'électrons homogène .L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{I.37})$$

$$\varepsilon_{xc}^{LDA} = \varepsilon_x^{LDA} + \varepsilon_c^{LDA} \quad (\text{I.38})$$

Où $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité ρ .

La contribution d'échange est donnée par la formule de Dirac [18] pour le gaz homogène.

$$\epsilon_x^{LDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(r) \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.39})$$

I.4.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans la LDA, on emploie la connaissance de la densité au point \mathbf{r} , alors que dans un système réel la densité est spatialement inhomogène, et par conséquent, il sera plus convenable d'introduire une correction à cette fonctionnelle qui tiendrait compte du taux de variation de $\rho(\mathbf{r})$. L'énergie d'échange-corrélation dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) est une fonctionnelle des densités de charges locales et de leurs gradients s'écrivent de la forme générale suivante [9] :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r) \nabla(r)] dr \quad (\text{I.40})$$

I.5 La procédure de calcul la théorie de la fonctionnelle de la densité :

La résolution des équations de Kohn et Sham sont résolues d'une manière itérative en utilisant un cycle auto cohérent qui est illustré dans la figure (I.1). On commence par une densité d'essai ρ_{in} pour la première itération. Typiquement on utilise une superposition des densités atomiques puis on calcul la matrice de Kohn-Sham, et en résolvant les équations pour les coefficients d'expansion pour obtenir les orbitales de Kohn-Sham, à cette étape, en calculant la nouvelle densité. Si la densité ou l'énergie a beaucoup changé (critère de convergence), on retourne à la première étape, et en mélangeant les deux densités de charge ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante [19]:

$$\rho_{in}^{i+1} (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{I.41})$$

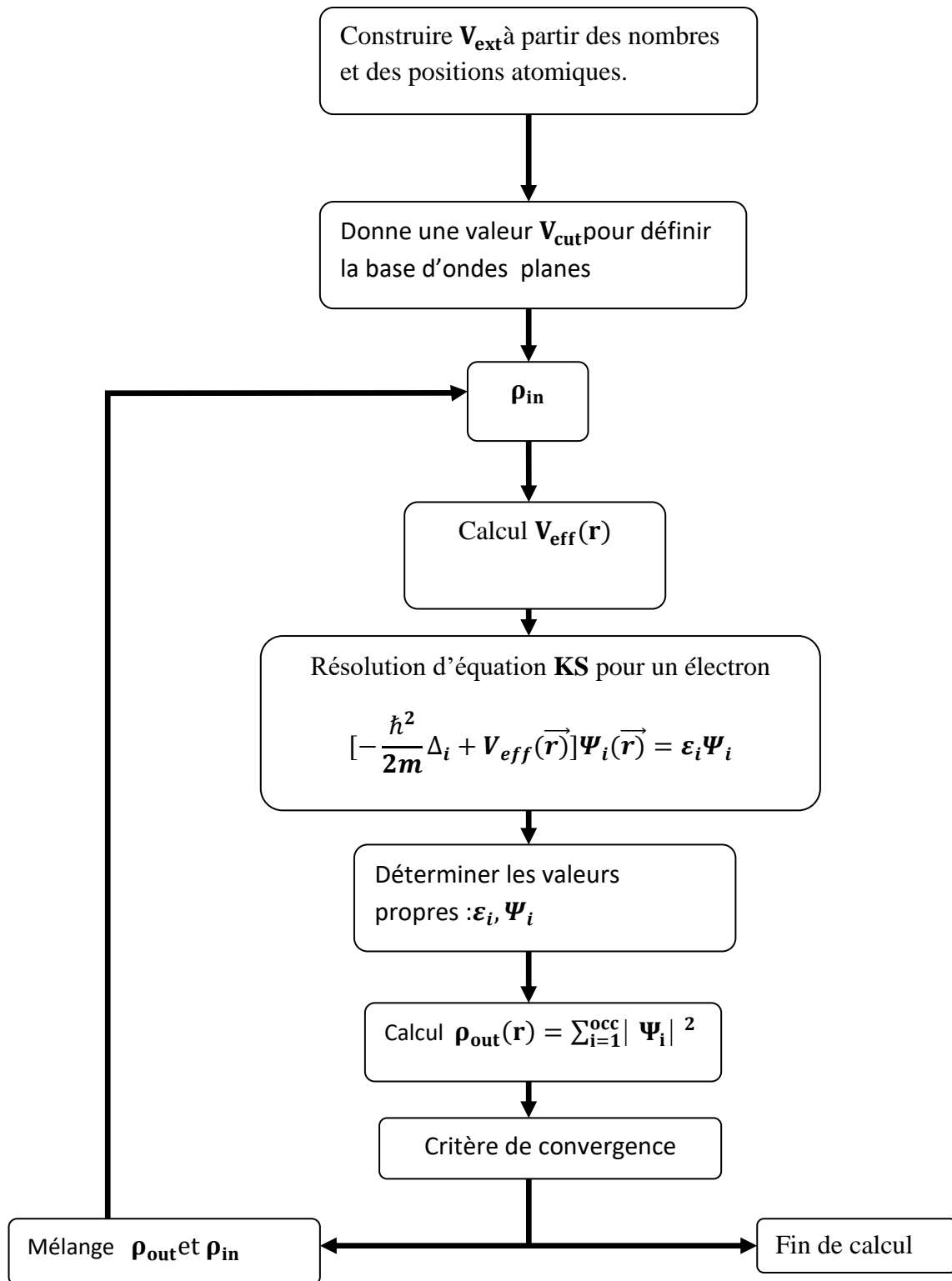


Figure. I.1 : Diagramme décrivant le cycle itératif de la résolution des équations de Kohn-Sham.

I.6. La méthode de pseudo-potentiel et ondes planes :

I.6.1. Méthode de pseudo-potentiel :

Dans la formation de DFT, certaines observables à plusieurs corps peuvent être représentées par des observables dans le problème à une particule, Mais il reste l'énorme tâche de manipuler un nombre infini d'électrons sans interaction qui se meuvent dans le potentiel statique d'un nombre infini de noyaux ou d'ions. A ce stade une fonction d'onde doit être calculée pour chaque électron parmi un nombre infini dans le système. Ce problème peut être surmonté en appliquant le théorème de Bloch à la fonction d'onde électronique, ce qui va naturellement conduire à utiliser une base d'ondes planes et la technique des points spéciaux \mathbf{K} dans l'espace réciproque.

I.6.2. Théorème de Bloch :

Bloch démontra un important théorème [20] qui établit que les solutions de l'équation de Schrödinger pour un potentiel périodique peuvent être mises sous la forme d'un produit d'une onde plane par une fonction $\mathbf{u}_i(\mathbf{r})$ qui a la périodicité du réseau cristallin.

$$\Psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r})e^{i\vec{K}\vec{r}} \quad (\text{I.42})$$

Avec :

$$u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{R} + \vec{r}) \quad (\text{I.43})$$

\vec{K} : Est vecteur d'onde, i est l'indice de bande, \vec{R} est le vecteur du réseau direct.

Pour la fonction $\mathbf{u}_i(\vec{r})$ on peut toujours écrire :

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G C_{iG} e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (\text{I.44})$$

Où : \vec{G} est vecteur du réseau réciproque défini par $\vec{G}\vec{R} = 2\pi m$ (m est un entier).

En remplaçant $\mathbf{u}_i(\vec{r})$ par son expression, la fonction d'onde peut être mise sous la forme d'une somme d'ondes planes.

$$\Psi_{ik}(\vec{r}) = \sum_G C_{i,(\vec{G}+\vec{K})} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} \quad (\text{I.45})$$

Le théorème de Bloch permet de simplifier le problème, c.-à-d., au lieu de devoir le résoudre sur l'espace entier (cristal de dimensions presque infinies), il peut être résolu dans une maille élémentaire du cristal infini (en fait il s'agit de la première zone de Brillouin).

I.6.3. Une base d'onde plane et sa troncature :

Suite au théorème de Bloch, la fonction d'onde en chaque point k peut être représentée en utilisant une base discrète d'ondes planes. En principe pour bien représenter la fonction d'onde on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes. Cependant, les coefficients, $C_{i\vec{G},\vec{K}}$ Pour les ondes planes de petite énergie cinétique $\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{K} + \vec{G}|^2$ sont plus importants que ceux associés aux ondes planes avec grande énergie cinétique [21]. En conséquence, la base d'ondes planes peut être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique "cut-off energy" E_{cut} . La limitation de la base d'ondes planes conduit à des erreurs dans le calcul de l'énergie totale. L'ordre de grandeur de cette erreur peut être réduit en augmentant la valeur de l'énergie critique. En principe la valeur de l'énergie critique doit être augmentée jusqu'à ce que l'énergie totale converge, ce qui signifie que le choix de E_{cut} détermine le degré d'exactitude du calcul.

I.6.4. L'approche du pseudo-potentiel :

I.6.4.1. L'approximation du cœur gelé :

En physique du solide, il est bien connu que la plupart des propriétés physiques et chimiques des solides dépendent beaucoup plus des électrons de valence que de ceux du cœur. D'autre part, les électrons de cœur ne participent pas directement dans les liaisons chimiques, et ils sont peu affectés par les modifications de l'environnement atomique. Alors il est raisonnable d'approximer la configuration de ces électrons de cœur dans le solide à celle d'un atome isolé. Cette considération permet alors de les regrouper avec les noyaux, pour constituer des ions rigides c'est l'approximation du cœur gelé [22].

