

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Université de Guelma

Faculté des Mathématiques et de l'Informatique et des Sciences de la Matière
Département des Sciences de la Matière

Mémoire de fin d'études
Master



Spécialité : Physique de la Matière Condensée

Présenté par :

KHERDOUCHE CHAIMA

**Propriétés électroniques et thermoélectriques des semi-
conducteurs quasi bidimensionnels**

Sous la Direction de :

Dr. *HAMIDANI ALI*

Juin 2020

Remerciement

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant qui m'a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Je tiens avant tout à remercier du fond du cœur Docteur HAMIDANI Ali, pour m'avoir proposé ce thème de recherche et m'avoir dirigé ce mémoire et pour ses précieux conseils.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique de l'université 08 Mai 1945 Guelma (LPG). Je tiens à remercier tous les enseignants qui ont contribué à ma formation durant mon parcours des études et pendant la réalisation de ce travail.

Je remercie également les membres de jury pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je voudrais remercier tous ceux qui ont participé de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Enfin, je voudrais remercier ma famille et surtout mes parents pour leurs encouragements et pour soutien financier durant ces années d'étude.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

À Les plus chères personnes dans ma vie :

Mon père, la personne la plus digne de mon estime et de mon respect.

Ma mère, qui m'a donné la vie, la tendance et le courage pour réussir.

Aucune dédicace ne saurait exprimer mes sentiments, que dieu leur préserve et leur procure santé et longue vie.

Mes chères sœurs : Samira, Sihem, Imane

Ma tante Fatiha

Mon frère Mohammed

Kherdouche CHEIMA

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés électroniques et thermoélectriques du composé CsZnSb, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW). Nous avons employé l'approximation du gradient généralisé (GGA). D'autre part, pour calculer les propriétés électroniques on a utilisé l'approximation du potentiel modifié de Becke et Johnson (mBJ). Les résultats obtenus pour la structure de bandes et les densités d'états (DOS) montrent que le composé CsZnSb est un gap direct. La théorie semi-classique de Boltzmann a été considérée pour le calcul des propriétés thermoélectriques. Nous avons également utilisé le code Boltztrap pour étudier les propriétés thermoélectriques. Les résultats obtenus montrent que le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique dépendent fortement de la température. Nos résultats montrent que le coefficient Seebeck significativement plus élevé. On trouve que le composé CsZnSb est un bon candidat pour la conversion thermoélectrique, notamment à basse température.

Mots clés : Propriétés structurales, propriétés électroniques, propriétés thermoélectriques, FP-LAPW, DFT, Wien2k, GGA.

Abstract

Using the first-principles calculations based on the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method implemented in WIEN2k code. We have calculated the electronic and thermoelectric properties of CsZnSb compound. The Generalized Gradient Approximation (GGA) is used in the scheme of Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) to treat the exchange correlation effect and the Tran-Blaha modified Becke-Johnson exchange (TB-mBJ) potential to calculate the density of states and the band structure. The spin-orbit coupling effect is self-consistently included. These studies have shown that this material has a semiconductor character. Moreover, we are interested in the study of thermoelectric properties of this material using the semi-classical Boltzmann transport theory. Thus, we discuss in detail the temperature effect on the thermoelectric properties such as: the Seebeck coefficient, the thermal conductivity, the electrical conductivity and the Hall Effect.

Keywords: Structural properties, electronic properties, thermoelectric properties, FP-LAPW, DFT, Wien2k, GGA.

ملخص

من خلال هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية والكهروحرارية للمركب CsZnSb.

لقد تم تنفيذ الدراسة بواسطة طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) التي تعتمد على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المنفذة في المفتاح الحسابي Wien2k. لقد تم تقييم كمون التبادل والارتباط بتقريب التدرج المعمم (GGA). توضح النتائج التي تم الحصول عليها عن بنية العصابات وكثافة الحالة (DOS) أن للمركبات فجوة مباشرة.

تم استعمال نظرية بولتزمان شبه الكلاسيكية لحساب الخواص الكهروحرارية. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن معامل سيبك والتوصيل الكهربائي وعامل الجدارة يعتمدان بشدة على درجة الحرارة. لقد وجد أن المركب CsZnSb مرشح جيد للتحويل الكهروحراري ، خاصة في درجات الحرارة المنخفضة.

الكلمات المفتاحية: الخصائص البنيوية، الخصائص الإلكترونية، الخصائص الكهروحرارية، FP-LAPW ، DFT ، Wien2k ، GGA.

Table des matières

Remerciement	I
Dédicace.....	II
Résumé.....	III
Abstract.....	IV
ملخص.....	V
Liste des figures	VIII
Liste des acronymes	X
Introduction générale	1
CHAPITRE 1. LES NOTIONS DE BASE DE LA THERMOELECTRICITE	
1.1.Introduction.....	4
1.2. Transport de Boltzmann en réponse linéaire	4
1.3. Fonction de distribution	5
1.3.1. Fonction de Distribution à l'équilibre	5
1.3.2. Fonction de Distribution hors équilibre :	6
1.4. Approximation de temps de relaxation	6
1.5. Conductivité électrique	10
1.5.1 Coefficients de transport	11
1.5.1.1. Coefficient Seebeck	11
1.5.1.2. Conductivité thermique	13
1.5.1.3. Mobilité électronique.....	15
1.5.1.4. Effet Hall	16
1.6. Densité électronique des états	18
1.6.1. Relation de Dispersion	18
1.6.2. Masse effective.....	19
1.6.3. Densité d'état(DOS)	21
1.6.4. L'énergie de Fermi dans les métaux.....	21
1.6.5. L'énergie de Fermi dans les semi-conducteurs	23
1.6.6.1. Modèle de masse effective	25
1.6.6.2. Modèle multi-bandes	27

Références.....	28
-----------------	----

CHAPITRE 2. LES METHODES AB INITIO

2.1. Introduction.....	29
2.2. Approximation de Born-Oppenheimer	29
2.3.Approximation de Hartree-Fock	30
2.4.Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT)	31
2.4.1.La Densité électronique	31
2.4.2.Théorèmes de Hohenberg et Kohn	32
2.4.3Les équations de Kohn et Sham	32
2.4.4 Fonctionnelle d'échange-corrélation	34
2.4.5. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	34
2.5.La méthode des ondes planes augmentées linéarisé (LAPW)	35
2.5.1Méthode des Ondes planes Augmentées (APW)	36
2.5.2.Principe de la méthode (LAPW)	38
2.6.Méthode pseudo potentiel	40
2.6.1construction de pseudo-potentiel.....	41
2.7.Le code de calcul WIEN2k.....	41
2.7.1.Initialisation.....	42
2.7.2.Calcul auto-cohérent (ou self-consistant).....	42
Références.....	44

CHAPITRE 3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Détails de calcul.....	46
3.1. Propriétés électroniques de CsZnSb	47
3.2 Propriétés thermoélectriques.....	50
3.2.1. Coefficient Seebeck.....	50
3.2.2. Conductivité électrique	52
Références.....	54
Conclusion	55

Liste des figures

Chapitre 1. Les Notions De Base De La Thermoelectricite

Figure I. 1: Circuit de mesure du pouvoir thermoélectrique.	11
Figure I. 2: Schéma de l'expérience de Hall.....	16
Figure I. 3: La relation de dispersion E en fonction de K	19
Figure I. 4: la masse effective de l'électron léger, lourd et inférieur à zéro.	20
Figure I. 5: La concentration en électrons n est donnée par l'aire de couleur foncé sous la courbe de densité d'états jusqu'à l'énergie de Fermi E_F . La zone claire représente la densité des orbitales remplies à une température finie.	21
Figure I. 6: La concentration en électrons n dans un semi-conducteur est donnée par l'aire de couleur foncé dans la courbe de densité d'états et par l'énergie de Fermi E_F . L'énergie Fermi E_F est située sous le minimum de bande de conduction. La zone claire dans la courbe représente la densité d'états des orbitales remplies.	24
Figure I. 7: Diagrammes de niveaux d'énergie pour un métal, un semi-conducteur et un isolant.....	25
Figure I. 8: Structures de bandes d'un semi-conducteur comprenant la bande de conduction et les bandes de valence. (b) Un modèle de multi-bandes.	27

Chapitre 2. Les Methodes Ab Initio

Figure II. 1: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques	36
Figure II. 2: Pseudisation des fonctions d'onde des électrons de valence et du potentiel (Illustration tirée de la référence	40
Figure II. 3: L'organigramme du code WIEN2k.....	43

Chapitre 3. Resultats Et Discussions

Figure III. 1: structure cristalline de composé CsZnSb.....	46
Figure III. 2: structure de bandes de CsZnSb(GGA) et première zone de Brillouin de la maille avec les points de haute symétrie.....	48
Figure III. 3: structure de bandes de CsZnSb(TB-mBJ)	48
Figure III. 4: les densités d'états électroniques totales du composé CsZnSb (GGA)	49
Figure III. 5: densité d'état totale des éléments Cs, Zn et Sb.....	49
Figure III. 6: les densités d'états électroniques partielles du composé	50
Figure III. 7: variation du coefficient de Seebeck du composé en fonction de la température.	51
Figure III. 8: variation du coefficient de Seebeck du composé en fonction de la température.	51
Figure III. 9: variation du Conductivité/taux du composé en fonction de la température	52
Figure III. 10: variation du Conductivité électronique du composé	53
Figure III. 11: Le coefficient de Hall CsZnSb en fonction de la température	53

Liste des acronymes:

ETB	Équation de Transport de Boltzmann
FB	Fonction de Boltzmann
HF	Hartree-Fock
DFT	Density Functional Theory
LDA	Approximation de la Densité Locale.
GGA	Approximation du Gradient Généralisée
APW	Augmented Plane Wave
LAPW	Linearized Augmented Plane Wave
PAW	Projector Augmented Wave
US	Ultra-soft
PP	Pseudo-potentiel

Notation des grandeurs physiques récurrentes:

Constantes physiques et arithmétiques:

h	Constante de Planck
\hbar	Constante de Planck réduite
k_B	Constante de Boltzmann
q	Charge de l'électron
I	Racine carrée de -1

Niveaux d'énergie

E_v	Energie de valence
E_c	Energie de conduction
E_F	Energie de Fermi
E	Energie des porteurs de char

***Introduction
générale***

Introduction générale

La demande mondiale d'énergie ne cesse d'augmenter ce qui provoque l'épuisement des ressources. De nos jours les énergies fossiles sont les plus utilisées. Elles représentent plus de 80% de la production mondiale d'énergie, Mais l'extraction, la transformation, le transport et la combustion du pétrole, du charbon et du gaz entraînent des conséquences néfastes sur l'environnement, comme l'émission de très grandes quantités de CO₂ et autres gaz à effet de serre qui provoque un réchauffement climatique [1-3].

Aujourd'hui, une large part de cette énergie se perd dans l'atmosphère, plus de 60% de l'énergie produite, sous forme de chaleur. Pour lutter contre ces problèmes, il faut assurer un approvisionnement en énergie renouvelable.

D'un autre côté, la chaleur peut être considérée comme renouvelable en ce qu'elle est omniprésente et inévitable. La conversion thermoélectrique apporte une solution simple et écologique pour la conversion directe de la chaleur en électricité. Il existe trois effets majeurs bien connus impliqués dans le phénomène thermoélectrique : les effets Seebeck, Peltier et Thomson [4-6].

Au cours des dernières décennies, il y a eu un intérêt accru dans le domaine de la thermoélectrique, motivé par le besoin de matériaux plus efficaces pour la réfrigération électronique et la production d'électricité. Certains des efforts de recherche se concentrent sur la minimisation des conductivités, tandis que d'autres efforts se concentrent sur des matériaux qui présentent des facteurs de puissance importants. L'efficacité de conversion des matériaux thermoélectrique est déterminée par la valeur de mérite sans dimension, ZT , qui dépend de la conductivité thermique et électrique, du coefficient Seebeck et de la température.

Les performances des matériaux thermoélectriques inorganiques ont été considérablement améliorées grâce à des efforts rigoureux et de nouvelles techniques. Certains exemples, y compris PbTe, Bi₂Te₃, et Skutterudite [7-9], sont largement explorés, et leurs valeurs ZT peut atteindre jusqu'à 2,6 [10]. Cependant, certains matériaux sont exclus, comme le PbTe, en raison de divers inconvénients, tels que leur coût élevé, leur poids relativement élevé, leur forte toxicité et difficulté de traitement...etc.

Introduction générale

Les matériaux à base de l'Antimoine possèdent une large gamme de structures flexibles et intéressantes. Celles-ci incluent des structures binaires, ternaires et multinaires qui vont du simple 0D à des motifs 3D complexes [11-15].

L'objectif de ce travail consiste à trouver un matériau à des performances thermoélectriques élevées et une fiabilité qui permet leur emploi au sein de dispositifs compétitifs.

Ce travail de mémoire comporte trois chapitres et organisé comme suit.

Le premier chapitre de ce mémoire introduit les bases de la thermoélectricité. Les effets thermoélectriques et les paramètres influençant le facteur de mérite et régissant le choix des matériaux sont discutés.

Le deuxième chapitre présente les principes de base de la méthode utilisée,

Le troisième chapitre se rapporte à la présentation des résultats et à leur analyse. Nous avons étudié les propriétés électroniques. En premier lieu nous calculons les structures de bandes et la densité d'états. Ensuite on a utilisé la théorie semi-classique de Boltzmann pour le calcul des propriétés thermoélectriques.

Références

- [1] H. Ohta, K. Sugiura, and K. Koumoto, *Inorg. Chem.*, 47 (2008) 8429
- [2] L. D. Chen, Z. Xiong, and S. Q. Bai, *J. Inorg. Mater.*, 25 (2010) 561.
- [3] J. S. Sakamoto, H. Schock, T. Caillat, J. P. Fleurial, R. Maloney, M. 70 Lyle, T. Ruckle, E. Timm, and L. Zhang, *Sci. Adv. Mater.*, 3(2011) 621.
- [4] *Seebeck* "Magnetische Polarisation der Metalle und Erze durch Temperatur-Differenz" [*Magnetic polarization of metals and ores by temperature differences*]. *Abhandlungen der Königlichen Akademie der Wissenschaften zu Berlin (in German)*: (1822). 265.
- [5] Thomson, William "On a mechanical theory of thermoelectric currents". *Proc. Roy. Soc. Edinburgh*: (1851) 91.
- [6] Yu, C.X.; Zhang, G.; Zhang, Y.W.; Peng, L.M. Strain engineering on the thermal conductivity and heat flux of thermoelectric Bi₂Te₃ nanofilm. *Nano Energy* 17 (2015) 104.
- [7] Sun, Z.; Liufu, S.; Chen, X.; Chen, L. Tellurization: An alternative strategy to construct thermoelectric Bi₂Te₃ films. *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 16167.
- [8] Scheele, M.; Oeschler, N.; Meier, K.; Kornowski, A.; Klinker, C.; Weller, H. Synthesis and thermoelectric characterization of Bi₂Te₃ nanoparticles. *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 3476.
- [9] Lee, J.; Kim, J.; Moon, W.; Berger, A.; Lee, J. Enhanced seebeck coefficients of thermoelectric Bi₂Te₃ nanowires as a result of an optimized annealing process. *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 19512.
- [10] Biswas, K.; He, J.; Blum, I. D.; Wu, C. I.; Hogan, T. P.; Seidman, D. N.; Dravid, V. P.; Kanatzidis, M. G.). "High-performance bulk thermoelectrics with all-scale hierarchical architectures". *Nature*. 489 (2012) 414
- [11] H. Klinker, *Chem. Soc. Rev.* 49(2000)411.
- [12] J. Wang, K. Kovnir, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 12474.
- [13] A. S. Mikhaylushkin, J. Nylén, U. Häussermann, *Chem. Eur. J.* 11 (2005) 4912.
- [14] A. M. Mills, R. Lam, M. J. Ferguson, L. Deakin, A. Mar, *Coord. Chem. Rev.* 233 (2002) 207.
- [15] T. Cox, V. Gvozdetzkyi, B. Owens-Baird, J. V. Zaikina, *Chem. Mater.* 30 (2018) 8707.