Avec cette approximation, le traitement des électrons de cœur est considéré comme résolu et l'étude est limitée maintenant à la recherche du comportement des électrons de valence dans le potentiel partiellement écranté par les électrons de cœur. Ainsi tous les systèmes peuvent être traités de manière similaire, quel que soit le nombre d'électrons des espèces en présence.

Dans les molécules et les composées solides, les électrons de valence sont les seuls à intervenir dans les liaisons chimiques, les électrons du cœur, qui sont sur les couches les plus internes, proches du noyau, sont très peu sensibles à l'environnement, en outre elles sont difficiles à représenter sur une base d'onde plane car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour du noyau. On peut donc regrouper les électrons du cœur avec les noyaux, pour former des ions rigides, dont les états électroniques resteront inchangés quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé c'est l'approximation du cœur gelé [23]. On peut aller plus loin en remplaçant l'interaction des électrons de valence avec l'ensemble {Noyau et électrons de cœur} par un potentiel effectif, beaucoup moins attractif que le potentiel créé par le noyau avec tout les électrons, c'est ce potentiel effectif qu'on appelle un pseudo-potential, voir la figure(I.2).

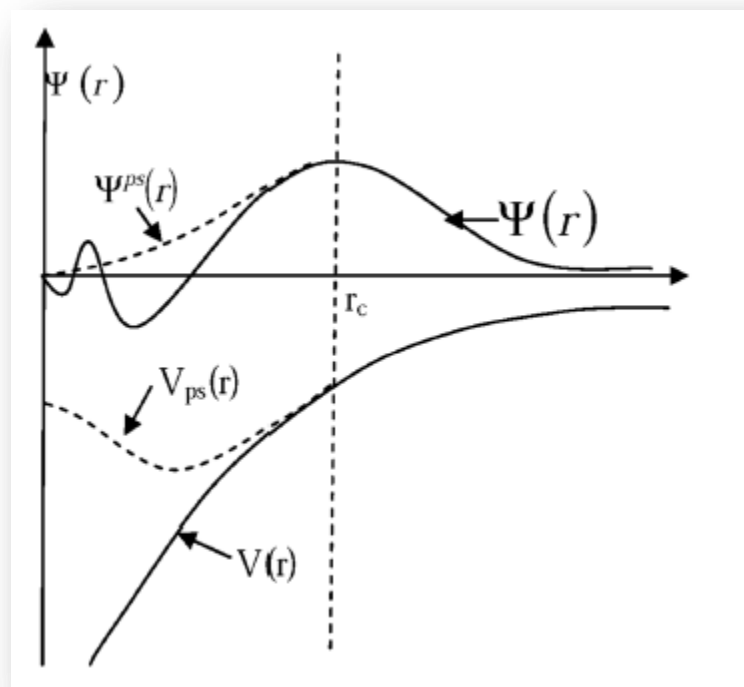


Figure I.2 : Le potentiel de tout-électron (ligne continue) et pseudo-électron (ligne discontinue) et leurs fonctions correspondantes.

I.6.5. Pseudo-potentiel à norme conservée :

L'introduction du principe de pseudo-potentiel à norme conservée représente la percée la plus significative dans le traitement des électrons de cœur. L'approche fut développée par Hamman, Schlüter et Chinage [24], puis Bachelet, Hamman et Schlüter [25] ou Troullier et Martins [26] ont mis au point, dans ce contexte, une méthode qui garantit une description de la densité de charge de valence. Celle-ci consiste à conserver la norme : les pseudo-fonctions d'onde de valence sont normées à l'unité. Les pseudo-potentiels associés ont été appelés pseudo-potentiels à norme conservée (norme-conserving pseudo-potentials).

L'efficacité du pseudo-potentiel a évolué considérablement et cette évolution a été motivée par les objectifs suivants:

- Le pseudo-potentiel doit être le plus doux possible, ce qui signifie qu'il doit permettre de représenter la pseudo-fonction d'onde en utilisant le plus petit nombre d'ondes planes possible.
- Il doit être le plus transférable possible, c'est-à-dire le pseudo-potentiel généré pour une configuration atomique doit reproduire exactement d'autres configurations, ce qui assure que les résultats dans un solide, où le potentiel cristallin est nécessairement différent de celui d'un seul atome, vont être acceptables.
- La densité de charge construite en utilisant la pseudo-fonction doit reproduire la densité de charge de valence construite en utilisant la fonction d'onde réelle avec une grande exactitude [27].

I.6.6. Energie totale :

Dans l'étude physique du système, que ce soit d'un point de vue classique ou quantique, l'énergie totale est une quantité fondamentale. Déterminer les caractéristiques structurelles de la matière solide à étudier, par exemple le coefficient de dureté, les transitions de phase. Cette quantité physique est très compliquée, car ils contiennent un grand nombre d'électrons qui composent la matière solide. Pour résoudre ce problème, on a eu recours à plusieurs méthodes approximatives, mais nous avons étudié une seule façon: la voie qui combine les électrons méthode **DFT** base de pseudo potentiels avec

une base d'ondes planes (**PP-PW**): L'expression de l'énergie totale qui en découle prend une forme très simple quand on utilise le formalisme du réseau réciproque ou de l'espace de Fourier.

I.6.7 Echantillonnage de la zone de Brillouin :

Dans l'étude des solides, on est très souvent amené à calculer une moyenne d'une fonction périodique de \vec{k} (vecteur d'onde) sur la zone de Brillouin (ZB). De tels calculs sont souvent longs et compliqués puisqu'en principe ils demandent la connaissance des valeurs de la fonction en tout point de la ZB et à cause du nombre infini d'électrons, un nombre infini de points \mathbf{k} sont présents dans cette zone. En pratique, la connaissance des valeurs des fonctions d'un ensemble réduit de points \mathbf{k} dans la ZB est suffisante pour obtenir la valeur moyenne de ces fonctions à travers la ZB. Pour obtenir une grande exactitude dans les calculs, il est nécessaire en générale de connaître les valeurs de la fonction d'un ensemble de points suffisamment large. De nombreuses procédures existent pour générer les pavages des Points \vec{k} , on peut citer celle de Chadi et Cohen [28] et celle de Monkhorst et Pack [29].

I.1. Propriétés de transport thermoélectrique :

I.1.1.L'équation de Boltzmann :

Les phénomènes physiques déterminés par le mouvement des charges électriques sous l'action des champs intérieurs ou extérieurs ou sous l'action d'une différence de température sont appelés effets de transport. Les principaux effets de transport sont : la conductibilité électrique et thermique, les effets thermoélectriques. Pour une description qualitative des effets de transport il suffit de faire appel aux considérations générales concernant le mouvement d'une particule dans un champ de forces. Cependant ce modèle simple ne saurait suffire pour arriver à une description quantitative des phénomènes. On n'arrive à établir des relations précises entre les grandeurs en question qu'en faisant intervenir des méthodes d'étude plus générales permettant de tenir compte de l'importance relative des porteurs de charge se trouvant dans des états différents [31]. La méthode théorique la plus convenable pour procéder à une telle étude est la méthode fondée sur l'équation cinétique de Boltzmann [32,33] qui caractérise la modification de l'état des particules provoquée par différentes actions.

La théorie semi-classique de transport est basée sur la solution directe ou approximative de l'équation de transport de Boltzmann déterminée par la fonction de distribution semi-classique $f(r, k, t)$. Elle donne la probabilité de trouver une particule dans la région $(r, r+dr)$ et $(k+dk)$ au temps t . Les moments de la fonction de distribution nous donnent l'information sur la densité de particules, la densité de courant et la densité d'énergie. La théorie de Boltzmann décrit le système d'électrons par l'introduction de la fonction de distribution qui est donnée par la fonction de Fermi où les électrons sont dans leurs états d'équilibre. Dans les états hors équilibre, la fonction de distribution peut dépendre des coordonnées spatiales \mathbf{r} et le temps \mathbf{t} , et sera caractérisée par $f(r,k,t)$. La fonction de distribution $f(r, k, t)$ au voisinage de \mathbf{r} , peut changer en raison du mécanisme dû au phénomène de diffusion, champ électrique externe et les collisions (électron-électron, électron- phonon).

I.1.2.Coefficient Seebeck et conductivité électrique :

Le transport de charge se produit lorsqu'un champ électrique et / ou un gradient thermique est présent. Ce phénomène peut être décrit comme indiqué ci-dessous [34].

$$J = e \sum f v = \sigma E \tag{I.46}$$

J : est le flux de charge.

e : est la charge électronique.

f : est la répartition des charges.

v : est la vitesse de charge.

E : est le champ électrique.

σ : est la conductivité électrique.

Si nous connaissons la distribution de la charge dans le temps et dans l'espace, le flux de la charge peut être déterminé. La répartition des charges en fonction du temps peut être décrite comme suit [35]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{dr}{dt} * \nabla_r f + \frac{dp}{dt} * \nabla_p f = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_c \quad (\text{I.47})$$

r : est la position des électrons.

p : est l'élan.

c : collision.

Ainsi, l'équation ci-dessus indique le changement de répartition de la charge après une collision. Et ensuite, l'approximation du temps de relaxation est supposée ici.

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} = \frac{f-f_0}{\tau} \quad (\text{I.48})$$

$$\text{Où } f - f_0 = Ce^{-\frac{t}{\tau}} \quad (\text{I.49})$$

De l'équation (I.47) et (I.49), on peut obtenir

$$f = f_0 + e \left(-\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\right) \tau \cdot v \cdot E \quad (\text{I.50})$$

et quand on remplace (I.46) et (I.50), la conductivité électrique peut être décrite comme

$$\sigma = e^2 \sum \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right) v^2 \tau \quad (\text{I.51})$$

Cette équation peut être réécrite sous la forme de tenseur dans les calculs de structure électronique donnés en tant que [35.36].

$$\sigma(\varepsilon) = \frac{e^2}{N\Omega} \int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right) \sum_{n,k} \tau_{n,k} \overrightarrow{v_{nk}} \overrightarrow{v_{n,k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n,k}) \quad (\text{I.52})$$

Ω : est le volume de la cellule unitaire.

e : est la charge du transporteur.

ε : est l'énergie de la bande.

N : est le nombre de points-k utilisés dans le calcul.

f_0 : est la fonction de distribution de Fermi-Dirac.

τ : est le temps de relaxation.

v : est la vitesse de groupe des charges.

δ : est la fonction delta.

et la vitesse, v , peut être estimée à partir de la structure de bande avec la relation suivante:

$$\overrightarrow{v_{n,k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_{n,k}}{\partial \mathbf{k}} \quad (\text{I.53})$$

\hbar : est la constante de Planck.

Lorsqu'une différence de température est présente, le champ électrique total est différent de l'équation (I.46) en raison du champ provenant de l'effet Seebeck, puis l'équation (I.46) est modifiée en

$$J = \sigma E - \sigma S \nabla T \quad (\text{I.54})$$

Et le flux de chaleur (q) produit à partir de la différence de température peut être décrit comme

$$q = T J_s = S T J - k \nabla T \quad (\text{I.55})$$

J_s : est le flux d'entropie,

En utilisant les équations (I.54) et (I.55), nous pouvons obtenir le coefficient de Seebeck et la conductivité thermique électronique (k_e) obtenus à partir du calcul de la structure de bande. Les résultats sont présentés ci-dessous [35.36]:

$$S = \frac{ek_B}{N\Omega} \sigma^{-1} \int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \right)^2 \sum_{n,k} \tau_{n,k} \overrightarrow{v_{nk}} \overrightarrow{v_{n,k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n,k}) \quad (\text{I.56})$$

$$k_e = \frac{k_B^2 T}{N\Omega} \int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \right)^2 \sum_{n,k} \tau_{n,k} \overrightarrow{v_{nk}} \overrightarrow{v_{n,k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n,k}) - T\sigma S^2 \quad (\text{I.57})$$

k_B : est la constante de Boltzmann.

μ : est le potentiel chimique.

À partir des équations ci-dessus, nous pouvons identifier que la conductivité électrique, le coefficient de Seebeck et la conductivité thermique électronique peuvent être directement estimés à partir de la structure de la bande. La valeur du temps de relaxation n'est pas encore connue. Si nous supposons que le temps de relaxation varie moins à l'intérieur de la fenêtre d'énergie considérée, à savoir, en supposant que le temps de relaxation soit constant, le coefficient de Seebeck peut être déduit de la structure de bande sans paramètre d'ajustement car le temps de relaxation constant dans le numérateur et le dénominateur disparaît. Bien entendu, le temps de relaxation dépend de l'énergie de la bande dans les matériaux réels. La plupart des codes pour les propriétés de transport électrique, tels que BoltzTraP et BoltzWann, évaluent les propriétés avec une approximation du temps de relaxation constant et avec l'énergie des bandes obtenues à partir de très fines mailles dans les réseaux réciproques.

I.1.3. Conductivité thermique :

La conductivité thermique λ se compose principalement de deux contributions [36].

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_r \quad (\text{I.58})$$

Où λ_e : est la conductivité thermique électronique due aux porteurs de charge.

λ_r : la contribution due aux vibrations thermiques du réseau (phonons).

La conductivité thermique électronique est reliée à la conductivité électrique par la loi de Wiedemann-Franz :

$$\lambda_e = L T \sigma$$

$$(\text{I.59})$$

Où L : est le nombre de Lorentz.

La conductivité thermique de réseau λ_r , ne dépend majoritairement que de l'organisation structurale du matériau. Le calcul de cette grandeur traitée à partir de l'approximation de Debye :

$$\lambda_r = \frac{k_B}{2\pi^2 v} \left(\frac{k_B}{\hbar}\right)^3 T^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{\tau^{-1}(e^x - 1)^2} dx \quad (\text{I.60})$$

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

Références:

- [1] I. H. Calderon, ****Optical properties and electronic structure of wide band gap II-VI semiconductors****, in *II-VI semiconductors materials and their Applications*, Taylor and Francis New York (2002) 113-170 .
- [2] P. Kireev, *la physique des semi-conducteurs*, 2ième édition Mir Moscou (1975).
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 87 (1927) 457.
- [4] D.R. Hartree, *Proc.Camb. Philos. Soc.* **24** (1928)89.
- [5] V. Fock, *Z. Physik* 61 (1930) 126.
- [6] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 35 (1930)210.
- [7] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A (1965)1133.
- [8] L.H.Thomas, *Pro.combridge Philons.Soc.*23(1927)542.
- [9] E.Fermi,*Z.Phys.* 48 (1928)73.
- [10] P. Hohenberg and W.Kohn, *Phys. Rev B* 136 (1964)864.
- [11] W.Kohn, L. J.Sham, *PhyRev. A* 140 (1965) 1133.
- [12] E. Fermi, *Z. Phys.* 5 (1927)2466.
- [13] Robert G. Parr ET Weitao Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, OxfordUniversity Press (1989) 350.
- [14] P. C. Hohenbergand W. Kohn, *Phys. Rev. B.* 136 (1964)864.
- [15] E. K. U. Gross, in *DFT-I & II & TDDFT-I& II International Centre for Theoretical Physics,Trieste*, (2000).
- [16] P. A. Dirac, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 26, (1930)376).
- [17] W. Kohn, *Reviews of Modern Physics*, Vol. 71, No. 5 (1999) 1253.
- [18] Attoui Meriem .*Mémoire Mestre*, université de M'sila, 2018
- [19] F. Bloch, *Z. Phys.* 59 (1929)208.

- [20] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Giannopoulos. *Rev. Mod. Phys.*, 64 (1992) 1045.
- [21] U. Von Barth, C.D. Gelatt. *Phys. Rev. B*, 21 (1980) 2222.
- [22] I. V. Abarenkov, and V. Heine, *Phil. Mag.* 13,552.
- [23] U. Von Barth, C.D. Gelatt. *Phys. Rev. B*, 21 (1980) p 2222.
- [24] D.R. Hamman, M. Schluter, et C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, 43 (1979) 1494.
- [25] G.B. Bachelet, D.R. Hamman, et M. Schluter, *Phys. Rev.*, B 26 (1982) 4199.
- [26] N. Troullier, et J.L. Martins, *Phys. Rev.*, B 43 (1991) 8861.
- [27] Benyettou Samia .Thèse de doctorat de. (Université Mohamed Khider de Biskra). (2016).
- [28] P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone and S. Baroni, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 7231.
- [29] X. Gonze: *Phys. Rev. B* 55 (1997) 10337.
- [30] G. K. H. Madsen and D. J. Singh, *Computer Physics Communications*, 175 (2006) 67-71.
- [31] P.KIREEV, *La physique des semi-conducteurs*, 2^eédition, 1975p 243.
- [32] Laurent Chaput, *Calcul des propriétés de transport de matériaux thermoélectriques*, thèse de doctorat, INPL, 2006p 19.
- [33] GS. Nolas, J. Sharp, and HJ. Goldsmid, *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments*; Springer-Verlag, Heidelberg, 2001.
- [34] GKH. Madsen, and DJ. Singh, “BoltzTraP. A Code for Calculating Band-Structure Dependent Quantities,” *ComputPhysCommun*, **175** [1] (2006) 67-71.
- [35] MW. Oh, DM. Wee, SD. Park, BS. Kim, and HW. Lee, “Electronic Structure and Thermoelectric Transport Properties of AgTlTe: First-Principles Calculations,” *Phys Rev B*, **77** [16] (2008) 165119.

[36] Sun X., Cronin S.B., Liu J., Wang K.L., Koga T., Dresselhaus M.S., Chen G., Proceeding of the 18th International Conference on Thermoelectrics, Baltimore, USA (1999) 652.



Chapitre II :

Résultats et Discussions

II.1. Introduction:

On appelle élément de transition, les éléments dont l'état atomique possèdent une couche d (métaux de transition) ou f (lanthanides, actinides) partiellement remplie. Les 30 éléments chimiques de numéro atomique 21 à 30, 39 à 48, et 71 à 80 sont communément appelés les métaux de transition. Ce nom provient de leurs positions dans le tableau périodique des éléments, qui représente l'addition successive d'un électron dans l'orbitale d des atomes lorsqu'on passe de l'un à l'autre à travers la période. Les métaux de transition sont chimiquement définis comme étant «Les éléments qui forment au moins un ion avec une sous-couche d partiellement remplie». Il existe ainsi trois différentes séries de métaux de transition. La première série contient les métaux les plus utilisés. Ces éléments forment des liaisons par l'intermédiaire de leurs électrons de valence dans les orbitales s et d. À partir de 6 électrons dans les orbitaux d, des doublets d'électron commencent à se former, réduisant leur capacité à former des liaisons [1].