Chapitre I

Notions de base de la thermoélectricité

1.1.Introduction

Le phénomène physique déterminé par le déplacement des porteurs de charges sous l'influence des forces intérieurs ou extérieurs est appelé phénomène de transport. Les principaux effets de transport sont : coefficient Seebeck, conductivité électrique et thermique, mobilité électronique, et effet Hall.

a théorique la plus convenable pour traiter ces effets est la théorie semi-classique de transport, théorie fondée sur *l'équation cinétique de Boltzmann*, qui basée sur la solution directe ou approximative de l'équation de transport de Boltzmann déterminée par la fonction de distribution [1,2].

1.2. Transport de Boltzmann en réponse linéaire

L'équation de Boltzmann est le fondement de tous les phénomènes de transport observés d'un point de vue macroscopique. Elle relie la diffusion, la dérive et les collisions dans un système de particules. Linéarisée, cette équation est formulée [3] :

$$\left(\frac{\partial f_B}{\partial t}\right)_{\text{Interactions}} = (m^* F \nabla_v f_B)_{\text{dérive}} + (v \nabla_x f_B)_{\text{diffusion}} + \left(\frac{\partial f_B}{\partial t}\right)_{\text{collision}} \quad \text{(I.1)}$$

Dans cette écriture, $f_B(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ est la Fonction de Boltzmann (FB), qui correspond à la solution de l'équation. Il s'agit d'une fonction de distribution des porteurs de charge, qui dépend de la position dans l'espace \mathbf{x} , de la vitesse des porteurs \mathbf{v} et du temps t . m^* désigne la masse effective des porteurs, alors que $F(\mathbf{x}, t)$ est la force qui agit sur eux. Cette force est donnée par :

$$F(\mathbf{x}, t) = -q \cdot E(\mathbf{x}, t) \quad \text{(I.2)}$$

q ici est la charge électronique élémentaire, alors que E est le champ électrique

L'équation de Boltzmann décrit, en présence de diffusion, l'évolution de la fonction de distribution $f_B(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ d'un ensemble de particules obéissant aux équations semi-classiques du mouvement [4] :

$$\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_n(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} \quad \text{(I.3)}$$

$$\mathbf{F} = \dot{\mathbf{p}} = \hbar \dot{\mathbf{k}} = -e \left[\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{c} \mathbf{v}(\mathbf{k}) \wedge \mathbf{H}(\mathbf{r}, t) \right]$$

L'équation semi-classique de transport de Boltzmann est décrivent la trajectoire d'un électron dans l'espace de la position (\mathbf{r}, \mathbf{k}) , et considérée comme la meilleure description mathématique des transporteurs et des distributions de porteurs dans la modélisation de dispositifs à semi-conducteurs [5].

De plus, La distribution est très importante pour le calcul des propriétés macroscopiques des matériaux.

1.3. Fonction de distribution

La fonction de distribution $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ représente le nombre d'électrons dans la $n^{\text{ième}}$ bande au temps t dans le volume de l'espace des phases semi-classique $d\mathbf{r}d\mathbf{k}$ autour du point \mathbf{r}, \mathbf{k} [4].

Il existe deux distributions de Boltzmann tels que la fonction de distribution d'équilibre et hors équilibre.

1.3.1. Fonction de Distribution à l'équilibre

A l'équilibre, en absence de toutes les forces extérieures.

La fonction de distribution d'électron est la fonction de distribution de Fermi-Dirac :

$$f_0(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = \frac{1}{1 + e^{(\varepsilon - \mu)/k_B T}} \quad (\text{I.4})$$

Ou

ε : l'énergie des électrons (ev)

μ : l'énergie de Fermi (ev)

T : la température en (K)

1.3.2. Fonction de Distribution hors équilibre :

La fonction de distribution hors équilibre définie telle sorte que $f(\vec{r}, \vec{k}, t) d^3\vec{r}d^3\vec{k}$ représente le nombre de particules dans l'élément de volume $d^3\vec{r}d^3\vec{k}$ de l'espace des phases d'un corps à l'instant t. L'équation de transport de Boltzmann, qui régit l'évolution de $f(r, k, t)$ peut être obtenue de la façon suivante. Entre les instants t et t+dt, les points représentatifs se translatent continûment vers l'élément de volume $d^3\vec{r}'d^3\vec{k}'$ égal à $d^3\vec{r}d^3\vec{k}$ au seconde ordre près, sous l'action des forces extérieures et de la diffusion [3].

La fonction de distribution hors équilibre est :

$$f(\vec{r} + d\vec{r}, \vec{k} + d\vec{k}, t + dt) = f(\vec{r}, \vec{k}, t) + \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} dt \quad (\mathbf{I.5})$$

$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll}$ Étant la variation du nombre de particules due aux collisions.

1.4. Approximation de temps de relaxation

On peut simplifier les termes de collision En et Hors comme suite :

$$\left(\frac{\partial f(k)}{\partial t}\right)_{collision}^{Hors} = -\frac{f(k)}{\tau(k)} \quad (\mathbf{I.6})$$

$$\left(\frac{\partial f(k)}{\partial t}\right)_{collision}^{En} = -\frac{f_0(k)}{\tau(k)} \quad (\mathbf{I.7})$$

Avec :

$f_0(k)$ Représente la fonction de distribution de Fermi Dirac qui dépend uniquement de terme de collision En donné par la relation suivante :

$$f_0(E) = \frac{1}{1+e^{(E-E_F)/k_B T}} \quad (\mathbf{I.8})$$

Et $\tau(k)$ est le temps de relaxation. Donc la forme finale de l'approximation de temps de relaxation est :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = -\frac{f(k)-f_0(k)}{\tau(k)} \quad (\mathbf{I.9})$$

Ou $f_0(k)$ et $f(k)$ sont la fonction de distribution équilibre et hors équilibre respectivement.

Ce qui donne l'équation de Boltzmann sous cette forme :

$$\vec{v} \cdot \vec{\nabla}_r f + \frac{1}{\hbar} \vec{F} \cdot \vec{\nabla}_k f = -\frac{f-f_0}{\tau(\vec{k})} \quad (\text{I.10})$$

Nous écrivons l'équation de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation [6]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \vec{r}} \cdot \frac{\partial \vec{r}}{\partial t} + \frac{\partial f}{\partial \vec{k}} \cdot \frac{\partial \vec{k}}{\partial t} = -\frac{f-f_0}{\tau(\vec{k})} \quad (\text{I.11})$$

Qui inclut des dérivées pour toutes les variables de la fonction de distribution sur la côté gauche de l'équation et les termes de collision apparaissent sur le côté droit de l'équation. Le premier quadrimestre dans l'équation I.15 donne la dépendance temporelle explicite de la fonction de distribution est nécessaire pour la résolution des forces motrices en courant alternatif ou pour les perturbations impulsionnelles.

L'équation de Boltzmann est généralement résolue en utilisant l'approximation [7]:

- La perturbation due aux champs et forces externes est supposée être faible de sorte que la fonction de distribution peut être linéarisées et écrite comme :

$$f(r, k) = f_0(k) + \delta f(r, k) \quad (\text{I.12})$$

Où $f_0(k)$ est la fonction de distribution d'équilibre qui ne dépend que de k , tandis que $\delta f(r, k)$ est le terme de perturbation donnant l'écart à l'équilibre.

- Le terme de collision dans l'équation de Boltzmann est écrit dans l'approximation du temps de relaxation afin que le système retourne à l'équilibre uniformément :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = -\frac{f-f_0}{\tau(\vec{k})} = -\frac{\delta f}{\tau(\vec{k})} \quad (\text{I.13})$$

qui a des solutions : $f(t) = f_0 + [f(0) - f_0]e^{-t/\tau} \quad (\text{I.14})$

Où f_0 est la distribution d'équilibre et $f(0)$ est la fonction de distribution au temps $t = 0$.

Avec ces approximations, l'équation de Boltzmann est résolue pour trouver la fonction de distribution qui à son tour détermine la densité de courant $j(r,t)$ qui donné par :

$$j(r, t) = \frac{e}{4\pi^3} \int v f(r, v, t) d^3k \quad (\text{I.15})$$

La densité de porteurs $n(\mathbf{r}, t)$ est donc simplement donnée par l'intégration de la fonction de distribution sur l'espace k :

$$n(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{4\pi^3} \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3k \quad (\text{I. 16})$$

Où d^3k est un élément de l'espace du vecteur d'onde 3D

Avec l'hypothèse $f \approx f_0$ nous avons seulement un gradient de température :

$$\overrightarrow{\text{grad}}_r f \approx \overrightarrow{\text{grad}}_r f_0 \approx \frac{\partial f_0}{\partial T} \overrightarrow{\text{grad}}_r T$$

Soit

$$f_0(E) = \frac{1}{1+e^{(E-E_F)/k_B T}} = \frac{1}{1+e^x} \text{ avec } x = \frac{E-E_F}{k_B T}$$

$$\frac{\partial f_0}{\partial T} = \frac{\partial f_0}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial T} = \frac{\partial f_0}{\partial x} \frac{1}{k_B} \left(-\frac{E}{T^2} - \frac{\frac{dE_F}{dT} T - E_F}{T^2} \right) = \frac{\partial f_0}{\partial x} \frac{1}{k_B T} \left(\frac{E_F - E}{T} - \frac{dE_F}{dT} \right) \quad (\text{I. 17})$$

Posons $D = \frac{E-E_F}{T} + \frac{dE_F}{dT}$ l'équation (I. 17) s'écrit comme suite :

$$\frac{\partial f_0}{\partial T} = -\frac{\partial f_0}{\partial x} \frac{D}{k_B T}$$

$$\frac{\partial f_0}{\partial E} = \frac{\partial f_0}{\partial x} \frac{1}{k_B T} \implies \frac{\partial f_0}{\partial T} = -D \frac{\partial f_0}{\partial E}$$

Le premier terme de l'équation de Boltzmann s'écrit :

$$\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}_r f = -\vec{v} D \frac{\partial f_0}{\partial E} \overrightarrow{\text{grad}}_r T \quad (\text{I. 18})$$

En présence d'un champ électrique E seulement :

$$f = f_0 + \delta f = f_0 + \tau e(\vec{v} \cdot \vec{E}) \frac{\partial f_0}{\partial E}$$

Par analogie on peut trouver une solution de même forme :

$$f = f_0 + \delta f = f_0 + (\vec{v} \cdot \vec{G}) \quad (\text{I. 19})$$

En général, G est un vecteur inconnu

$$\frac{1}{\hbar} \overrightarrow{\text{grad}}_{\mathbf{k}} f = \frac{1}{\hbar} \overrightarrow{\text{grad}}_{\mathbf{k}} f_0 + \frac{1}{\hbar} \overrightarrow{\text{grad}}_{\mathbf{k}} (\vec{v} \cdot \vec{G}) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial f_0}{\partial E} \overrightarrow{\text{grad}}_{\mathbf{k}} E + \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\mathbf{k}} (\vec{v} \cdot \vec{G})$$

$$D'ou \quad \frac{1}{\hbar} \overrightarrow{\text{grad}}_{\mathbf{k}} f = \frac{\partial f_0}{\partial E} \vec{v} + \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_{\mathbf{k}} (\vec{v} \cdot \vec{G}) \quad (\text{I.20})$$

Le 2^{ème} terme de l'équation de Boltzmann s'écrit finalement :

$$\frac{1}{\hbar} \vec{F} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}_{\mathbf{k}} f = q \cdot (\vec{E} \cdot \vec{v}) \frac{\partial f_0}{\partial E} + q \vec{v} (\vec{B} \wedge \vec{G}) \frac{\hbar}{m^*} \quad (\text{I.21})$$

$$\text{Le troisième terme de l'équation de Boltzmann s'écrit : } -\frac{f-f_0}{\tau} = -\frac{\delta f}{\tau} = -\frac{\vec{v} \cdot \vec{G}}{\tau} \quad (\text{I.22})$$

En portant les expressions (I.18), (I.21) et (I.22) dans l'équation de Boltzmann ; on obtient :

$$-\vec{v} D \frac{\partial f_0}{\partial E} \overrightarrow{\text{grad}}_{\mathbf{r}} T + q \vec{v} \cdot \vec{E} \frac{\partial f_0}{\partial E} + \frac{q}{m^*} \vec{v} (\vec{B} \wedge \vec{G}) = -\frac{\vec{v} \cdot \vec{G}}{\tau} \quad (\text{I.23})$$

$$\vec{v} \cdot \left[\vec{G} + \tau q \vec{E} \frac{\partial f_0}{\partial E} + \frac{q \tau}{m^*} (\vec{B} \wedge \vec{G}) - D \tau \frac{\partial f_0}{\partial E} \overrightarrow{\text{grad}}_{\mathbf{r}} T \right] = 0 \quad (\text{I.24})$$

$$\text{Posons } \vec{G}_0 = \frac{\partial f_0}{\partial E} (\tau D \overrightarrow{\text{grad}}_{\mathbf{r}} T - q \tau \vec{E}) \quad (\text{cas } \vec{B} = \vec{0}) \quad (\text{I.25})$$

$$\vec{G} + \frac{q \tau}{m^*} (\vec{B} \wedge \vec{G}) = \vec{G}_0 \quad (\vec{B} = (0,0,B)); \quad (\vec{B} \wedge \vec{G}) = (-B G_y, -B G_x, 0)$$

On peut s'écrire comme suite :

$$\begin{cases} G_x - \tau \omega_c G_y = G_{0x} \\ G_y + \tau \omega_c G_x = G_{0y} \\ G_z = G_{0z} \end{cases} \quad (\text{I.26}) \quad \text{Avec} \quad \omega_c = \frac{qB}{m^*} \text{ pulsation cyclotron}$$

(I.27) Est un ensemble d'équations linéaires qu'on peut écrire sous forme tensorielle.