On qualifie de carbure, les composés chimiques incluant du carbone ainsi qu'un autre élément chimique, autre que l'oxygène. La formule générale d'un carbure s'écrit donc $C_n X_m$, n et m s'écrivant comme des entiers naturels.

Les carbures de métaux de transition sont très stables à hautes températures, et sont utilisés avec des températures critiques particulièrement élevées dans les revêtements, pour les outils de coupe, pour les surfaces résistantes à l'usure, dans les matériaux réfractaires et comme barrières conductrices dans l'industrie électrique. Une supraconductivité à basse température a été observée dans les composés binaires de structure tétragonale centrée, YC_2 , LaC_2 et LuC_2 [2,3].

Dans ce chapitre nous utiliserons la méthode de premier principe : pseudo-potentiel et ondes planes [4], pour calculer les propriétés structurales du composé LuC_2 . La disponibilité des données expérimentales pour ce dernier permettant alors de juger la précision de nos calculs.

La détermination des propriétés structurales c'est la première étape importante qui précède l'obtention par calcul des propriétés physiques (électroniques, élastiques, thermodynamiques,...) d'un matériau donné à partir de sa structure à l'échelle microscopique. De nos jours, il est possible de calculer l'énergie totale des solides de façon assez précise moyennant l'approximation de gradient généralisé GGA [5].

II.2. Méthode de calcul :

Les calculs actuels ont été effectués en utilisant une base d'onde plane dans l'approche de la DFT telle que mise en œuvre dans le code QUANTUM ESPRESSO [6] en utilisant des énergies de coupure de 60 Ry et 480 Ry pour les fonctions d'onde et la densité de charge, respectivement. La GGA de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), connue sous le nom de PBE – GGA [7], a été utilisée pour la fonction de corrélation d'échange traitant les interactions des électrons avec des noyaux ioniques. Cette interaction est décrite en utilisant des pseudo potentiels à norme conservée [8]. Les états électroniques Lu: $4f^{14}5d^1 6s^2$ et C: $2s^22p^2$ sont explicitement traités comme des électrons de valence. La méthode de Monkhorst – Pack [9] a été utilisée pour l'intégration sur la zone de Brillouin (BZ) en utilisant un ensemble d'échantillons spéciaux à points k-points $8 \times 8 \times 8$. En ce qui concerne les calculs électroniques, les intégrations ont été réalisées selon une grille de $24 \times 24 \times 24$ k.

LuC₂ cristallise dans la structure tétragonale centrée dans la phase CaC₂. Il a un groupe spatial de I4 / mmm dans lequel Lu situé aux positions 2a (0, 0, 0) et les atomes de C en 4e (0, 0, u). Les trois paramètres de réseau indépendants (a et c) et le paramètre interne (u) sont nécessaires pour définir la structure tétragonale centrée dans la phase CaC₂ (voir Figure II.1).

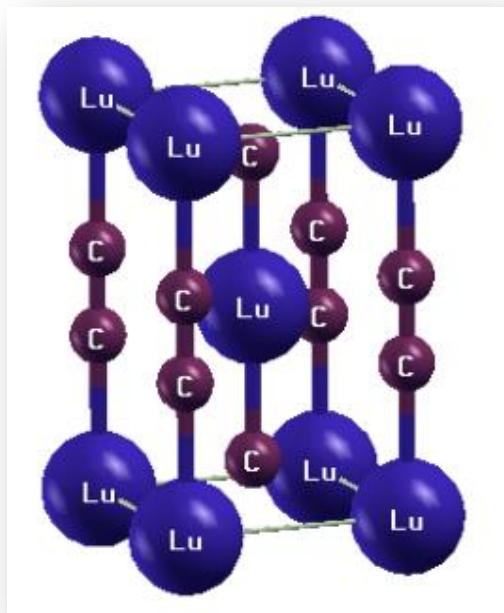


Figure II.1 : La structure Tétragonale centrée de LuC₂.

II .3.Propriétés structurales :

Nous calculons l'énergie totale à travers le code QUANTUM ESPRESSO pour plusieurs valeurs des volumes prises au voisinage de la valeur du volume expérimentale, Ensuite, nous calculons le volume de maille élémentaire, le volume de la structure tétragonale est donné par :

$$V = \frac{a^2c}{2} \quad (\text{II.1})$$

La figure(II.2) représente la courbe de l'énergie totale en fonction de volume, en ajustant l'énergie totale par rapport à la courbe de l'équation d'état de Murnaghan[10], cette équation a la forme suivante :

$$E(V) = E(V_0) + \frac{\beta V}{\beta'} \left[\frac{(V_0/V)^{\beta'}}{\beta' - 1} + 1 \right] - \frac{\beta V_0}{\beta' - 1} \quad (\text{II.2})$$

$E(v)$:l'énergie de l'état fondamental en fonction du volume de la maille élémentaire V .

$E(V_0)$: L'énergie de l'état fondamental en fonction du volume de la maile élémentaire a pression nulle.

β est le module de compressibilité, ainsi que sa dérivée par rapport à la pression est β' .

Le volume d'équilibre V_0 est défini par le minimum de la courbe $E_{total}(V)$, et le module de compressibilité β est déterminée par :

$$\beta = -V \frac{dp}{dv} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{II.3})$$

On remarque que à chaque fois le volume augmente l'énergie diminue jusqu'un $V_{min} = 270.4537 \text{ Bohr}^3$ ou l'énergie commence à augmenter.

Les valeurs obtenus pour les constantes de réseau (a et c), et le paramètre de position interne (u), le module de compressibilité (β), la dérivée de la pression (β') et le volume à l'équilibre, sont regroupées dans le tableau (II.1) et comparées aux données empiriques disponibles. Les paramètres de réseau obtenus (a et c) et le paramètre interne (u) sont en très bon accord avec ceux mesurés de la référence [12].

La valeur actuelle calculée pour le module de compressibilité de LuC_2 est 117GPa.En raison du manque de résultats expérimentaux et théoriques concernant ce matériau, on

peut constater que le module global est plus grand que ceux de 106 et 97GPa de YC_2 et LaC_2 calculés respectivement par Tütüncü et Srivastava [11] en utilisant la même méthode.

La valeur de la dérivée du module de compression par rapport à la pression B' se situe dans la plage de 3 à 5 comme dans le cas de la plupart des solides. Les présents résultats garantissent l'exactitude de nos calculs et confirment la fiabilité de l'approche utilisée ici. Par conséquent, les paramètres de réseau optimisés sont utiles pour les calculs futurs d'autres propriétés.

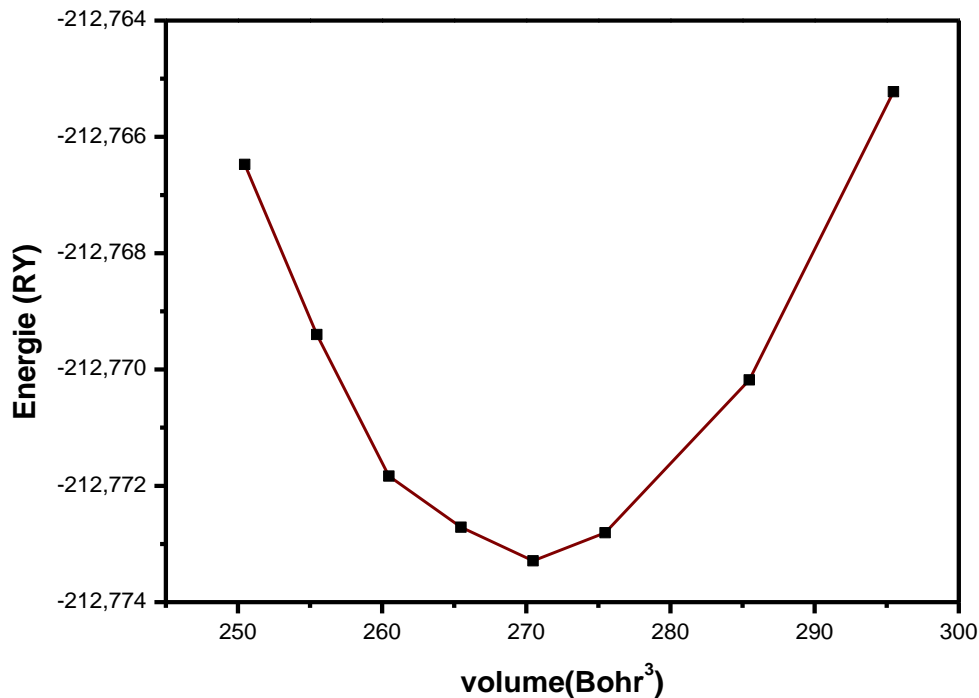


Figure II.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille élémentaire LuC_2 dans l'approximation GGA (PBE).

| | a (Å°) | C (Å°) | u | Volume (Bhor³) | β(GPa) | β' |
|-----------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------------------|----------------------------|---------------------------|
| Notre travail | 3.621 | 6.108 | 0.3936 | 270.4537 | 117.915 | 4.2080 |
| Autres calculs | 3.611^a | 6.198^a | 0.3936 | 270.4058^a | 118.420^a | 4.4523^a |
| Valeurs expérimentales | 3.563^b | 5.964^b | 0.393^b | - | - | - |
| L'erreur | 1.602% | 2.357% | 0.152% | - | - | - |

a. Théo. [12].

b. Expt. [3].

Tableau. II .1. Les paramètres de réseau calculés et le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée de LuC₂.

Les distances interatomiques C-C, C -Lu^a, et C-Lu^b, sont 1.3137, 2.3289 et 2.6022Å°, elles sont en bon accord avec les valeurs expérimentales 1.276, 2.344 et 2.599Å° respectivement, où Lu^a et Lu^b, sont l'atome de Lu dans les positions réduites (0, 0,0) et (1/2,1/2,1/2) respectivement.

| | C – C (Å°) | C – Lu^a(Å°) | C – Lu^b(Å°) |
|-----------------------------------|---------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Notre travail | 1.3137 | 2.3289 | 2.6022 |
| Autres calculs | 1.3001^a | 2.4048^a | 2.641^a |
| Valeurs expérimentales | 1.276^b | 2.344^b | 2.599^b |
| L'erreur | 2.869% | 0.648% | 0.123% |

a. Théo. [12].

b. Expt. [3].

Tableau. II .2. Distances interatomiques du composé LuC₂.

II.4. Propriétés électroniques :

Les calculs de la structure électronique sont effectués aux structures d'équilibre et en utilisant les paramètres de calcul optimisés.

II .4. 1. Structures des bandes :

Nous avons tracé la structure de bandes du composé LuC_2 en utilisant l'approximation GGA (PBE) (la figure II.3).

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les directions reliant les points de hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées. Pour les métaux le spectre est caractérisé par la présence d'un chevauchement de bandes de valence et de bandes de conduction.

Les structures de bandes dans la première zone de Brillouin de la phase Tétragonale du LuC_2 calculées, par GGA-PBE, sont représentées dans la gamme énergétique entre -15eV et 6eV. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies.

Dans les bandes de valence :

- ❖ l'énergie minimum de la première bande de valence se Situé loin du niveau de Fermi est approximativement égale approximativement à -15eV.
- ❖ Dans l'intervalle d'énergie [-6 à-3] eV directement en dessous du niveau de Fermi, il y a Onze bandes.

Dans l'intervalle d'énergie [-0.69 à 0.42] eV deux bande traversent le niveau de Fermi $E_F=0$, elles sont Presque égales .cela confirme la nature métallique du matériau.

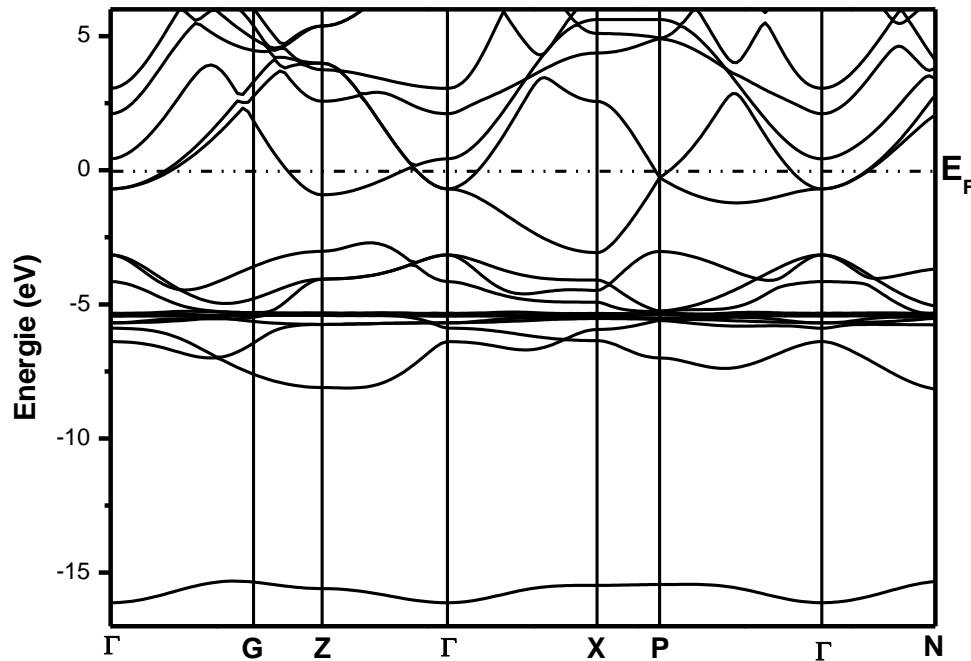


Figure II .3 : structure des bandes de LuC_2 .

II .4.2 . Densité d'états :

Un ingrédient essentiel dans la détermination des propriétés électroniques des solides est la distribution des électrons dans les bandes de la valence et de conduction [13].

Les figures (II.4, II.5 et II.6) présentent les densités d'état totale et partielles du carbure de lutécium la structure Tétraogonale centrée. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies.

A partir de la figure II .3 qui représente la structure des bandes de LuC_2 , le niveau de Fermi est traversé par deux bandes électroniques originaires des états C (2s) avec des contributions inférieures à Lu (5d) et (6s). Dans la courbe de la densité totale, nous observons que le premier grand pic dans l'intervalle $[-16.28 ; -15.08]$ eV est due aux électrons (2s) de l'atome C; le deuxième pic situé dans l'intervalle $[-7.24 ; -3.67]$ eV est due aux électrons l'état (4f) de l'atome Lu. Le troisième pic apparaît dans l'intervalle $[-2.54 ; 6]$ eV est due aux électrons (5d) de l'atome Lu. Comme nous l'observons près du niveau de Fermi, il existe une forte hybridation entre Lu (5d) et C (2p) qui sont principalement responsables des propriétés électroniques et de la supraconductivité de ce

matériau. La courbe de la DOS totale est calculée autour du niveau E_F de Fermi à 0,77 volts / état et correspond approximativement à la contribution des états Lu (5d) et C(2p).

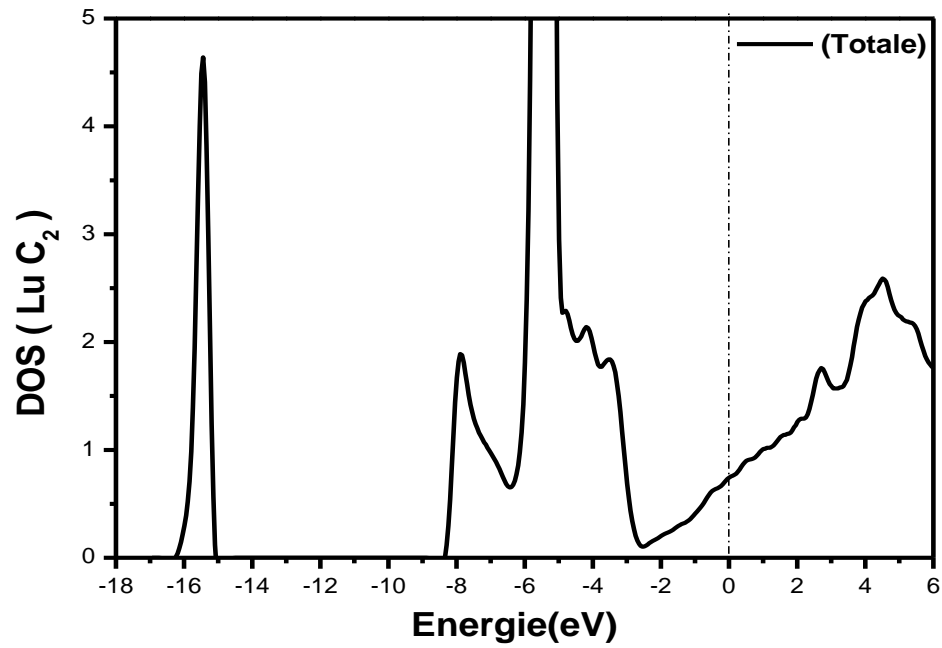


Figure II.4: La densité d'états totale de LuC₂

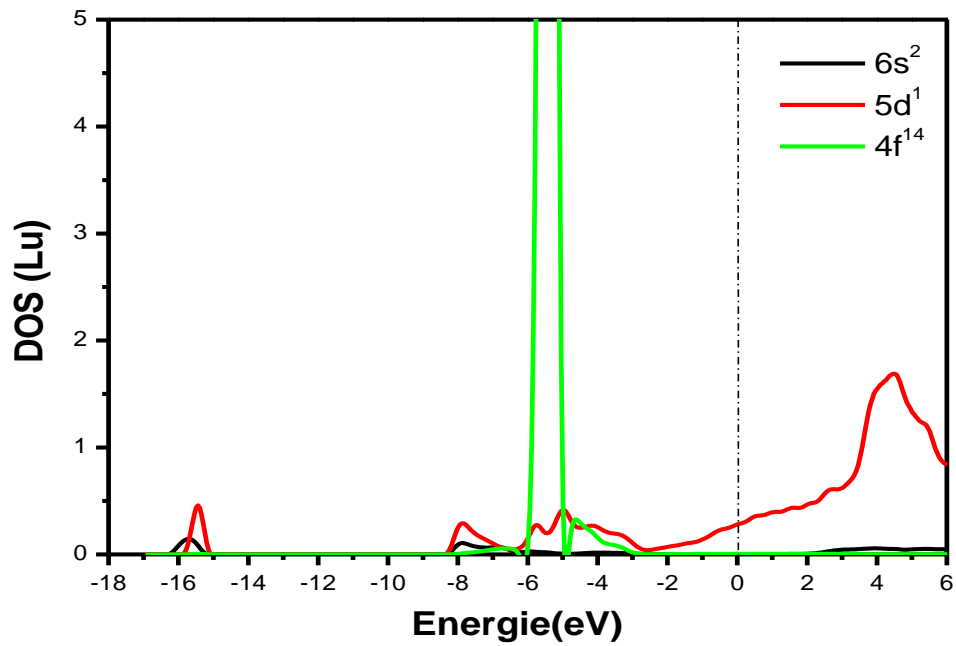


Figure II .5 : la densité des états partiels de Lu.