C'est à dire

$$g_i = \sum_j g_{ij} G_{0j} \quad \hat{G} = \hat{g} \hat{G}_0 \quad \text{Avec } \hat{g} = \begin{pmatrix} 1 & \omega_c \tau & 0 \\ \frac{1}{1+\omega_c^2 \tau^2} & \frac{\omega_c \tau}{1+\omega_c^2 \tau^2} & 0 \\ \frac{-\omega_c \tau}{1+\omega_c^2 \tau^2} & \frac{1}{1+\omega_c^2 \tau^2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{I.28})$$

1.5. Conductivité électrique

La vecteur densité de courant est défini comme :

$$\vec{j} = \frac{2q}{(2\pi)^3} \int \vec{v} f. d\vec{k} = \frac{2q}{(2\pi)^3} \int \vec{v} (f_0 + (\vec{v} \cdot \vec{G})) d\vec{k} = \frac{2q}{(2\pi)^3} \int \vec{v} \cdot (\vec{v} \cdot \vec{G}) d\vec{k} \quad (I. 29)$$

Dans le cas d'un gradient de température nul ($\overline{\text{grad}_r T} = 0$) on montre que :

$$\begin{aligned} (\vec{v} \cdot \vec{G}) &= \vec{v} \cdot \hat{g} \hat{G}_0 \\ &= \left(-q\tau \frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \left[v_x \left(\frac{E_x}{1 + \omega^2_c \tau^2} + \frac{E_y \omega_c \tau}{1 + \omega^2_c \tau^2} \right) \right. \\ &\quad \left. + v_y \left(-\frac{E_x \omega_c \tau}{1 + \omega^2_c \tau^2} + \frac{E_y}{1 + \omega^2_c \tau^2} \right) + v_z E_z \right] \quad (I. 33) \end{aligned}$$

En portant cette expression dans (I.29) et faisant nos calculs dans le cas d'une bande sphérique ou isotrope nous montrerons que :

$$\vec{j} = \vec{j}_x + \vec{j}_y + \vec{j}_z \quad \text{Avec ; } \begin{cases} j_x = \frac{q^2 E_x}{m^*} \langle \frac{\tau}{1 + \omega^2_c \tau^2} \rangle + \frac{q^2 E_y}{m^*} \langle \frac{\omega_c \tau^2}{1 + \omega^2_c \tau^2} \rangle \\ j_y = -\frac{q^2 E_x}{m^*} \langle \frac{\omega_c \tau}{1 + \omega^2_c \tau^2} \rangle + \frac{q^2 E_y}{m^*} \langle \frac{\tau}{1 + \omega^2_c \tau^2} \rangle \\ j_z = \frac{q^2 E_z}{m^*} \langle \tau \rangle \end{cases} \quad (I. 30)$$

$\langle X(E) \rangle$ Étant la moyenne de X(E), elle est défini comme :

$$\langle X(E) \rangle = \frac{1}{3\pi^2} \int_0^\infty \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) X(E) \cdot k^3 dE$$

Sous forme tensorielle \vec{j} s'écrit $j_i = \sum_j \sigma_{ij} E_{ij}$; C'est-à-dire : $\vec{j} =$

$\hat{\sigma} \vec{E}$ est le tenseur de la conductivité :

$$\begin{pmatrix} j_x \\ j_y \\ j_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad \text{Avec } \begin{cases} \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{q^2}{m^*} \langle \frac{\tau}{1 + \omega^2_c \tau^2} \rangle \\ \sigma_{xy} = -\sigma_{yx} = \frac{q^2}{m^*} \langle \frac{\tau}{1 + \omega^2_c \tau^2} \rangle \\ \sigma_{zz} = \frac{q^2}{m^*} \langle \tau \rangle = \sigma_0 \end{cases} \quad (I. 31)$$

Ou en tenant compte de l'expression de σ_0 :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_0 \frac{\langle \frac{\tau}{1+\omega^2 c \tau^2} \rangle}{\langle \tau \rangle} \\ \sigma_{xy} = -\sigma_{yx} = \sigma_0 \frac{\langle \frac{\omega c \tau^2}{1+\omega^2 c \tau^2} \rangle}{\langle \tau \rangle} \\ \sigma_{zz} = \sigma_0 \end{array} \right. \quad (I.32)$$

A partir de ce résultat on peut déterminer le tenseur de résistivité $\hat{\rho}$ telle que :

$$\vec{E} = \hat{\rho} \vec{j}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho_{xx} = \rho_{yy} = \frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2} \\ \rho_{xy} = -\rho_{yx} = -\frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2} \\ \rho_{zz} = \frac{1}{\sigma_{zz}} \end{array} \right.$$

1.5.1 Coefficients de transport

1.5.1.1. Coefficient Seebeck

Soit un semi-conducteur d'extrémités portées à des températures

T_1 et $T_2 = T_1 + dT$ différentes, il apparaît alors dans un circuit fermé un courant dit courant thermoélectrique [3].

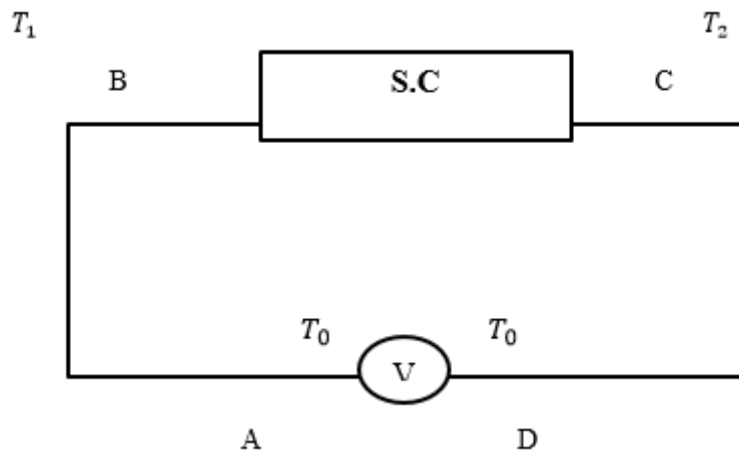


Figure I. 1: Circuit de mesure du pouvoir thermoélectrique.

Si on provoque dans ce circuit une rupture (ou on insère un voltmètre), on constate qu'entre les extrémités de ce circuit il apparaît une différence de potentiel que l'on appelle force thermoélectrique. Cette tension V est décelée par un voltmètre : c'est l'effet Seebeck [8]

$$V = \oint E_x dx$$

E_x champ électrique créée par le gradient de température

On avait trouvé lors de la résolution de l'équation de Boltzmann que $\vec{j} = \frac{2q}{(2\pi)^3} \int \vec{v} \cdot (\vec{v} \cdot \vec{G}) d\vec{k}$

Si $\vec{B} = \vec{0}$

$$\vec{j}_x = \frac{2q}{(2\pi)^3} \int \vec{v}_x^2 \cdot \tau \frac{\partial f_0}{\partial E} (D \frac{dT}{dx} - q \vec{E}_x) d\vec{k}$$

On montre que :

$$\vec{j}_x = \frac{q^2}{m^*} \langle \tau \rangle \vec{E}_x - \frac{q}{m^* T} \langle E \cdot \tau \rangle \frac{dT}{dx} + \frac{q}{m^* T} E_F \langle \tau \rangle \frac{dT}{dx} - \frac{q}{m^*} \frac{dE_F}{dT} \langle \tau \rangle \frac{dT}{dx} \quad (\text{I.33})$$

$\vec{j} = 0$, car le voltmètre possède une impédance infiniment grande. D'où :

$$E_x = \frac{1}{qT} \left[\frac{\langle E \cdot \tau \rangle}{\langle \tau \rangle} - E_F \right] \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{1}{q} \frac{dE_F}{dT} \quad (q = \mp e) \quad (\text{I.34})$$

On définit α le coefficient de transport ou la force thermoélectrique par la relation :

$$\alpha = \frac{1}{qT} \left[\frac{\langle E \cdot \tau \rangle}{\langle \tau \rangle} - E_F \right] \quad (\text{I.35})$$

Posons : $X = \frac{E}{K_B T}$; $\eta = \frac{E_F}{K_B T}$

Le coefficient thermoélectrique α est :

$$\alpha = \pm \frac{K_B}{e} \left[\frac{\langle X \cdot \tau \rangle}{\langle \tau \rangle} - \eta \right] \quad (\text{I.36})$$

D'où : $E_x = \alpha \frac{dT}{dX} + \frac{1}{q} \frac{dE_F}{dT}$ (I.37)

Et $V = \int_A^D \epsilon_x dX + \int_A^D \alpha dT + \frac{1}{q} \int_A^D dE_F$

Or
$$\frac{1}{q} \int_A^D dE_F = E_F(D) - E_F(A)$$

Car les nœuds A et D ont la même température T c.-à-d. ils ont le même niveau de Fermi.

$$V = \int_{T_2}^{T_1} \alpha_M dT + \int_{T_2}^{T_1} \alpha_{SC} dT = \int_{T_1}^{T_2} \alpha_{SC} dT - \int_{T_1}^{T_2} \alpha_M dT$$

D'où :

$$\frac{dV}{dT} = \alpha_{SC} - \alpha_M \quad (\mathbf{I.38})$$

En pratique on a : $\alpha_M \sim \frac{\alpha_{SC}}{100}$ on mesure alors :

$$\alpha_{SC} = \frac{\Delta V}{\Delta T} = \frac{V_A - V_D}{T_2 - T_1} (\mathbf{I.39})$$

1.5.1.2. Conductivité thermique

La conduction thermique est le déplacement de la chaleur d'une région de température élevée vers région de température plus basse, La densité de courant thermique j_Q est proportionnelle au gradient de température est donné par :

$$j_Q = -\kappa \frac{dT}{dx} (\mathbf{I.40})$$

Puis κ est la conductivité thermique, La conductivité thermique κ d'un matériau est due à deux raisons, premièrement, le mouvement des électrons et des trous explicité par la conductivité thermique électronique κ_e et deuxièmement, par la vibration du réseau (phonons) qui représente la conductivité thermique du réseau κ_{ph} . La mesure de κ_e est influente, tandis que κ_{ph} est calculée généralement comme la différence entre κ et κ_e en utilisant les données expérimentales de la conductivité thermique.

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph} (\mathbf{I.41})$$

Nous considérons maintenant le calcul de la contribution électronique à la conductivité thermique. L'application d'un gradient de température à un solide donne lieu à un flux de chaleur. Nous définissons j_Q comme le courant thermique qui est entraîné par l'énergie

thermique $E - E_F$, qui est l'énergie excédentaire d'un électron au-dessus de l'énergie d'équilibre E_F . En négligeant les effets dépendant du temps, nous définissons j_Q comme [7]:

$$j_Q = \frac{1}{4\pi^3} \int \vec{v} (E - E_F) f(r, k) d^3k \quad (\text{I.42})$$

Où la fonction de distribution $f(r, k)$ est liée à la fonction de Fermi f_0 par

$$f = f_0 + \delta f.$$

Dans des conditions d'équilibre, il n'y a pas de densité de courant thermique

$$\int \vec{v} (E - E_F) f_0(r, k) d^3k = 0 \quad (\text{I.43})$$

de sorte que le courant thermique est entraîné par le gradient thermique qui provoque un écart par rapport à la distribution d'équilibre :

$$j_Q = \frac{1}{4\pi^3} \int \vec{v} (E - E_F) \delta f(r, k) d^3k \quad (\text{I.44})$$

Où la contribution électronique au tenseur de conductivité thermique κ_e est définie par la relation

$$j_Q = -\kappa_e \frac{dT}{dr} \quad (\text{I.45})$$

Si en l'absence de champ électrique, et la vitesse de dérive v est trouvée à partir de l'équation :

$$\vec{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} = -\frac{\delta f}{\tau} \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}} \approx \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{r}} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(\frac{1}{1 + e^{\frac{E - E_F}{k_B T}}} \right) = -\frac{\partial f_0}{\partial E} \left(\frac{E_F - E}{T} - \frac{dE_F}{dT} \right) \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \quad (\text{I.46})$$

Dans cette présentation, nous négligerons temporairement le terme ∇E_F dans l'équation. (I.46) dans le calcul de la contribution électronique à la conductivité thermique.

En règle générale, les énergies électroniques importantes dans tout problème de transport sont celles situées en $k_B T$ de l'énergie de Fermi, de sorte que pour de nombreuses applications pour les métaux, nous pouvons faire une approximation approximative :

$$\frac{E - E_F}{k_B T} \approx k_B \quad (\text{I.47})$$

Nous revenons maintenant à la solution de l'équation de Boltzmann dans l'approximation du temps de relaxation :

$$\frac{\partial f}{\partial r} = -\frac{\partial f_0}{\partial E} \frac{E_F - E}{T} \frac{\partial T}{\partial r} \quad (\text{I.48})$$

La solution de l'équation de Boltzmann donne :

$$\delta f = -\tau \vec{v} \frac{\partial f}{\partial r} = \tau \vec{v} \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \left(\frac{E_F - E}{T} \right) \frac{\partial T}{\partial r} \quad (\text{I.49})$$

Substitution de δf dans l'équation du courant thermique

$$j_Q = \frac{1}{4\pi^3} \int \vec{v} (E - E_F) \delta f(r, k) d^3 k \quad (\text{I.50})$$

Se traduit alors par

$$j_Q = \frac{1}{4\pi^3 T} \frac{\partial T}{\partial r} \int \tau \vec{v} \vec{v} (E - E_F)^2 \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) d^3 k \quad (\text{I.51})$$

En utilisant la définition du tenseur de conductivité thermique κ_e donnée par Equation (I.46) nous écrivons la contribution électronique à la conductivité thermique κ_e comme :

$$\kappa_e = \frac{1}{4\pi^3 T} \int \tau \vec{v} \vec{v} (E - E_F)^2 \left(\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) d^3 k \quad (\text{I.52})$$

La loi de Weidmann-Franz [15] met en évidence la dépendance entre κ_e et la conductivité électrique, σ à l'aide de la relation suivante:

$$\kappa_e = L \sigma T \quad (\text{I.53})$$

Où L est le facteur de Lorenz, qui vaut : $2.4 \cdot 10^{-8} \text{ W } \Omega \cdot \text{K}^{-2}$.

1.5.1.3. Mobilité électronique

La mobilité électronique est définie par l'équation :

$$\mu = \frac{e}{m^*} \left\langle \frac{\tau}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \right\rangle \quad (\text{I.54})$$

Avec m^* est la masse effective, ω_c est la pulsation cyclotron, τ est le temps de relaxation et, e la charge des porteurs ($\pm 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)

1.5.1.4. Effet Hall

L'expérience de Hall est schématisée sur la figure sous-dessous.

Soit un échantillon parallélépipédique long et mince placé dans un champ magnétique dans le sens z positive $B(0,0,B)$

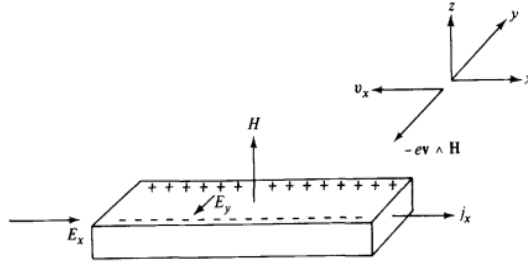


Figure I. 2: Schéma de l'expérience de Hall[4].