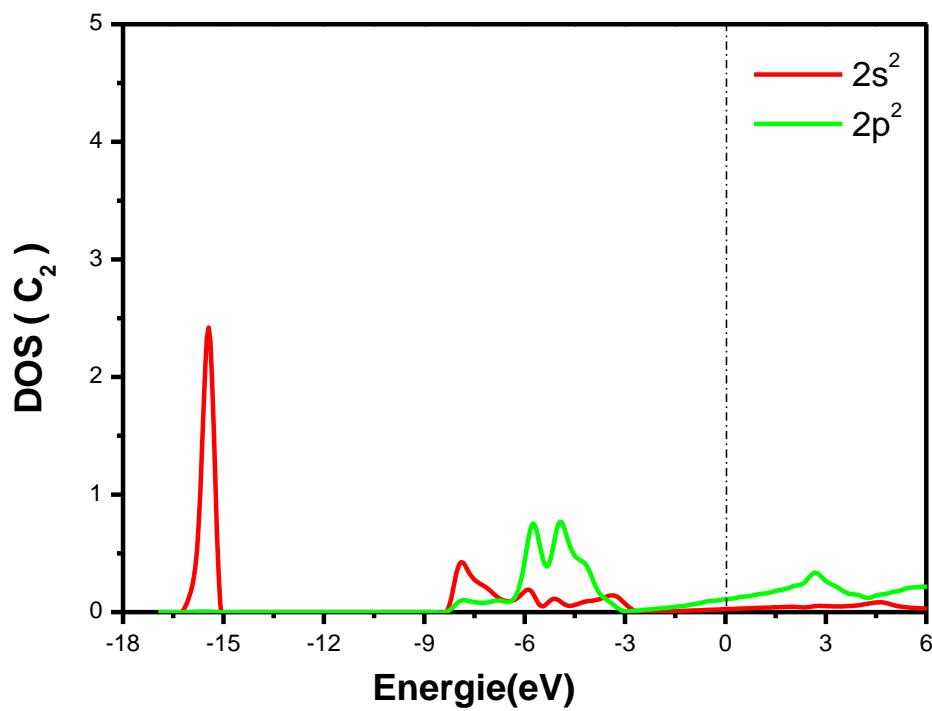


Figure II .6 : la densité des états partiels de C₂.

II .4.3 .surfaces de Fermi :

La Surface de Fermi, en physique de la matière condensée, interface abstraite définissant les énergies admissibles des électrons dans un solide.

Diverses techniques expérimentales sont utilisées pour déterminer la surface de Fermi dans un matériau donné, par exemple des mesures de comportement électronique dans un champ magnétique. La forme de la surface de Fermi reflète la disposition des atomes dans un solide et sert donc de guide pour les propriétés du matériau. La Figure II .7 montre les surfaces de Fermi pour LuC_2 .

Les surfaces de Fermi, représentées dans un espace tridimensionnel, présentent deux formes différentes: (a) complexe et ramifiée, elle remplit presque la zone qui l'entoure, (b) prenant la forme d'une étoile placée au centre de la zone qui l'entoure.

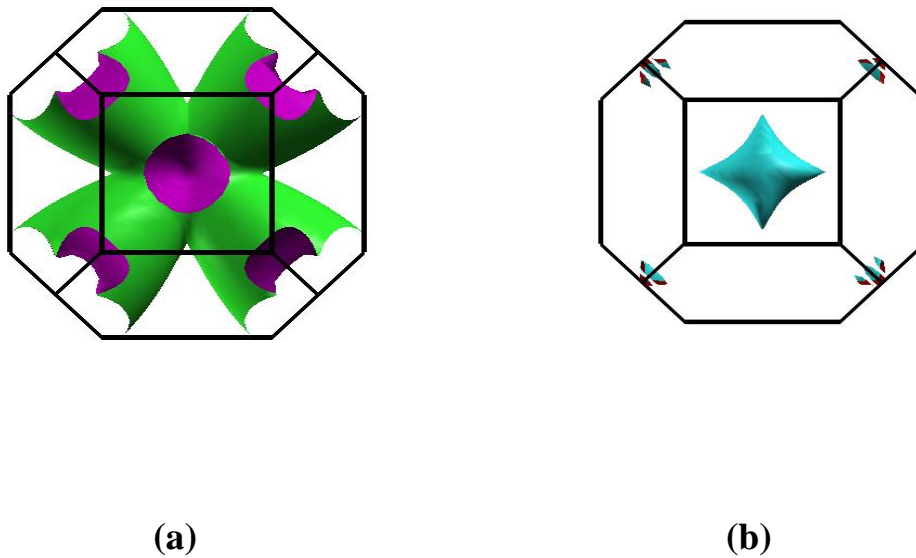


Figure II .7: surface de Fermi

II .5.Propriétés de transport :

Pour le calcul des propriétés thermoélectriques du composé LuC_2 Tétragonal centré, on a utilisé le code BoltzTraP [30], qui se base sur le modèle de Boltzmann (basé sur le modèle du gaz d'électrons), par l'intermédiaire de l'équation de transport de Boltzmann. Etant donné que le LuC_2 est un métal, le modèle du gaz d'électrons reste un modèle valide et donne de bons résultats pour ce genre de matériaux. Pour le calcul des paramètres de transport, on a exploité nos résultats des propriétés électroniques obtenus par l'application de la méthode GGA, pour la consistance de ces résultats d'une part et pour une comparaison ultérieure avec les autres travaux. Dans ce genre de calcul, il est très recommandé de faire un calcul self-consistent avec un très grand nombre de points k . Pour ce faire, on a utilisé **50x50x50** points k . On a effectué le calcul du coefficient du Seebeck, la conductivité électrique σ , ...etc.

II .5. 1 .Le coefficient de Seebeck :

L'effet Seebeck a été découvert en 1821 par le physicien allemand Thomas Johann Seebeck [16]. Il consiste en l'apparition d'un courant électrique lorsqu'un transfert de chaleur se produit à la jonction entre deux conducteurs ou semi-conducteurs distincts. Une différence de potentiel apparaît à la jonction des deux matériaux soumis au gradient de température.

$$S = \frac{ek_B}{N\Omega} \sigma^{-1} \int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T} \right)^2 \sum_{n,k} \tau_{n,k} \overrightarrow{v_{nk}} \overrightarrow{v_{n,k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n,k}) \quad (\text{II.4})$$

Les coefficients Seebeck des deux matériaux sont reliés au coefficient Seebeck du couple selon :

$$S_{ab} = S_a - S_b \quad (\text{II.5})$$

Dans La courbe de la Figure II.8 S représente Les variations de coefficient Seebeck linéairement (V/K°) en fonction de la température (K°), On voit une diminution du coefficient de Seebeck en augmentant la température.

Le composé étudié étant supraconducteur, dès que la température est appliquée, le coefficient de Seebeck commence à diminuer, ce qui est dû à la perte de sa caractéristique « supraconductivité ».

Il est à noter ici que tous les métaux ont un coefficient de Seebeck très faible, car les distributions électroniques au-dessus et en dessous du niveau de Fermi sont symétriques et il y a une compensation. Le coefficient de Seebeck dépend essentiellement de la densité des porteurs et son signe suit le type de porteurs (n ou p) [17].

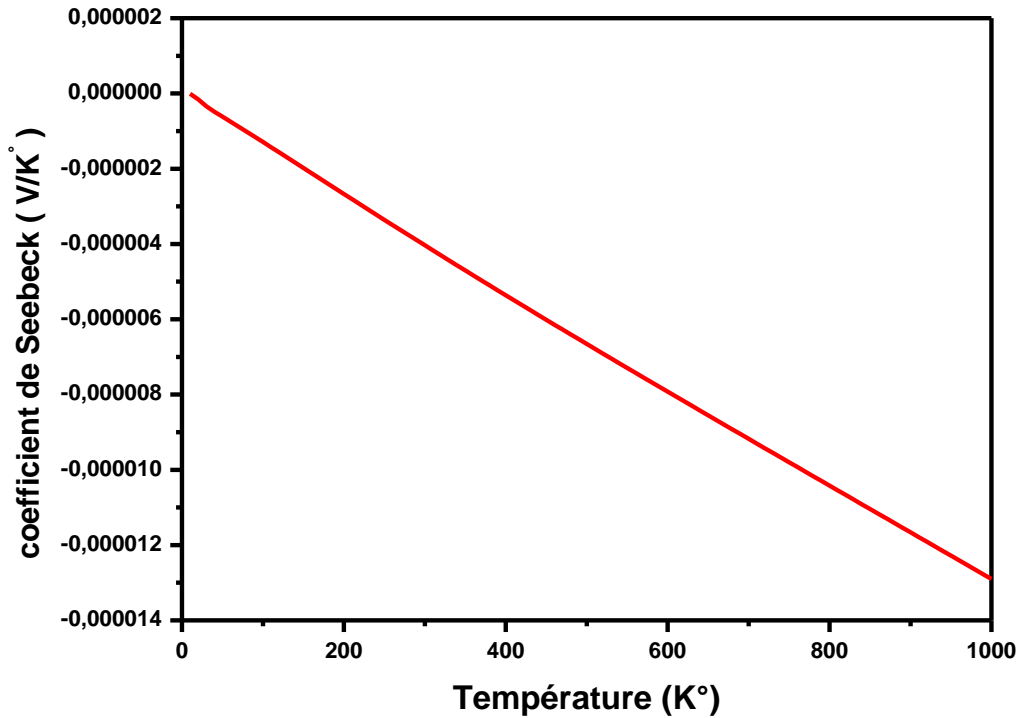


Figure II .8 : Variation du coefficient de Seebeck en fonction de la température.

II .5. 2. La conductivité électrique :

La conductivité caractérise la résistance au passage du courant ou de la chaleur dans un matériau [18].

$$\sigma(\varepsilon) = \frac{e^2}{N\Omega} \int d\varepsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \right) \sum_{n,k} \tau_{n,k} \overrightarrow{v_{nk}} \overrightarrow{v_{n,k}} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{n,k}) \quad (\text{II.6})$$

Comme il est mentionné au chapitre I.

Dans un cristal métallique chaque atome a tendance à perdre un ou deux électrons excédentaires afin de se trouver dans une configuration énergétique de plus grande stabilité. Il existe donc un nombre considérable d'électrons libres susceptibles de se déplacer dans le cristal sans le quitter et sans risque de capture par les ions fixes (ou presque fixe compte tenu de leur masse) du réseau. Par contre les interactions entre électrons libres, et plus encore entre électrons libres et ions métalliques ainsi qu'entre électrons libres et phonons (quanta d'énergie de vibration ordonnée du réseau) sont très nombreuses. Le temps moyen τ entre deux chocs est donc très court, et contrairement à ce qu'un raisonnement hâtif pourrait laisser croire, une valeur très faible pour la mobilité μ des électrons libres dans le métal.

Si la conductivité des métaux est très élevée cela est dû par contre à la concentration énorme en électrons libres.

Sur la figure II.9, nous observons une diminution de $\frac{\sigma}{\tau}$ de [2,05 à 1,06] ($10^{21}/\Omega\text{ms}$) correspondant à 36,98 K°. Nous observons une stabilité à $\frac{\sigma}{\tau}$ à 1.04 ($10^{21} / \Omega\text{ms}$). La raison de cette diminution est due à l'augmentation de la température, ce qui entraîne un grand nombre de collisions dus aux mouvements des électrons et donc un manque de conductivité.

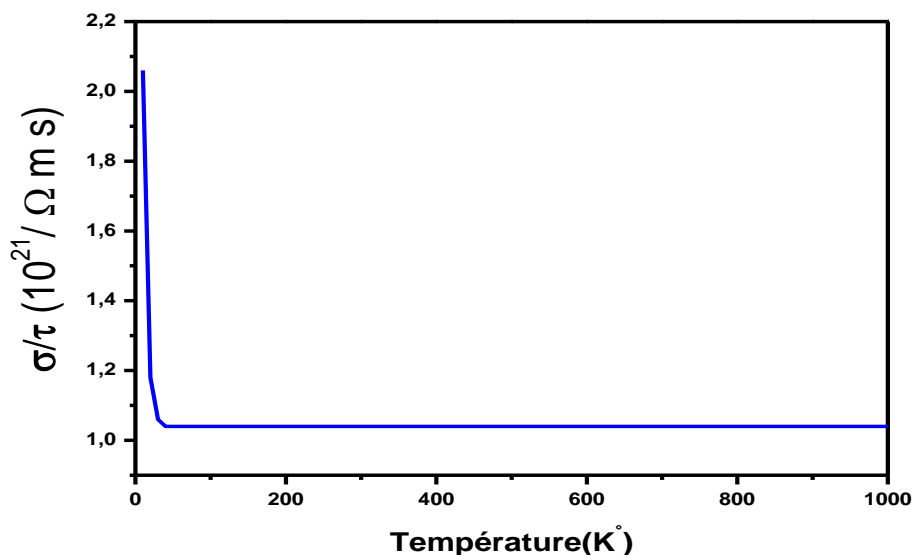


Figure II . 9: la conductivité électrique sur le taux de relaxation en fonction de la température.

II .5. 3. coefficient de Hall :

L'effet Hall « classique » a été découvert en 1879 par Edwin Herbert Hall, qui l'a énoncé comme suit : « un courant électrique traversant un matériau baignant dans un champ magnétique, engendre une tension perpendiculaire à ce dernier » [19].

Dans un métal, les porteurs sont majoritairement des électrons. De ce fait, la constante de Hall a pour valeur.

$R_H = -\frac{1}{ne}$ Où n représente le nombre d'électrons par unité de volume qui est égale à 10^{23} e/cm³.

À travers la Figure II. 9 on note la diminution de coefficient de Hall en fonction de la température dans [-1.02 à -2.01] (10⁻¹⁰m³/C) à la température 53.64 K°, Puis on note quand la température est 83.93 K° le coefficient de Hall devient stable quand -2(10⁻¹⁰ m³/C).

Lorsque la température augmente, la concentration des électrons augmente Diminuant ainsi le coefficient de Hall, Lorsque la concentration des électrons atteint la valeur maximale, ils sont stabilisés.

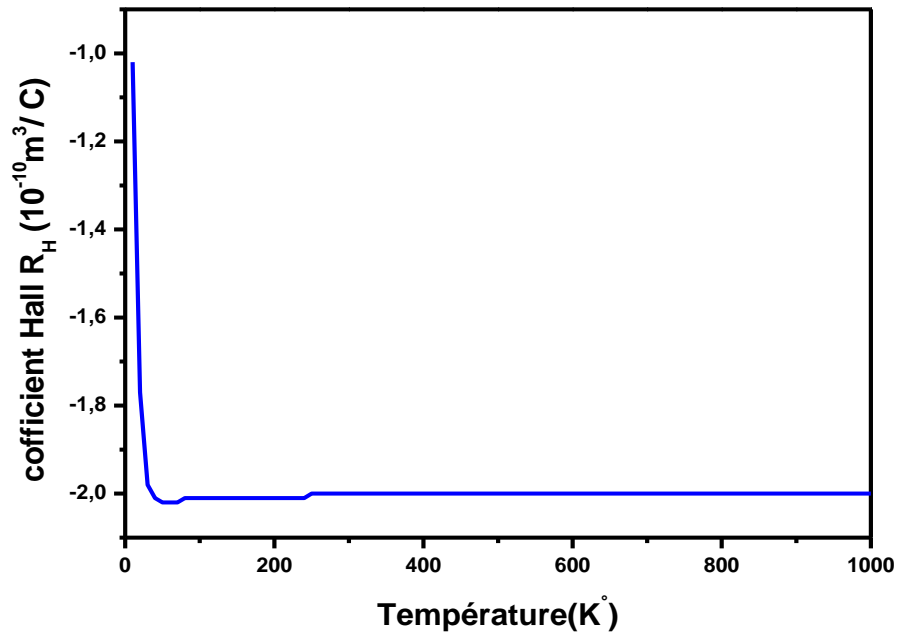


Figure II .10 : Variation du coefficient de Hall en fonction de la température.

II .5. 4. La conductivité thermique:

La conductivité thermique ou conductibilité thermique est une grandeur physique caractérisant le comportement des matériaux lors du transfert thermique par conduction.

La conductivité thermique λ se compose principalement de deux contributions [20] :

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_r \quad (\text{II.7})$$

λ_r : La conductivité thermique de réseau.

λ_e : est la conductivité thermique électronique due aux porteurs de charge.

Comme mentionné au chapitre I.

La courbe de la figure II.11 représente les changements de La conductivité thermique en fonction de la température, On remarque que plus la température est élevée, plus La conductivité thermique augmente, la variation est trouvée presque linéaire. Ceci est dû à la concentration accrue d'électrons et donc à l'augmentation des collisions conduisant à une conductivité thermique accrue.

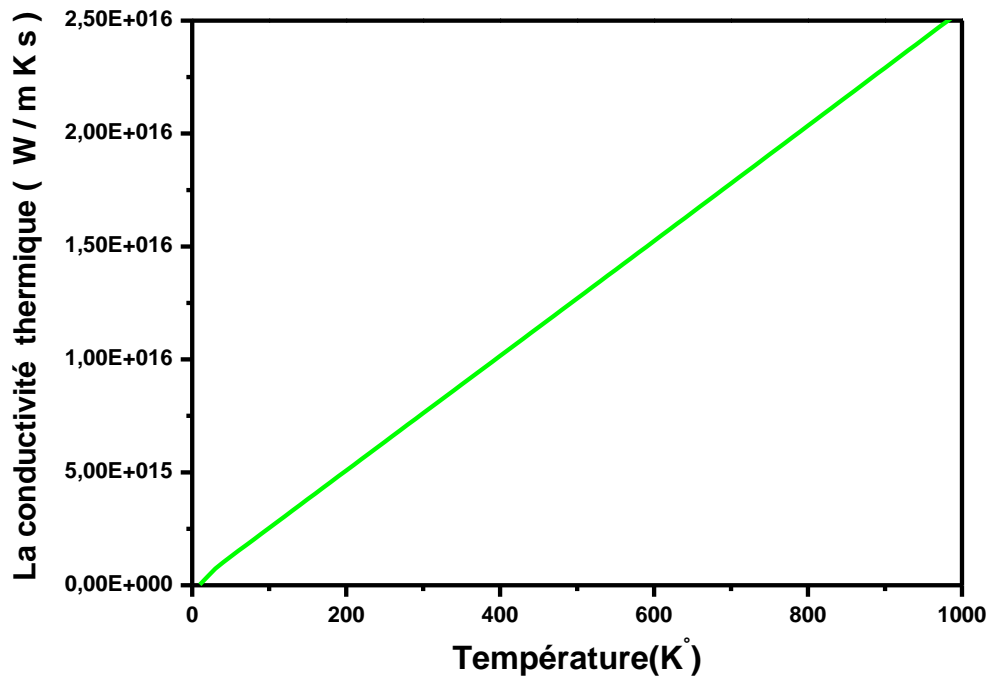


Figure II .11 : Variation La conductivité thermique en fonction de la température.