En appliquant un champ électrique $E (E_x, 0,0)$, entre les extrémités de l'échantillon, une densité de courant est induite le long du barreau. Les porteurs sont soumis à la force

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \wedge \vec{B})$$

Prenons le cas d'un échantillon de type n où les porteurs sont des électrons. Juste après l'application de \vec{E} , sous B, les électrons sont déviés dans la direction +y et viennent s'accumuler sur une face du barreau, un excès de charges positives s'établit sur l'autre face en regard – par influence électrostatique- jusqu'à ce qu'un champ électrique appelée champ de Hall compense l'action de la force $q \vec{v} \wedge \vec{B}$; La quantité $R_H = \frac{E_y}{j_x B_z}$ s'appelle la constante de Hall. Considérons les expressions (I.31) de j_x et j_y :

$$\begin{cases} j_x = \sigma_{xx} E_x + \sigma_{xy} E_y \\ j_y = -\sigma_{xy} E_x + \sigma_{xx} E_y \end{cases}$$

A l'équilibre on a $\vec{j}_y = \vec{0}$

$$D'où j_y = 0 \Rightarrow -\sigma_{xy} E_x + \sigma_{xx} E_y = 0 \Rightarrow E_x = \frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{xy}} E_y \text{ (I.55)}$$

En remplaçant l'expression (I.55) dans l'expression de j_x on obtient :

$$j_x = \sigma_{xx} \frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{xy}} E_y + \sigma_{xy} E_y = \left(\sigma_{xx} \frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{xy}} + \sigma_{xy} \right) E_y = \frac{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2}{\sigma_{xy}} E_y \quad (\text{I.56})$$

La constante de Hall est :

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B_Z} \Leftrightarrow \frac{1}{B_Z} \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2} \quad (\text{I.57})$$

En remplaçant les expressions (I.32) des conductivités σ_{xx} et σ_{xy} dans l'expression (I.57) :

$$R_H = \frac{1}{B_Z} \frac{\sigma_{xy}^2}{\sigma_{xx}^2 + \sigma_{xy}^2} \Leftrightarrow R_H = \frac{1}{B_Z} \frac{\sigma_0 \frac{\langle \frac{\omega_c \tau^2}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \rangle}{\langle \tau \rangle}}{\sigma_0^2 \frac{\langle \frac{\tau}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \rangle^2}{\langle \tau \rangle^2} + \sigma_0^2 \frac{\langle \frac{\omega_c \tau^2}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \rangle^2}{\langle \tau \rangle^2}} \quad (\text{I.58})$$

Avec $\omega_c = \frac{qB}{m^*}$: la pulsation cyclotron et $\sigma_0 = \frac{q^2}{m^*} \langle \tau \rangle$: la conductivité sans champ magnétique.

$$R_H = \frac{1}{B_Z \sigma_0} \frac{\langle \frac{\omega_c \tau^2}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \rangle \langle \tau \rangle}{\left(\langle \frac{\tau}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \rangle^2 + \langle \frac{\omega_c \tau^2}{1 + \omega_c^2 \tau^2} \rangle^2 \right)} \quad (\text{I.59})$$

On peut envisager deux cas :

- **Dans le cas d'un seul type de porteur (régime extrinsèque)**

- *Dans le cas d'un champ magnétique faible ($\omega_c \tau \ll 1$) :*

L'équation (I.59) devient [3]:

$$R_H \approx \frac{1}{B_Z \sigma_0} \frac{\langle \omega_c \tau^2 \rangle \langle \tau \rangle}{\langle \tau \rangle^2}$$

$$R_H = \frac{r_H}{q(1)} = \frac{r_H}{qn} \quad (\text{I.60})$$

Avec $r_H = \frac{\langle 1 \rangle \langle \tau^2 \rangle}{\langle \tau \rangle^2}$ facteur de diffusion $1 \leq r_H \leq 2$

Pour un cas simple du type n : $r_H = 1$, d'ou : $R_H = -\frac{1}{ne} \quad (\text{I.61})$

- *Dans le cas d'un champ magnétique fort ($\omega_c \tau \gg 1$) :*

$$R_H \cong \frac{1}{B_Z \sigma_0} \frac{\langle \frac{1}{\omega_c} \rangle \langle \tau \rangle}{\left(\langle \frac{1}{\omega_c} \rangle^2 \right)} \quad (\text{I.62})$$

Pour les électrons ($q=-e$) on aura : $R_H = -\frac{1}{ne} \quad (\text{I.63})$

- Dans le cas de deux types de porteurs (régime intrinsèque)

Les éléments du tenseur de conductivité totale sous champ magnétique s'écrivent [3]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{xx}^e + \sigma_{xx}^h \\ \sigma_{xy} = \sigma_{xy}^e + \sigma_{xy}^h = -\sigma_{yx} \\ \sigma_{zz} = \sigma_0 = \sigma_0^e + \sigma_0^h = ne\mu_e + ne\mu_p \end{array} \right.$$

Avec μ_e, μ_p sont les mobilités électrique des électrons et des trous, respectivement.

La constante de Hall s'écrit :

$$R_H = \frac{1}{B} \frac{\sigma_{xy}^e + \sigma_{xy}^h}{(\sigma_{xx}^e + \sigma_{xx}^h)^2 + (\sigma_{xy}^e + \sigma_{xy}^h)^2} \quad (\text{I.64})$$

Dans le cas d'un champ magnétique faible :

$$R_H = \frac{e}{\sigma_0^2} (r_t p \mu_t^2 - r_e n \mu_e^2)$$

Avec r_e, r_t sont les facteurs de diffusion des électrons et des trous respectivement.

En suppose que : $r_e = r_t = r_H$ et $b = \frac{\mu_e}{\mu_t}$

On a :
$$R_H = \frac{r_H}{e} \frac{p - nb^2}{(p + nb)^2} \quad (\text{I.65})$$

1.6. Densité électronique des états

1.6.1. Relation de Dispersion

D'après la combinaison de modèle de Bohr et l'onde de Broglie On a

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (\text{I.66})$$

λ est le vecteur d'onde de Broglie, cette expression est connue.

On utilise la définition de vecteur d'onde : $k = \frac{2\pi}{\lambda}$

On a :
$$k = \frac{p}{\hbar} \quad (\text{I.67})$$

La relation de dispersion entre l'énergie et le vecteur d'onde s'écrit comme suite:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \text{ (I.68)}$$

m : La masse de l'électron.

\hbar : Constante de Planck réduite.

$p = mv$ est la quantité de mouvement, la connaissance de cette valeur permet de trouver les états d'énergie possibles d'un électron libre.

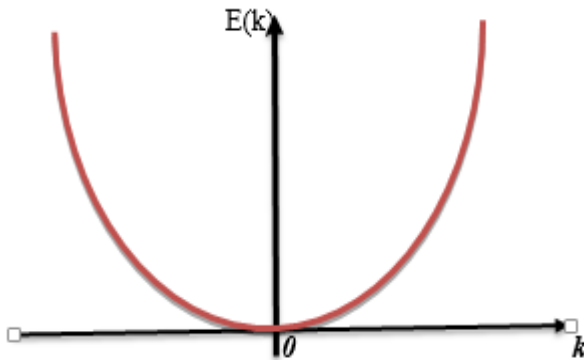


Figure I. 3: La relation de dispersion E en fonction de K .

Nous remarquons une relation parabolique entre l'énergie et le vecteur d'onde k .

1.6.2. Masse effective

La masse effective est une propriété importante pour le transport électronique. Cette grandeur utilisée pour décrire l'évolution de la masse fixé d'électron dans un potentiel donné, et on les décrit comme des électrons libres dont la masse effective varie.

Pour un électron libre la vitesse se définit comme ω/k . Pour un électron dans un cristal (paquet d'ondes) la vitesse devient : $v = \frac{d\omega}{dk}$ Avec la loi de Planck-Einstein $E = \hbar \omega$: $v_g =$

$$\frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \text{ (I.69)}$$

Lorsqu'un porteur de charge (trou ou électron) est soumis à une force, nous avons :

$$F = m \frac{dv_g}{dt} = \hbar \frac{dk}{dt} \text{ (I.70)}$$

La dérivée de l'équation (I.69) en fonction du temps est $\frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2E}{dk dt}$ (I.71)

$$= \frac{1}{\hbar} \frac{d^2E}{dk^2} \frac{dk}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2E}{dk^2} \cdot F \quad (\text{I.72})$$

En comparant avec la loi de la dynamique :

$$m^* = \pm \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E_k}{\partial k^2} \right)^{-1} \quad (\text{I.73})$$

Où E et k sont respectivement l'énergie de l'électron et le vecteur d'onde dans un potentiel périodique.

On garde donc l'expression formelle de la relation fondamentale de la dynamique en ne considérant que les forces extérieures au système, ceci à condition de remplacer la masse de l'électron libre par une masse effective dynamique (ou masse effective) m^* .

$$\frac{1}{m_{ij}^*} = \pm \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \quad (\text{I.74})$$

- La masse effective est un tenseur symétrique
- La masse effective m^* est le second ordre de dérivée d'énergie par rapport au vecteur d'onde
- La masse effective est proportionnelle à l'inverse de la courbure de la structure de bande
- La masse effective est proportionnelle à la courbure de la relation de dispersion.

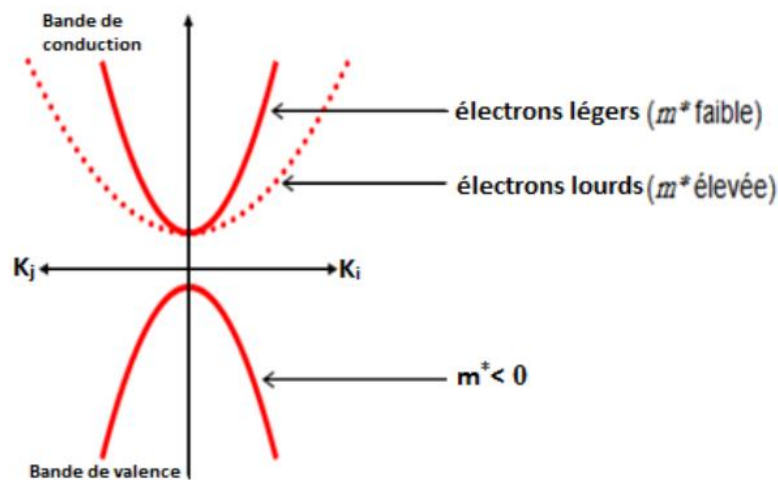


Figure I. 4: la masse effective de l'électron léger, lourd et inférieur à zéro.

Nous remarquons que lorsque la bande devient plus plate, la masse effective devient plus grande. et la masse effective positive pour un minimum de bande (bande de conduction) et négative pour un maximum (bande de valence).

1.6.3. Densité d'état (DOS)

On définit une densité d'états (DOS) par la fonction $N(E)$ telle que $N(E)dE$ soit le nombre d'états d'énergie compris entre les énergies E et dE . Elle permet d'obtenir le nombre d'états compris dans un intervalle d'énergie donné et comprendre la nature de la structure de bandes électroniques. La plupart propriétés de transport électronique sont déterminées sur la base de connaissance de la densité d'états.

$$N(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad (1.74)$$

1.6.4. L'énergie de Fermi dans les métaux

Dans un système contenant des fermions (électrons, trous, etc.), chaque fermion occupe un état quantique différent. L'occupation des états par les électrons se fait de l'état de plus basse énergie jusqu'au niveau de Fermi. On appelle alors énergie de Fermi l'énergie de l'état occupé de plus haute énergie.

Ainsi, L'énergie de Fermi E_F dépend de la température. On l'appelle parfois le niveau de Fermi ou le potentiel chimique, ce dernier à 0 K est égal l'énergie de Fermi.

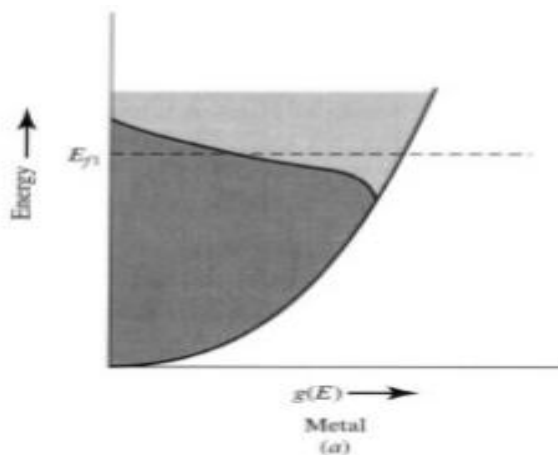


Figure I. 5: La concentration en électrons n est donnée par l'aire de couleur foncé sous la courbe de densité d'états jusqu'à l'énergie de Fermi E_F . La zone claire représente la densité des orbitales remplies à une température finie [16].

Nous observons que le niveau de Fermi dans un métal est dans la bande de conduction

Le volume correspondant à un point k est $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{8\pi^3}{L^3}$ On définit le nombre d'états occupés est le volume de la sphère divisé par volume par état donné par :

$$N = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi K_F^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \quad (\mathbf{I.75})$$

Où le facteur 2 représente le principe d'exclusion de Pauli. le vecteur d'onde de Fermi est :

$$K_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{1}{3}} = (3\pi n^2)^{1/3} \quad (\mathbf{I.76})$$

Avec n est la densité électronique N/V ou (la concentration d'électron) à la surface de Fermi, Les vecteurs d'onde de Fermi forment la surface de Fermi, qui sépare les niveaux occupés des niveaux inoccupés. La concentration d'électrons donné par :

$$n = \frac{2 \cdot (2m)^{1/2} m}{2\pi^2 \hbar^3} E_F^{3/2} \quad (\mathbf{I.77})$$

L'énergie de Fermi :

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi n^2)^{1/3} \quad (\mathbf{I.78})$$

La vitesse de Fermi est :

$$V_F = \frac{\hbar}{m} K_F = \frac{\hbar}{m} (3\pi n^2)^{1/3} \quad (\mathbf{I.79})$$

Pour les métaux, la vitesse de Fermi est de l'ordre de 108 cm/s. C'est une vitesse importante (environ 1% de la vitesse de la lumière). Du point de vue des mécanismes statistiques classiques, ce résultat est assez surprenant, car nous décrivons l'état fondamental ($T = 0$), et toutes les particules d'un gaz classique ont une vitesse nulle à $T = 0$ (énergie d'équipartition classique $1/2 mv^2 = 3/2 k_B T$). Le libre parcours moyen des électrons l_e [11]:

$$l_e = V_F \tau \quad (\mathbf{I.80})$$

Le temps de relaxation τ est le temps moyen entre les collisions successives. l_e Le libre parcours moyen est une mesure de la distance moyenne entre des événements de diffusion successifs.

La température de Fermi est défini par : $T_F = \frac{E_F}{K_B}$ (I.81)

C'est la température à partir de laquelle les électrons peuvent être décrits classiquement par la distribution de Maxwell-Boltzmann.

1.6.5. L'énergie de Fermi dans les semi-conducteurs

La probabilité d'occupation (à l'équilibre) d'un niveau d'énergie E par un électron est donnée par statistique de Fermi Dirac :

$$f_0(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1}$$

Avec statistique de Boltzmann on a:

Pour les électrons ($E - E_F$) est supérieure à quelques $k_B T$

$$f_0(E) = f_n(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} = \exp\left(-\frac{E-E_F}{k_B T}\right) \text{ (I.82)}$$

Avec n est la concentration d'électrons à l'équilibre thermique est exprimée en

$$n = \int_0^\infty N(E) f_0(E) dE \text{ (I.84)}$$

On utilisant $N(E)$ la densité d'état et l'équation (I.82) nous obtennent :

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_d^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty E^{1/2} \exp\left(-\frac{E - E_F}{k_B T}\right)$$

La concentration en électrons n en bande unique est réduite à :

$$n = N_v 2 \cdot \left(\frac{m_d^* k_B T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{E_F}{k_B T}\right) \text{ (I.85)}$$

Où N_v est la dégénérescence.

Niveau de Fermi E_F est donné par :

$$E_F = k_B T \ln \left(\frac{n}{2N_v} \left(\frac{m_d^* k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{-3/2} \right)$$

Dans les semi-conducteurs, l'énergie de Fermi E_F peut être inférieure au bord E_c de la bande de conduction. La bande interdite E_g est la différence entre E_c et E_v , qui est généralement beaucoup plus grande que $k_B T$.

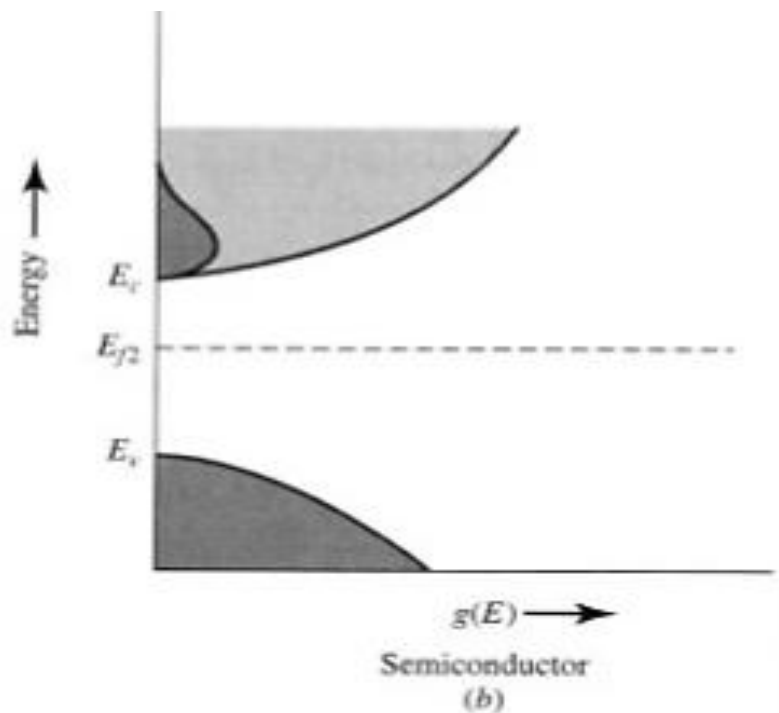


Figure I. 6: La concentration en électrons n dans un semi-conducteur est donnée par l'aire de couleur foncée dans la courbe de densité d'états et par l'énergie de Fermi E_F . L'énergie Fermi E_F est située sous le minimum de bande de conduction. La zone claire dans la courbe représente la densité d'états des orbitales remplies.

1.6.6. Bandes d'énergie

Dans un **conducteur métallique**, la bande de valence est totalement remplie et la bande de conduction est partiellement remplie. Les électrons de la bande de conduction sont libres de se « déplacer » au sein de cette bande, expliquant la conductivité élevée des métaux.

Pour des isolants les bandes d'énergie autorisées sont toutes remplies ou vides. Dans un semi-conducteur l'une ou deux bandes sont légèrement remplies ou légèrement vides. Les

bandes de conduction et de valence séparée par des régions interdites appelées bandes interdites (E_g). Les différences entre un métal, un semi-conducteur et un isolant sont résumées schématiquement.

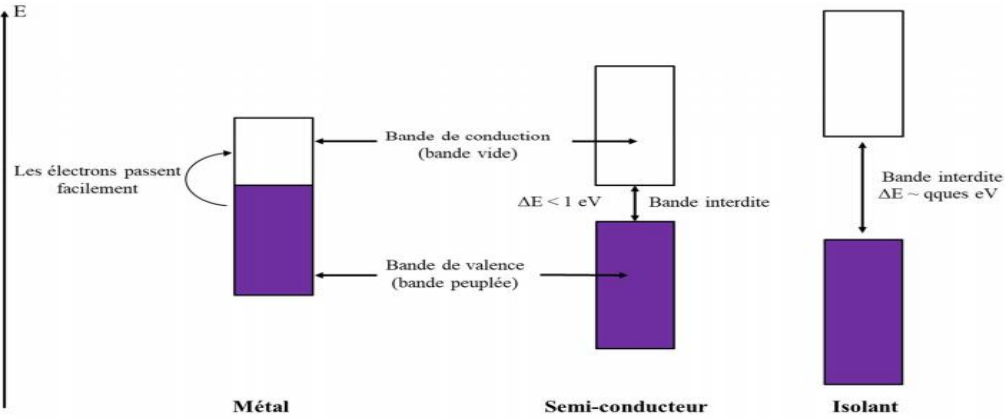


Figure I. 7: Diagrammes de niveaux d'énergie pour un métal, un semi-conducteur et un isolant [12].

Il peut y avoir que les métaux ont une bande partiellement occupée (ombrée). Pour les semi-conducteurs et les isolants, le niveau de Fermi est compris entre la bande de valence occupée et la bande de conduction inoccupée.

1.6.6.1. Modèle de masse effective

a) Modèle parabolique

Au voisinage d'un extremum d'énergie \mathbf{k}_0 , la relation de dispersion $E(\mathbf{k})$ est souvent approchée par une forme quadratique, les dérivées partielles premières étant nulles en ce point. Le tenseur de masse effective ($\frac{1}{m^*}$) est alors défini à partir des dérivées secondes de l'énergie par rapport au vecteur d'onde :

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \quad (I.88)$$

L'énergie autour de \mathbf{k}_0 est alors approchée par son développement de Taylor :

$$E(\mathbf{k}) = E(\mathbf{k}_0) + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)_i (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)_j \quad (I.89)$$

Un autre avantage de l'approximation de la masse effective est la simplification de l'équation de Schrödinger dans un potentiel extérieur :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + U_c(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r}) \right] \psi = E\psi \quad (I.90)$$

La fonction d'onde peut être approchée par l'onde de Bloch en \mathbf{k}_0 modulée par la fonction enveloppe $\phi(\mathbf{r})$:

$$\psi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}) u_{n,\mathbf{k}_0}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} \quad (I.91)$$

La fonction enveloppe vérifie une équation de Schrödinger simplifiée :

$$-\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m^*} \right)_{ij} \frac{\partial^2 \phi(\mathbf{r})}{\partial x_i \partial x_j} + V(\mathbf{r})\phi = E'\phi \quad (I.92)$$

Ce résultat est produit à partir de la théorie $k \cdot p$ restreinte à une seule bande. L'effet du potentiel cristallin est pris en compte dans le tenseur de masse effective.

En se plaçant maintenant dans un système d'axes dans lequel le tenseur est diagonal, celui-ci s'écrit :

$$\left(\frac{1}{m^*} \right) = \begin{bmatrix} \frac{1}{m_l} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{m_t} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{m_t} \end{bmatrix}$$

L'équation de Schrödinger pour la fonction enveloppe peut alors s'écrire plus simplement :

$$-\frac{\hbar^2}{2m_l} \frac{\partial^2 \phi(\mathbf{r})}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m_l} \frac{\partial^2 \phi(\mathbf{r})}{\partial y^2} - \frac{\hbar^2}{2m_l} \frac{\partial^2 \phi(\mathbf{r})}{\partial z^2} + V(\mathbf{r})\phi = E'\phi \quad (I.93)$$

Les équations pour les deux vallées et les deux puits se déduisent de celle-ci par symétrie [13].

b) Correction des bandes non-paraboliques

Pour étendre la gamme d'énergie sur laquelle l'approximation de la masse effective est valable, un coefficient de non parabolicité peut être introduit comme suit

$$E(1 + \alpha E) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (I.94)$$

Pour une bande à masse isotrope centrée au point de la zone de Brillouin. Dans le cas cubique, l'hypothèse $\alpha \frac{1}{2}(ev)^{-1}$ est généralement utilisée [13].

1.6.6.2. Modèle multi-bandes

On peut définir la dégénérescence comme plusieurs bandes ayant les mêmes niveaux d'énergie, la figure 1.10 (b) représente un modèle de multi-bandes. Une bande de conduction pour les électrons et une bande de valence pour les trous, ces deux bandes séparées par bandes interdites. Les trous lourds et légers dégèrent et le trou fendu de la bande de valence est légèrement en dehors du bord de la bande de valence (maximum)[11].

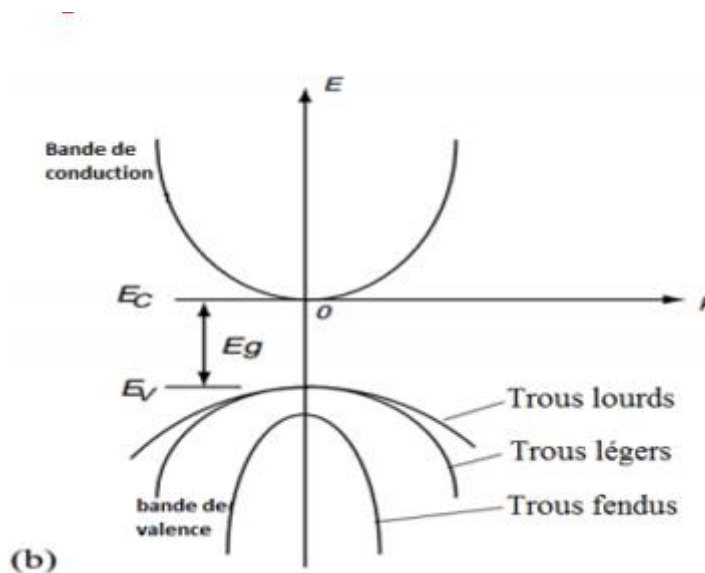


Figure I. 8: Structures de bandes d'un semi-conducteur comprenant la bande de conduction et les bandes de valence. (b) Un modèle de multi-bandes.

1.6.6.3. Modèle à bande rigide

Modèle à bande rigide ou (RBM) utilisé pour décrire le comportement des métaux d'alliages. Assume que les surfaces énergétiques et la courbe de densité des états du métal solvant restent inchangées lors de l'alliage, le seul effet de l'addition du métal soluté étant donné que sa valence est supérieure à celle du solvant, est l'addition d'électrons dans la bande de valence. Il en résulte un gonflement de la surface de Fermi et le remplissage de la densité d'états courbe à une énergie plus élevée [14].

Références

- [1] P.KIREEV, *La physique des semi-conducteurs*, p 243, 2^édition, (1975).
- [2] Laurent Chaput, *Calcul des propriétés de transport de matériaux thermoélectriques*, thèse de doctorat, p 19, INPL, (2006).
- [3] Abderrahim EL ABIDI, *Modélisation et caractérisation par le transport électronique des semiconducteurs II-VI : Application à l'alliage ternaire $Hg_{1-x}Cd_xTe$ et au superéseau $HgTe/CdTe$* , thèse de doctorat, UNIVERSITÉ IBN ZOHR, (2010).
- [4] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Physique des solides*, 1976.
- [5] K. Rupp. "Numerical Solution of the Boltzmann Transport Equation using Spherical Harmonics Expansions" (mémoire de master). Institut d'analyse et d'informatique scientifique de l'Université de technologie de Vienne, (2009) 22.
- [6] P. Kiév, *Semiconductor physics*, Mir, Moscou, (1975)
- [7] M. S. Dresselhaus, *Transport Properties of Solids*, 2001.
- [8] K. Seeger, *Semiconductor physics, an introduction* Springer, (2002).
- [9] Charles Kittel (trad. Nathalie Bardou, Évelyne Kolb), *Physique de l'état solide*, Dunod, (1998)
- [10] C. Winkelmann, "Dynamique des électrons de Bloch". Cours de physique de solide, Chapter 4.
- [11] L. Onsager, *Phys. Rev.* 37 (1931) 406-407.
- [12] A.BAILLY, "Théorie des bandes". Cours chimie.
- [13] S. Guarnay. "Étude des mécanismes de dégradation de la mobilité sur les architectures FDSOI pour les nœuds technologiques avancés (<20nm)" (thèse de doctorat). Université paris-sud école doctorale : Laboratoire de Simulation et de Modélisation, (2015) 43-47.
- [14] S. Raimès, The rigid-band model, le journal de physique et le radium . 23 octobre 1962.
- [15] H. J. Goldsmid, *Thermoelectric Refrigeration*, Plenum Press, New York, NY
- [16] Omar bllaouhamou, "le contact metal/ semiconducteur". Cours master phys sc chap42015.

Chapitre II

Les méthodes ab initio

2.1. Introduction

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les noyaux (ions) et les électrons. L'étude des propriétés physiques à l'état fondamental d'un système à N électrons dans un cristal est très difficile, du fait que chaque particule interagit avec toutes les autres particules, dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger [1]:

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

$$(T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}) \Psi = E \Psi$$

Où T_e et T_n représentent les énergies cinétiques des électrons et des noyaux et V_{ee} , V_{en} et V_{nn} sont les énergies d'interaction électrons -électrons, électron-noyaux et noyaux- noyaux respectivement.

C'est une équation très complexe et impossible de trouver des solutions exactes, donc obligé d'utiliser d'approximations, La première approximation utilisée est celle de Born et Oppenheimer, ensuite celle de Hartree-Fock arrivant à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et les équations de *Kohn-Sham*.

Dans ce chapitre nous allons en présenter les méthodes de calculs efficaces et non coûteux.

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : linearized augmented plane wave), développée par Andersen [2], est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW) développée par Slater et la méthode pseudo potentiel d'objectif du prédiction théorique des propriétés physiques inconnues.

2.2. Approximation de Born-Oppenheimer

Cette approximation appelée «adiabatique», a été établie en 1927 par Max Born et Julius Robert Oppenheimer [3]. il considère que les noyaux sont très lourds et donc plus lents que les électrons. Dans ces conditions les noyaux peuvent être considérés immobiles, c'est-à-dire que leur énergie cinétique (T_n) est nulle et leur énergie potentielle résultant de l'interaction répulsive entre eux (V_n) est constante. On définit alors l'Hamiltonien électronique :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{en}$$

$T_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 r_i$; est l'énergie cinétique des électrons

$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$; est l'énergie potentielle de l'interaction entre les électrons

$V_{en} = \sum_{il} \frac{Z_l e^2}{|R_l - r_i|}$; est l'énergie potentielle de l'interaction (électrons – noyaux)

Donc on peut réécrire l'Hamiltonien électronique comme :

$$H = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 r_i + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{il} \frac{Z_l e^2}{|R_l - r_i|} \quad (\text{II.2})$$

Même avec cette approximation simplifiée de l'équation de Schrödinger, la résolution exacte reste impossible dès lors que les systèmes possèdent deux électrons ou plus.

2.3. Approximation de Hartree-Fock

L'approximation proposée par Hartree [4] consiste à réécrire la fonction d'onde électronique de N électrons sous forme d'un produit de fonctions d'ondes mono-électroniques ϕ_i :

$$\varphi_{\hat{e}} = \prod_{i=1}^N \phi_i = \phi_1 \phi_2 \phi_3 \dots \phi_N \quad (\text{II.3})$$

L'Hamiltonien électronique $H_{\hat{e}}$ devient la somme des Hamiltoniens mono-électroniques H_i :

$$H_{\hat{e}} = \sum_{i=1}^N H_i = H_1 + H_2 + H_3 + \dots + H_N \quad (\text{II.4})$$

Dans cette approximation, le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte, donc la fonction d'onde est symétrique au lieu d'être antisymétrique, ceci a été réglé par Fock [5,6], qui a remplacé le produit de fonctions d'ondes mono-électroniques par un déterminant de Slater formé par les fonctions d'ondes mono-électroniques ϕ_i , la fonction d'onde électronique $\varphi_{\hat{e}}$ devient alors :

$$\varphi_{\hat{e}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_1(\mathbf{r}_n) \\ \dots & \ddots & \dots \\ \phi_n(\mathbf{r}_1) & \dots & \phi_n(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix} \quad (\text{II.5})$$

Où :

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: La constante de normalisation.

Grace à Fock, la fonction d'onde électronique devient antisymétrique. Les équations de Hartree-Fock :

$$H_i = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{noyaux} + V_H + V_x \text{ (II.6)}$$

Où : le premier terme est l'énergie cinétique, le second terme (V_{noyaux}) représente le potentiel généré par les noyaux, le troisième terme (V_H) est le potentiel de Hartree, potentiel généré par tous les autres électrons, tandis que le quatrième terme (V_x) est le potentiel d'échange

2.4. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La DFT a été établit par Lewellyn Thomas et Enrico Fermi [7,8] en 1920. Consiste à utiliser la densité électronique notée $\rho(\mathbf{r})$ qui ne dépend que de 3 variables à la place de la fonction d'onde qui dépend de $3N$ (où N est le nombre total de particules du système) variables pour déterminer les propriétés d'un système de N électrons.