II.5. 5.La Chaleur spécifique :

La capacité thermique massique de solides et généralement mesurée par la méthode des mélanges avec chauffage du solide par effet Joule. C'est une fonction croissante de la température qui dépend de la masse molaire et de la variété allotropique du solide [21].

$$C(T, \mu) = \int n(\varepsilon)(\varepsilon - \mu) \left[\frac{\partial f_{\mu}(T; \varepsilon)}{\partial T} \right] d\varepsilon \quad (\text{II.8})$$

La courbe de figure II.12 représente une étude des changements de La Chaleur spécifique en fonction de la température, On remarque que plus la température est élevée, plus La Chaleur spécifique est plus grande, la variation est trouvée aussi presque linéaire.

Ceci est dû à une augmentation de la concentration d'électrons.

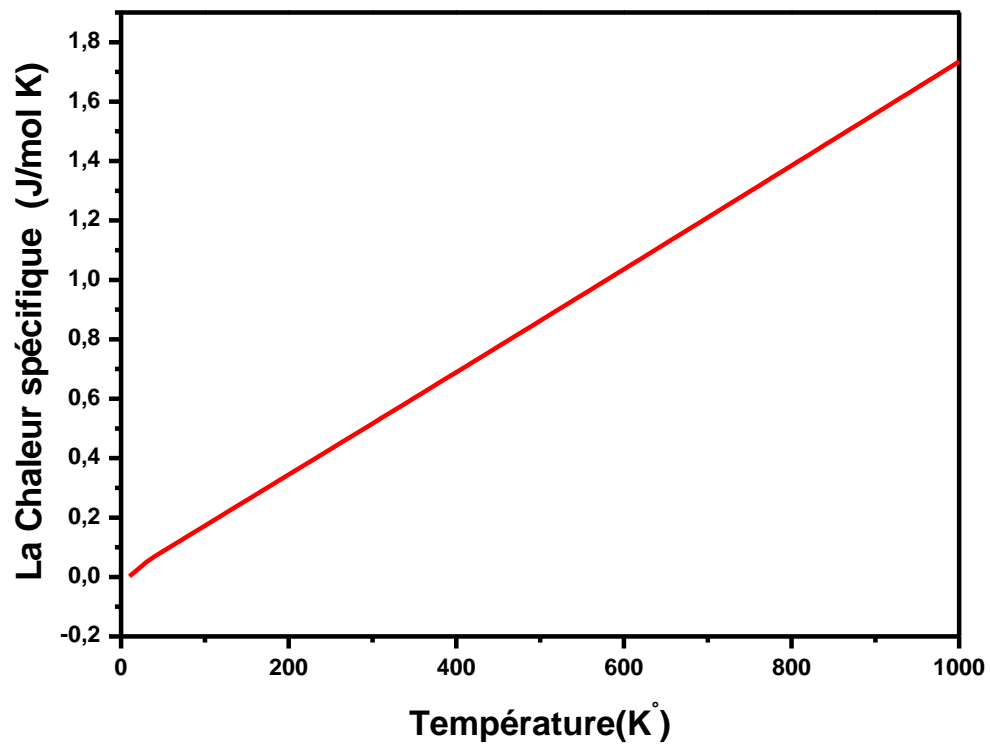


Figure II .12 : Variation du coefficient de la Chaleur spécifique en fonction de la température.

Référence :

- [1] TRARI Djamel. Mémoire magister. Université Abou BekrBelkaid-Tlemcen. 2010.
- [2] C.P. Poole Jr., H.A. Farach, J. Supercond. 13 (2000) 47.
- [3] R.W. Green, E.O. Thorland, J. Croat, S. Legvold, J. Appl. Phys. 40 (1969) 3161.
- [4] P.Y. Yu and M. Cardon Fundamentals of Semiconductors and Materials Properties, Springer-Verlag (2001).
- [5] C. Detavernier, C. Lavoie and F.M.d'Heurle, J. Appl. Phys. 93 (2003) 2510.
- [6] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, P. Giannozzi, Rev. Mod. Phys. 73 (2001) 515 and <http://www.pwscf.org>.
- [7] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [8] N. Troullier, J.L. Martins, Phys. Rev. B 43 (1993) 1991.
- [9] H.J. Monkhorst, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [10] Friesner, Richard A. (2005-05-10). "Ab initio quantum chemistry: Methodology and applications". Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. 102 (19): 6648-6653 .Bibcode :2005PNAS .102.6648F. doi: 10.1073/pnas.0408036102 . ISSN 0027 8424 . PMC 1100737 . PMID 15870212.
- [11] H.M. Tütüncü, G.P. Srivastava, J. Appl. Phys. 117 (2015) 153902.
- [12] Dilmi, S., S. Saib, and N. Bouarissa. "Electron-phonon interaction in the binary superconductor lutetium carbide LuC₂ via first-principles calculations." *Physica C: Superconductivity and its Applications* 549 (2018): 131.
- [13] J. R. Chelikowsky and A. Jin, Phys. Rev. B 40 (1989) 96644.
- [14] S.L. Richardson, M.L. Cohen, S.G. Louie, J.R. Chelikowsky, Phys. Rev. B 33 (1986) 1177.
- [15] K. Kassali, N. Bouarissa, Mater. Chem. Phys. 76 (2002) 255.

[16] T. J. Seebeck, Abhand. Deut. Akad. Wiss, Berlin, (1822).

[17] A. Dahal et al.; journal of alloys and compounds 672 (2016) 110.

[18] GKH. Madsen, and DJ. Singh, "BoltzTraP. A Code for Calculating Band-Structure Dependent Quantities," *ComputPhysCommun*, **175** [1] (2006) 67.

[19] E. H. Hall, Phys. Rev. [2] (1925) 26.

[20] Sun X., Cronin S.B., Liu J., Wang K.L., Koga T., Dresselhaus M.S., Chen G., Proceeding of the 18th International Conference on Thermoelectrics, Baltimore, USA, 652 (1999).

[18] http://www.lerepairedessciences.fr/sciences/agregation_fichiers/LECONS/PHYSIQUE/lp_51.pdf.



Conclusion générale

Conclusion générale :

L'étude théorique basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et la méthode des pseudo-potentiels et ondes planes, implantés dans le code Quantum ESPRESSO, a été entreprise dans le but de calculer les propriétés structurales, électroniques et les propriétés de transport du composé LuC_2 .

Les résultats principaux obtenus dans ce travail sont :

- ✓ Les paramètres structuraux tels que les paramètres du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée ont été calculés dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA). Nos résultats sont en raisonnable accord avec les données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.
- ✓ L'analyse de la structure des bandes où nous avons trouvé un chevauchement entre les bandes de valences et de conduction indiquant que le composé LuC_2 est métallique. Nous avons calculé et analysé les densités d'état partielles (PDOS) et totale (TDOS). Nous avons également abordé la forme de la surface de Fermi dans un espace tridimensionnel.
- ✓ Nous avons étudié et analysé les propriétés de transport et leur dépendance et leur comportement avec la température, telles que le coefficient Seebeck, la conductivité électrique, la constante de Hall et la susceptibilité magnétique de Pauli.

Notre contribution à l'étude de ce composé n'est que le début d'une étude de toutes les caractéristiques de ce matériau. Nos perspectives seraient l'étude des propriétés vibrationnelles et supraconductrices et étudier d'autres matériaux de la même famille des carbures de métaux de transitions qui apparaissent très intéressants à investiguer.

Résumé :

Nous avons effectué des calculs de premier principe dans le but d'étudier les propriétés structurales et électroniques LuC_2 . La méthode des pseudo-potentiels et ondes planes implanté dans le code quantum espresso a été utilisée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'approche, du gradient généralisé GGA a été utilisée pour le traitement du potentiel d'échange et corrélation. Les résultats de notre simulation sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Les propriétés de transport ont été calculées à travers le programme Boltztrap .

Abstract:

We performed first-principle calculations in order to study the structural and electronic LuC_2 properties. The pseudo-potential and plane wave method implanted in quantum espresso code is used ,as part of density functional theory (DFT). The generalized GGA gradient approach has been used for the treatment of exchange and correlation potential. The results of our simulation are in good agreement with experimental results. The transport properties have been calculated the Boltztrap program.

الملخص

أجرينا حسابات نظرية بحتة لدراسة الخصائص الهيكلية و الكترونية للنقل LuC_2 استخدمنا طريقة الكمون الزائف و الأمواج المستوية المدمجة في البرنامج الحسائي quantum espresso باستخدام نظرية تابعة الكثافة DFT. استخدم تقريب كثافة التدرج المعمم GGA لوصف كمون التبادل والارتباط. كانت نتائج المحاكاة جيدة مقارنة مع النتائج التجريبية و الأعمال النظرية الأخرى المتاحة وحسبنا خصائص النقل باستخدام برنامج boltztrap.