Hohenberg-Kohn et Kohn-Sham [9,10] publient deux articles qui donnent lieu à la naissance d'une nouvelle théorie nommée la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functionnel Theory), basée sur les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn et les équations de Kohn-Sham. Dans cette partie, nous allons premièrement, on définit la densité électronique avant d'aborder les fondements essentiels de cette théorie.

2.4.1. La Densité électronique

Les électrons sont définis comme étant des particules indiscernables. La densité électronique est la probabilité de trouver l'un des N électrons dans l'élément de volume. Donc, elle est définie comme l'intégrale multiple sur les coordonnées d'espace et de spin de tous les électrons [11,12-14] :

$$\rho(\vec{r}) = N \int \cdots \int |\psi(\vec{x}_1 \cdots \vec{x}_N)|^2 d\sigma_1 d\sigma_2 dr_2 \cdots dr_N \text{ (II.7)}$$

2.4.2. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn[9]

a. Premier Théorème

L'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur(V_x) est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$:

$$E = [\rho](\text{II.8})$$

b. Deuxième Théorème

La valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$

$$(\rho_0) = \min(\rho)(\text{II.9})$$

La fonctionnelle d'énergie totale est donnée par :

$$[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}(\text{II.10})$$

Où $F_{HK}[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg-Kohn, elle contient l'énergie cinétique T et l'énergie potentielle due à l'interaction électron-électron V_{ee} :

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{II.11})$$

La connaissance de cette fonctionnelle permet de déterminer l'énergie totale et la densité de charge de l'état fondamental pour un potentiel externe donné, en utilisant le principe variationnel. Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication de la forme de $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$.

2.4.3 Les équations de Kohn et Sham

En 1965 Kohn et Sham (KS) [10] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui consiste à remplacer le système réel interactif en un système fictif non interactif dont l'état fondamental est caractérisé en tout point par la même densité $\rho(\mathbf{r})$ que le système d'électrons en interaction

La fonctionnelle a la forme :

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{xc}(\rho) + \int \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.12})$$

Avec :

$T_s(\rho)$: L'énergie cinétique du système d'électrons non-interagissant.

$E_H(\rho)$: Terme de Hartree, l'interaction Coulombienne classique.

$E_{xc}(\rho)$: L'énergie d'échange et de corrélation, donnée par :

$$E_{xc}(\rho) = [E(\rho) - T_s(\rho)] + [V_{ee}(\rho) - E_H(\rho)] \quad (\text{II.13})$$

- La première équation donne la définition du potentiel effectif dans lequel baignent les électrons

$$V_{\text{effectif}}[\rho(\mathbf{r})] = V_{\text{en}}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.14})$$

Avec le potentiel de Hartree

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

Et le Potentiel d'échange-corrélation

$$V_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.16})$$

Dans cette expression E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système.

- La seconde équation représentant le système de N équations mono-électroniques de Schrödinger pour obtenir φ_i

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right\} \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.17})$$

Avec :

ε_i Représente les énergies de Kohn-Sham

- La troisième équation représente la densité électronique :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II.18})$$

La difficulté apparaissant dans l'utilisation des équations de Kohn-sham est la dépendance de la forme de la fonctionnelle d'échange et de corrélation E_{xc} qui n'est pas connue.

2.4.4 Fonctionnelle d'échange-corrélation

Il est nécessaire de trouver une expression pour la fonctionnelle d'échange-corrélation qui se rapproche le plus de l'expression exacte, pour cela, différentes approximations de cette énergie d'échange et de corrélation ont vu le jour, au cours des dernières années. Nous allons présenter dans la suite les approximations les plus utilisées.

a. L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (connue sous le nom de LDA Local Density Approximation), est la méthode la plus efficace pour la détermination du terme d'échange et de corrélation, cette approximation consiste à considérer la densité comme étant équivalente à celle d'un gaz d'électrons homogène, et on suppose que la densité électronique est localement uniforme. Elle varie donc lentement en fonction de la position r . Cette approximation consiste à écrire la fonctionnelle d'échange-corrélation sous la forme [15] :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.19})$$

Ou :

$\epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$: est l'énergie d'échange-corrélation par électron d'un gaz d'électrons homogène de densité $\rho(\mathbf{r})$

Notons ici que, dans le cas de spin polarisé :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho\uparrow(\mathbf{r}), \rho\downarrow(\mathbf{r})] = \int (\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho\uparrow(\mathbf{r}), \rho\downarrow(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.20})$$

2.4.5. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé **GGA** (*Generalized Gradient Approximation*) a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA. Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation en fonction de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ et de son gradient $\nabla\rho(\mathbf{r})$, Elle s'écrit comme suit [16]:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.21})$$

Souvent les contributions pour l'échange et la corrélation sont développées séparément comme suit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \varepsilon_x^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] + \varepsilon_c^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.22})$$

L'énergie d'échange par électron dans l'approximation de la densité locale est connue et provient de la fonctionnelle formulée par Dirac [17]:

$$E_x = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.23})$$

Et le potentiel de corrélation est défini par [18]:

$$V_c(\mathbf{r}_s) = \varepsilon_c(\mathbf{r}_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_c(r_s)}{dr} \quad (\text{II.24})$$

Où $\varepsilon_c(\mathbf{r}_s)$: l'énergie de corrélation et r_s un paramètre qui décrit le rayon d'une sphère contenant en moyenne un électron dans un système électronique homogène de densité.

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{1/3} \quad (\text{II.25})$$

L'approximation GGA est connue par ses meilleurs résultats que la LDA. Elle a fait ses preuves, notamment pour les systèmes magnétiques où les fortes variations de densité électronique sont décrites plus correctement.

2.5. La méthode des ondes planes augmentées linéarisé (LAPW)

Les méthodes de calcul ont été développées, basées sur le formalisme de la DFT. Ces méthodes diffèrent par la forme utilisée du potentiel et par les fonctions d'onde prises comme base. Parmi ces méthodes on rencontre celle utilisée dans nos calculs : La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW), la méthode de pseudo-potentiel (PP).

La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW), développée par Andersen [2]. Elle est une modification fondamentale de la méthode des ondes planes

augmentées (APW) élaborée par Slater. Alors avant d'exposer le principe de LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW.

2.5.1 Méthode des Ondes planes Augmentées (APW)

En 1937, Slater [19] proposa les fonctions d'ondes planes augmentées (APW) comme base pour résoudre l'équation de Schrödinger. Au voisinage d'un noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme «Muffin-Tin» (MT) présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon R_α . Entre les atomes le potentiel et les fonctions d'onde peuvent être considérés comme étant plane. Les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée (Figure II.2.1):

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

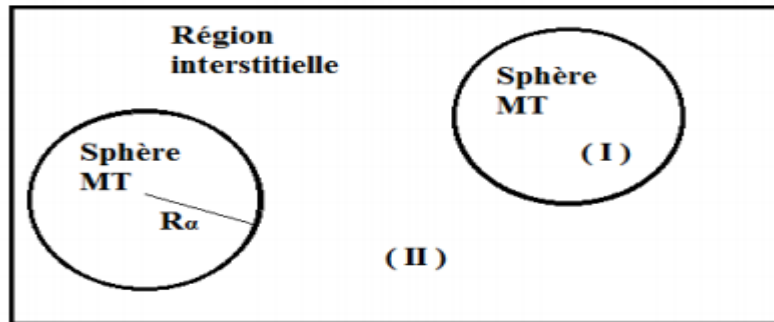


Figure II. 1: Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques

Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_G C_G e^{-i(G+K)r} & r > R_\alpha \quad II \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \quad I \end{cases} \quad (II.26)$$

Où

R_α : Représente le rayon de la sphère muffin-tin.

Ω : est le volume de la cellule élémentaire.

G : est le vecteur du réseau réciproque.

C_G Et A_{lm} les coefficients du développement en harmonique sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_l(\mathbf{r})$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\mathbf{r}) - E_l \right\} = rU_l(\mathbf{r}) \quad (\text{II.27})$$

Où

E_l : L'énergie de linéarisation.

$V(\mathbf{r})$: représente le potentiel Muffin-Tin.

Les fonctions radiales sont définies par l'équation précédente, sont automatiquement orthogonales à tout état propre du cœur, cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [20]. Comme le montre l'équation de Schrödinger suivante:

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.28})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 respectivement.

Dans cette méthode, Slater justifie à faire un choix particulier pour les fonctions d'ondes, en notant que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant. Alors que les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, Quand E_l est égale à la valeur propre E .

Cette approximation est très bonne pour les matériaux dont la structure est cubique à faces centrées, et de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Cependant, Pour assurer la continuité de la fonction (r) à la surface de la sphère MT, A_{lm} les coefficients doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [22], nous trouvons que l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}^*(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \quad (\text{II.29})$$

J_l : La fonction de Bessel.

Où l'origine est prise au centre de la sphère et r est son rayon, ainsi les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et le paramètre d'énergie

E_l sont des coefficients vibrationnelle dans la méthode (APW). Les fonctions d'ondes se comportent comme ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de cœur et se comportent comme des fonctions radiales. Pour l'énergie E_l , les fonctions APW sont des solutions de l'équation de *Schrödinger*, avec E_l est égale à la bande d'énergie indiquée par G . ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction $U_l(\mathbf{r})$ qui apparait dans l'équation (III.4) est dépendante de E_l , 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 à la méthode APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [2], ainsi que celui de Koelling [23]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde (r) à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ de leurs dérivées \dot{U}_l par rapport à l'énergie.

2.5.2. Principe de la méthode (LAPW)

Dans La méthode planes augmentées linéarisées (LAPW: Linearized Augmented Plane Wave) [2], les fonctions de base à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin (MT) sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie, multipliées par les harmoniques sphériques $Y_{lm}(r)$. La fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r, E_l) = r U_l(r, E_l) \quad (\text{II.30})$$

Les fonctions de base sont alors données par :

$$\boldsymbol{\varphi}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{-i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.31})$$

Où les coefficients B_{lm} correspondant à la fonction \dot{U}_l sont de la même nature que les coefficients A_{lm}

Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Si E_l diffère un peu de l'énergie de bande E , une combinaison linéaire est utilisée pour mieux représenter la fonction radiale $U_l(\mathbf{r})$:

$$U_l(\mathbf{E}, \mathbf{r}) = U_l(E_l, \mathbf{r}) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, \mathbf{r}) + \mathbf{O}((E - E_l)^2) \quad (\text{II.32})$$

Où $\mathbf{O}((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT. Mais, avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreurs les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie.

Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

En résumant quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note :

- Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes (au K-point donné) sont obtenues avec précision grâce à une seule diagonalisation. Alors que dans l'APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Le problème d'asymptote (à la frontière de la sphère) ne se pose pas dans LAPW c.-à-d suite à l'introduction de la dérivée de la fonction radiale (la continuité) assure le non découplage des ondes planes et les orbitales locales ;
- Les fonctions de base de LAPW ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté vibrationnelle au contraire de l'APW où le paramètre d'énergie est fixé au lieu d'être vibrationnel.
- Dans la méthode LAPW, le temps de calcul est considérablement réduit et la convergence rapidement atteinte.

2.6. Méthode pseudo potentiel

L'emploi du pseudo potentiel dans le formalisme de la DFT a connu un succès considérable ces dernières années, dans les calculs et les prédictions des propriétés de l'état fondamental du solide.

L'idée de base de la méthode du pseudo potentiel est d'obtenir les états de valence d'un système (atome, molécule, cristal) sans avoir recours à calculer les états du cœur qui ne sont pas nécessaires pour la description des propriétés physiques, c'est-à-dire le concept de base du pseudo potentiel est l'approximation du cœur gelé [24] qui suppose que les états électroniques des électrons du cœur sont insensibles à la configuration électronique voisine.

En pratique, les fonctions d'onde $\Psi(r)$ représentant les électrons de valence sont remplacés par des pseudo-fonctions d'onde $\Psi^{ps}(r)$ (figure (2-1)). L'égalité $\Psi^{ps}(r) = \Psi(r)$ est imposée à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c autour de l'atome et à l'intérieur de cette sphère, la forme de $\Psi^{ps}(r)$ est choisie de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dues à l'orthogonalité des fonctions d'onde [25].

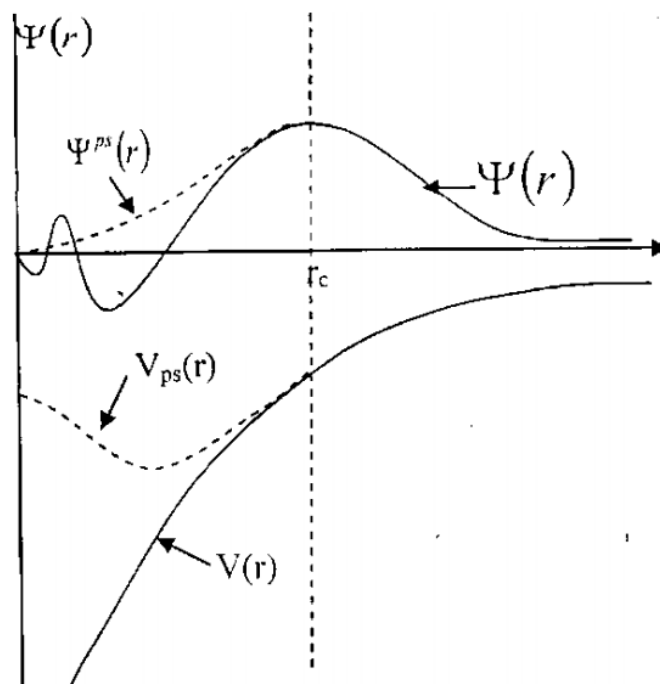


Figure II. 2: Pseudisation des fonctions d'onde des électrons de valence et du potentiel (Illustration tirée de la référence [26]).

Ces pseudo-fonctions d'onde ainsi obtenues offrent l'avantage d'être représentées dans l'espace de Fourier par un nombre très réduit d'ondes planes, et cela réduirait considérablement les calculs numériques. Le potentiel subit un traitement similaire. La forme du pseudo potentiel est choisie de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde et les fonctions d'onde de valence aient les mêmes énergies propres [26].

L'interaction entre les électrons de valence et les ions comprend l'interaction coulombienne des électrons de valence avec les noyaux écrantés par les électrons de cœur, la répulsion cœur-valence due au principe de Pauli et le phénomène d'échange-corrélation. Cette dernière est prise en compte par l'introduction d'une dépendance par rapport au moment orbital du pseudo potentiel [25].

Le rayon r_c est le rayon qui délimite la région du cœur, plus ce rayon sera élevé, et plus les pseudo-fonctions d'ondes et le pseudo-potentiel seront lisses [26].

La figure (II.5) illustre la «pseudisation» des fonctions d'onde et du potentiel.

2.6.1 construction de pseudo-potentiel

Les pseudo-potentiels sont séparés en deux catégories selon la base utilisée pour développer les pseudo-fonctions d'ondes. Les pseudo-potentiels satisfont les propriétés [27]:

- i. potentiel total est la somme des pseudo-potentiels de tous les atomes.
- ii. Le pseudo-potentiel montre un maximum de transférabilité. La réduction du rayon de coupure des fonctions d'ondes augmente cette transférabilité.
- iii. Le pseudo-potentiel est plus efficace par réduction du nombre d'ondes planes nécessaires à la description des fonctions d'ondes.

On distingue deux types de pseudo-potentiels, on cite la catégorie où la conservation de la norme est présente (la charge contenue dans la région du cœur converge vers la charge réelle dans cette région) et celle correspondante à la non conservation de la norme dans la région du cœur (ultra soft).

2.7. Le code de calcul WIEN2k

Le code de simulation Wien2k a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par *Peter Balha et Karlheinz Schwartz* [28].

Il existe plusieurs versions du code WIEN dont le (Wien95, WIEN97..), qui a été par la suite amélioré pour donner le WIEN2k. Le code Wien2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX (LINUX). Il est constitué de plusieurs programmes indépendants, voir figure II.6, qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

La procédure de calcul passe par trois étapes :

2.7.1. Initialisation

Elle consiste à construire la configuration spatiale (géométrie), les opérations de symétrie, les densités de départ, le nombre de points spéciaux nécessaires à l'intégration dans la zone irréductible de Brillouin...etc. Toutes ces opérations sont effectuées grâce à une série de programmes auxiliaires qui génèrent :

NN : un sous-programme permettant de vérifier les distance entre plus proches voisins et les positions équivalentes (le non chevauchement des sphères) ainsi que de déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : il permet de générer les densités atomiques ; il détermine aussi comment les différentes orbitales atomiques sont traitées dans le calcul de la structure de bande.

SYMMETRY : il permet de générer les opérations de symétrie du groupe spatial et de déterminer le groupe ponctuel des sites atomiques individuels.

KGEN : il génère le nombre de points k dans la zone de Brillouin.

DSART : il génère une densité de départ pour le cycle auto-cohérent (le cycle SCF) par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

2.7.2. Calcul auto-cohérent (ou self-consistant)

Dans cette étape, les énergies et la densité électronique de l'état fondamental sont calculées selon un critère de convergence (énergie, densité de charge, force). Les sous programmes utilisés sont :

LAPW0 : il génère le potentiel de Poisson pour le calcul de la densité.

LAPW1 : il permet de calculer les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs

propres.

LAPW2 : il calcule les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : il calcule les états et les densités de cœur.

MIXER : il effectue le mélange des densités d'entrée et de sortie (de départ, de valence et de cœur).

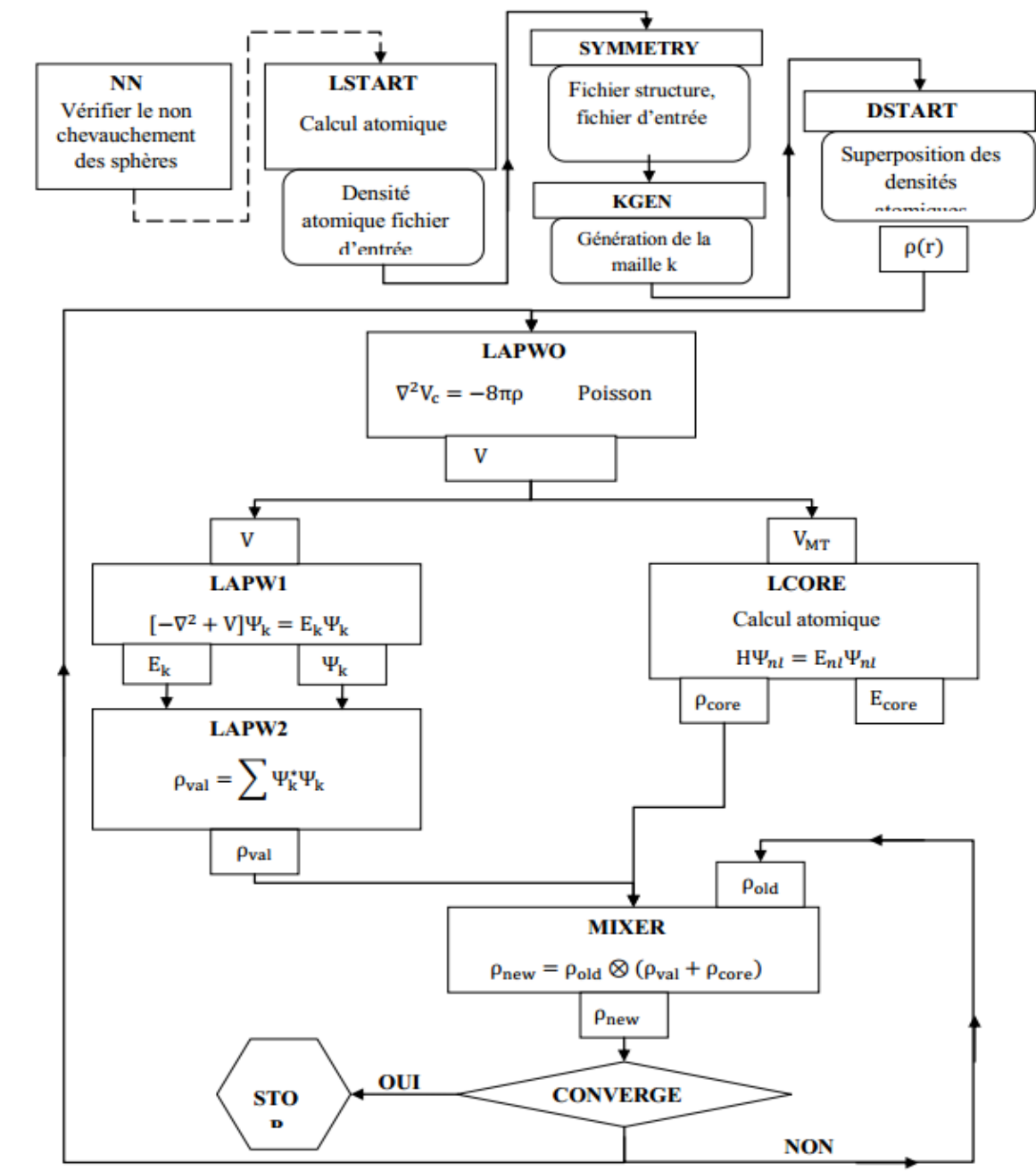


Figure II. 3: L'organigramme du code WIEN2k

Références

- [1] P. Kireev, La physique des semi-conducteurs, 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [2] O.K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975).
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys.87, 457 (1927).
- [4] Hartree, D. R. (1928, January). 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 (Vol. 24, No. 1, pp. 89-110). Cambridge University Press.
- [5] Fock, V. (1930). Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörper problems. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 61(1), 126-148.
- [6] Fock, V. (1930). „Selfconsistent field“ mit Austausch für Natrium. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 62(11), 795-805.
- [7] Thomas, L. H. (1927, January). The calculation of atomic fields. In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society (Vol. 23, No. 5, pp. 542-548) Cambridge University Press.
- [8] Fermi, E. (1928). Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. Zeitschrift für Physik, 48(1-2), 73-79.
- [9] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. Physical review, 136(3B), B864.
- [10] Kohn, W., & Sham, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical review, 140(4A), A1133.
- [11] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) 864.
- [12] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problem, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [13] R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [14] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 1253-1266
- [15] W. Kohn and L. J. Sham .Self –consistent equations including exchange

- [16] J.P. Perdew, K. Burke, and Y. Wang, Generalized gradient approximation for the exchange–correlation hole of a many-electron system, *phys.rev.B*, 54:16533–16539, Dec (1996).
- [17] Richard L. Martin, *op. cit.*, p 120
- [18] Richard L. Martin, *op. cit.*, p.479
- [19] O.K. Andersen, “*Linear methods in band theory*” *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3060.
- [20] J.C. Slater, “*Wave Functions in a Periodic Potential*” *Phys. Rev.* 51 (1937) 846.
- [21] D.D. Koelling and G.O. Arbman, “*Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper*” *J. Phys. F* 5 (1975) 2041.
- [22] M. B. Kanoun. thèse de doctorat. *First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN: Mn systems*, Université de Tlemcen. (2004).
- [23] M.Z. Huang, W. Y. Ching, “*A minimal basis semi-ab initio approach to the bandstructures of semiconductors*” *J. Phys. Chem Solids*. 46 (1985) 977.
- [24] U. Von Barth, C.D. Gelatt. *Phys. Rev. B*, **21**, 2222 (1980).
- [25] A. Zaoui and F. Elhadj Hassan, *J. Phys, Condens-Matter*. 18 (2006) 3647.
- [26] M. Ferhat, A. Zaoui, M. certier et al, *Physica. B* 252 (1998) 2295.
- [27] C. Fiolhais, F. Nogueira, M.A.L. Marques, *A Primer in Density-Functional Theory*, Lecture notes in Physics, Vol. 620, Springer, Berlin, 2003, chapitres 1 et 6.
- [28] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, *Wien2k, An Augmented*

Chapitre III

Les résultats et discussions

Détails de calcul

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques et de transport de composé ternaire CsZnSb en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) décrite dans le deuxième chapitre, comme elle est implémentée dans le code Wien2k [1]. Nous avons utilisé pour le potentiel d'échange et de corrélation l'approximation du gradient généralisé (GGA). De plus, nous avons utilisé le potentiel de Becke-Johnson modifié (TB-mBJ) modifié par Tran-Blaha. La densité électronique et le potentiel sont calculé d'une façon auto-cohérente (self-consistent) .

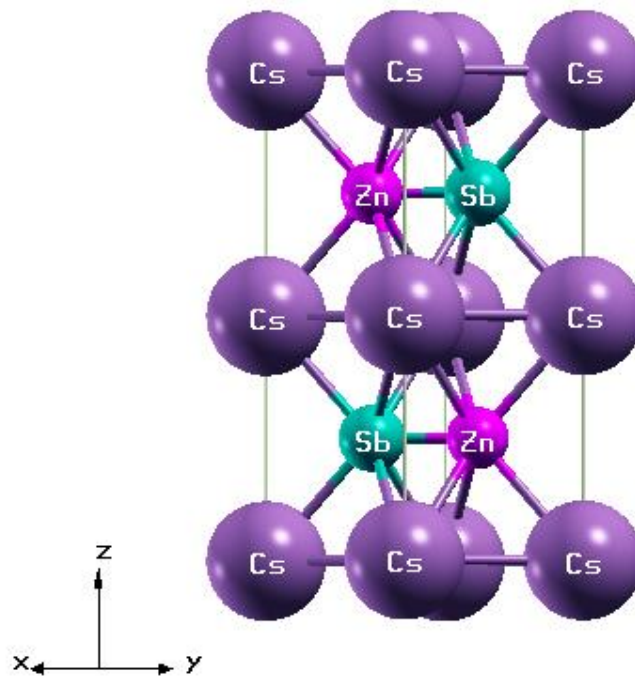


Figure III. 1: structure cristalline de composé CsZnSb

Comme le Césium est un élément lourd, dans nos calculs, nous prenons en compte le couplage spin-orbite qui est important pour reproduire la structure de bande électronique. Les états $6s^1$ pour l'atome de Césium(Cs) $3d^{10}4s^2$ pour l'atome de zinc (Zn) et les états $4d^{10}5s^25p^3$ de l'atome de l'Antimoine (Sb) sont traités comme électrons de valence.

Chapitre III: Les résultats et discussions

Les configurations électroniques de valence des atomes constituant le composé étudié sont :

Cs : [Xe] 6s¹

Zn : [Ar] 3d¹⁰4s²

Sb : [Kr] 4d¹⁰5s²5p³

Le CsZnSb est un composé en couches, figure 1, il se cristallise dans les conditions ambiantes de la température et de pression à une structure hexagonale. La structure est construite à partir des couches plates de type graphène de Zn₃Sb₃ qui sont empilées le long de l'axe *c* avec le groupe d'espace *P6₃/mmc* (no. 194).

La maille hexagonale primitive contient trois atomes, les positions des atomes sont Cs (0,0,1/2), Zn (2/3,1/3,3/4) et Sb (1/3,2/3,3/4). Comme indiqué dans la figure 1. Cette structure est définie par les deux paramètres $a=4.5588 \text{ \AA}$ et $c=11,9246 \text{ \AA}$ [1]

3.1. Propriétés électroniques de CsZnSb

La structure de bande calculée par la GGA, donne un gap direct, d'une valeur $E(\Gamma \rightarrow \Gamma) = 0.35 \text{ eV}$. Cela confirme le caractère semi-conducteur de ce composé. Les bandes sont plus dispersives au voisinage de Γ , que ce soit pour les bandes de valence ou de conduction qui traduisant une masse effective plus importante

Lors de l'utilisation de l'approximation TB-mBJ, on constate que les caractéristiques générales de la densité d'états présentent une ressemblance, mais la valeur de l'énergie la bande interdite, $E(\Gamma \rightarrow \Gamma) = 1.30 \text{ eV}$, et de la position des pics changent.

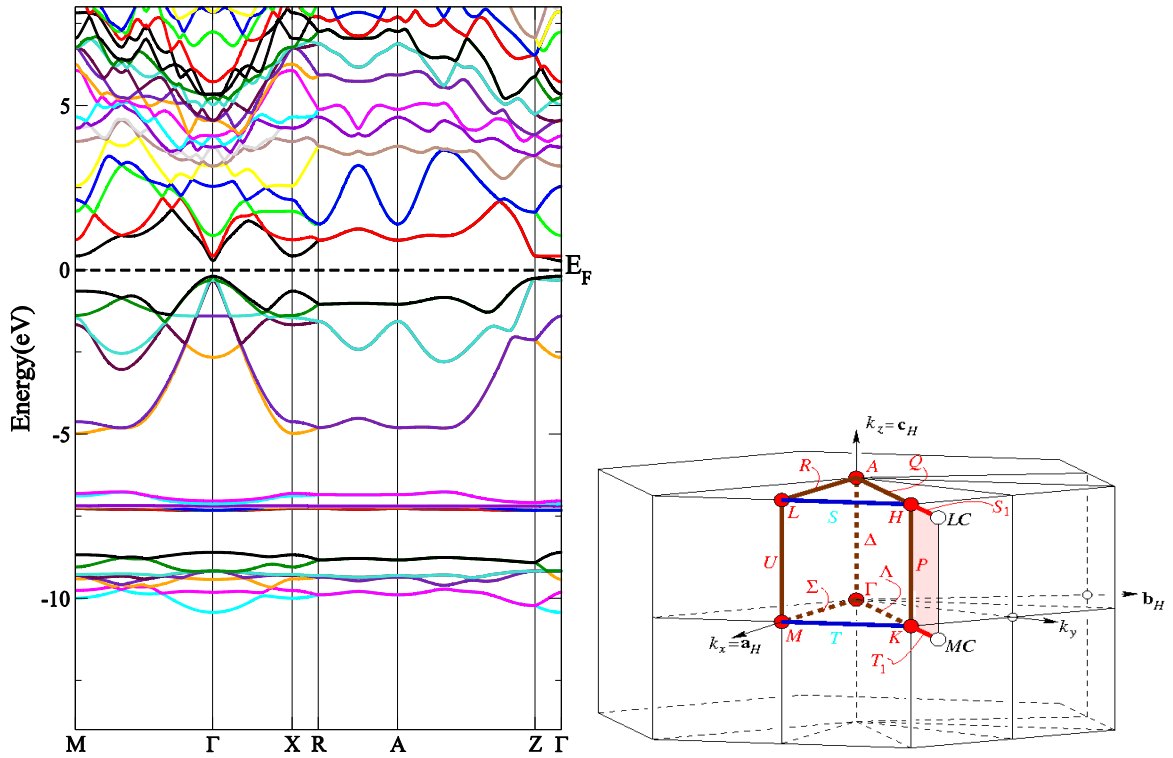


Figure III. 2: structure de bandes de CsZnSb(GGA) et première zone de Brillouin de la maille avec les points de haute symétrie.

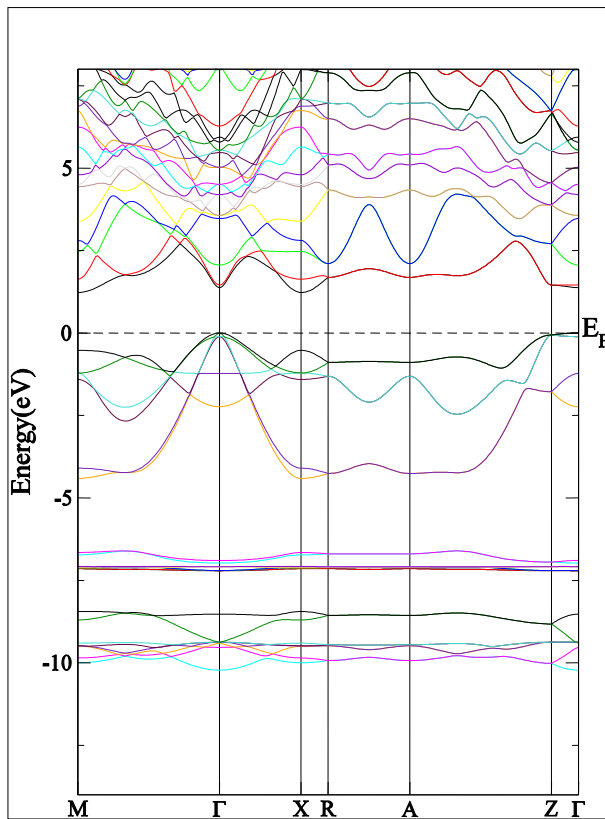


Figure III. 3: structure de bandes de CsZnSb(TB-mBJ)

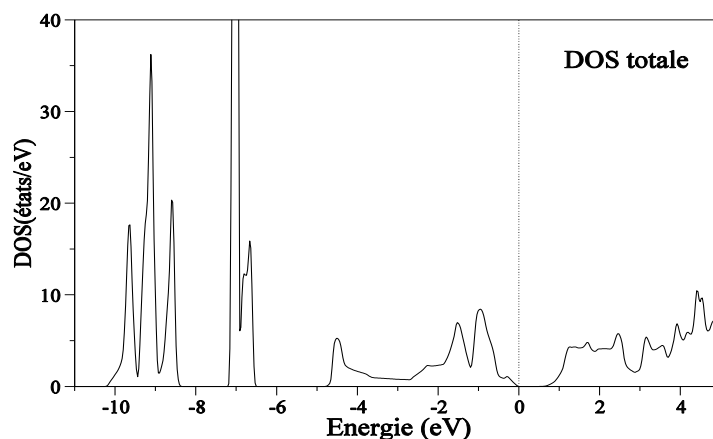


Figure III. 4: les densités d'états électroniques totales du composé CsZnSb (GGA)

Pour mieux comprendre les structures des bandes des matériaux étudiés, il est important de calculer la densité d'état. A partir de la figure 4 nous pouvons clairement voir que la densité totale des états montre un caractère semi-conducteur du composé

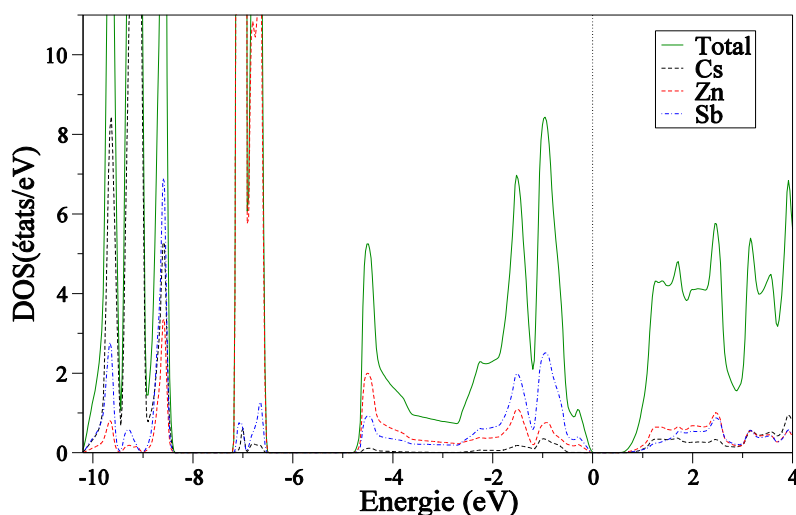


Figure III. 5: densité d'état totale des éléments Cs, Zn et Sb

A partir des courbes de densités d'états partielles (PDOS), figure 5 et 6, on peut déterminer le caractère prédominant de chaque région. On observe que dans la bande de valence, la région comprise entre $[-10.5\text{eV}, -8.5\text{eV}]$ est principalement dominée par l'orbites de l'Antimoine (Sb), tandis qu'entre $[-6.5\text{eV}, -7.2\text{ eV}]$ est dominé par l'état d de Zinc. Pour la région comprise entre $[-3\text{eV}, -4.5\text{eV}]$ s de Zinc. Dans la région comprise entre $[-3\text{eV}, 0\text{eV}]$ les états p de l'Antimoine est dominée avec une faible contribution des états p de Zinc. Pour la bande de conduction, on peut constater que il y a une hybridation entre les états s et p de Zinc et de l'Antimoine.

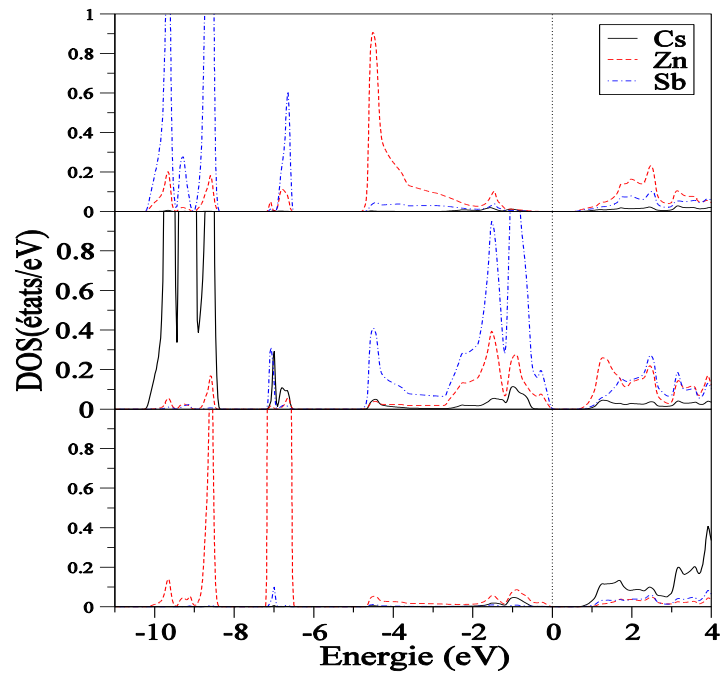


Figure III. 6: les densités d'états électroniques partielles du composé

3.2 Propriétés thermoélectriques

3.2.1. Coefficient Seebeck

Le code BoltzTraP2 fournit une méthode numérique efficace pour obtenir des représentations analytiques de bandes électroniques basées sur les résultats de théorie fonctionnelle de la densité en utilisant une interpolation de Fourier. Il consiste à déterminer les coefficients de transport électronique d'Onsager par intégration directe sur la zone de Brillouin, à partir de la structure de bande interpolée, en fonction de la température et du potentiel chimique. Puisque les propriétés de transport sont largement liées au DOS autour du niveau de Fermi, les états 5p des états Sb et 5d de Cs sont responsables des propriétés de transport de

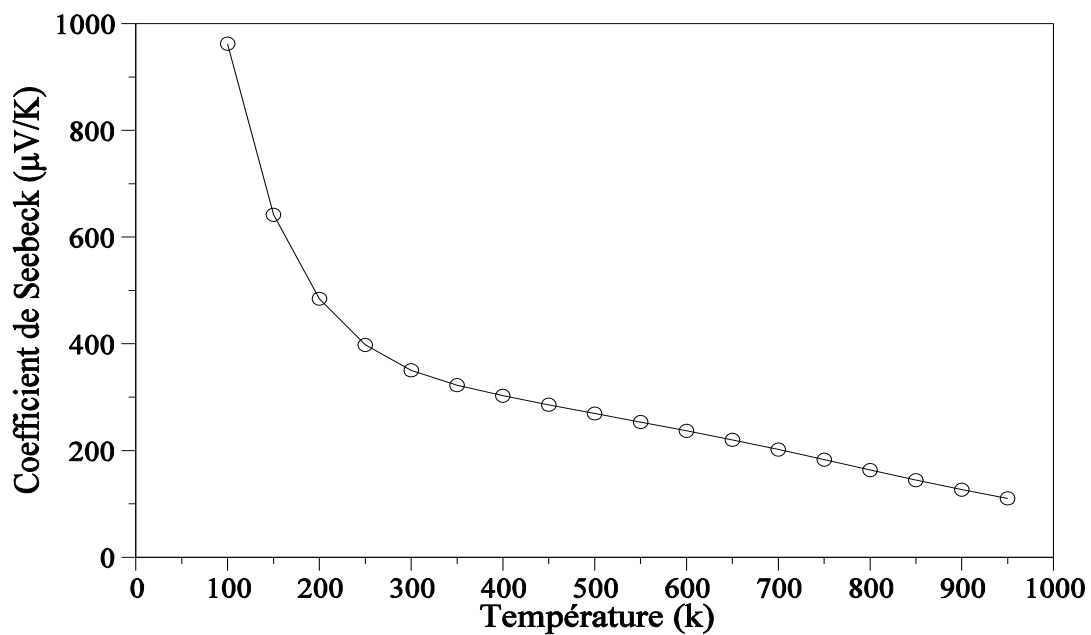


Figure III. 7: variation du coefficient de Seebeck du composé en fonction de la température.

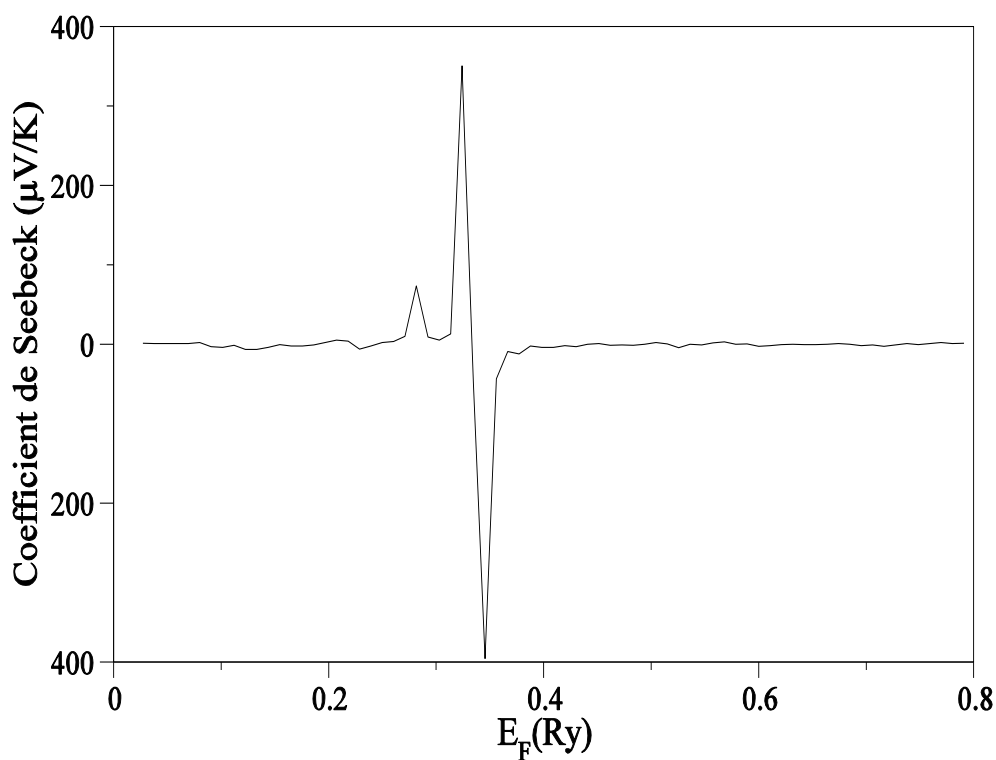


Figure III. 8: variation du coefficient de Seebeck du composé en fonction de la température.

3.2.2. Conductivité électrique

La capacité du matériau à conduire la chaleur et, par conséquent, à déterminer le flux thermique par surface du matériau homogène pour une différence de température donnée est appelée conductivité thermique.

Nous présentons sur la figure 10 la conductivité thermique électronique (k_{el}) en fonction de la température. La conductivité thermique électronique augmente quasi linéairement avec un coefficient de température positif jusqu'au 600 K, puis montre une forte augmentation. Cela est dû au fait que les électrons sont excités thermiquement lorsque la température augmente, ce qui entraîne plus de chaleur

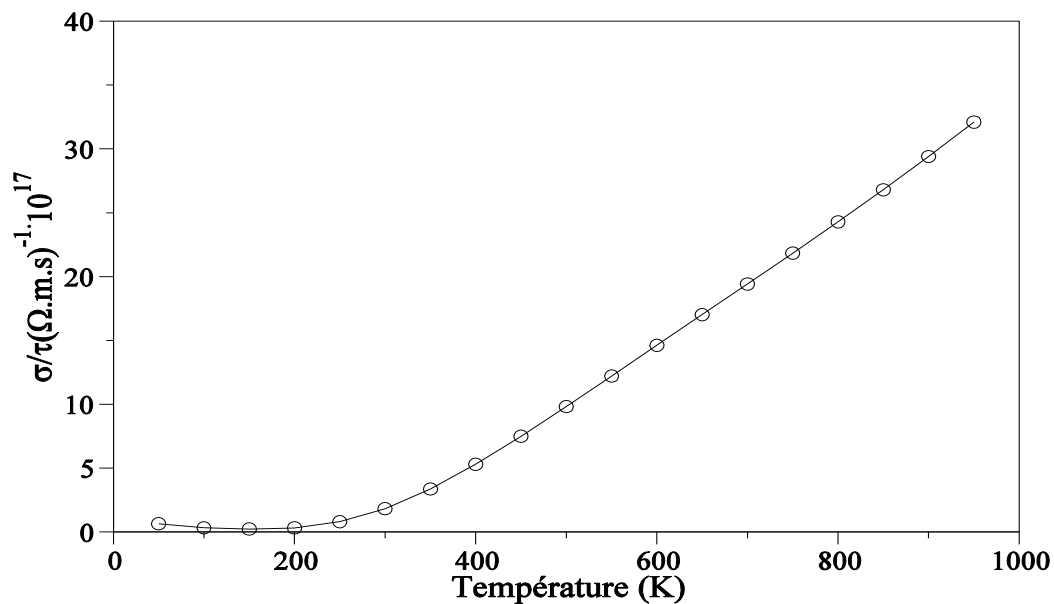


Figure III. 9: variation du Conductivité/taux du composé en fonction de la température

La loi de Wiedemann - Franz représente la dépendance de la conductivité thermique électronique k_{el} et de la conductivité électrique σ selon l'équation suivante: $k_{el} = L\sigma T$. Pour les électrons libres, L (appelé nombre de Lorentz L).

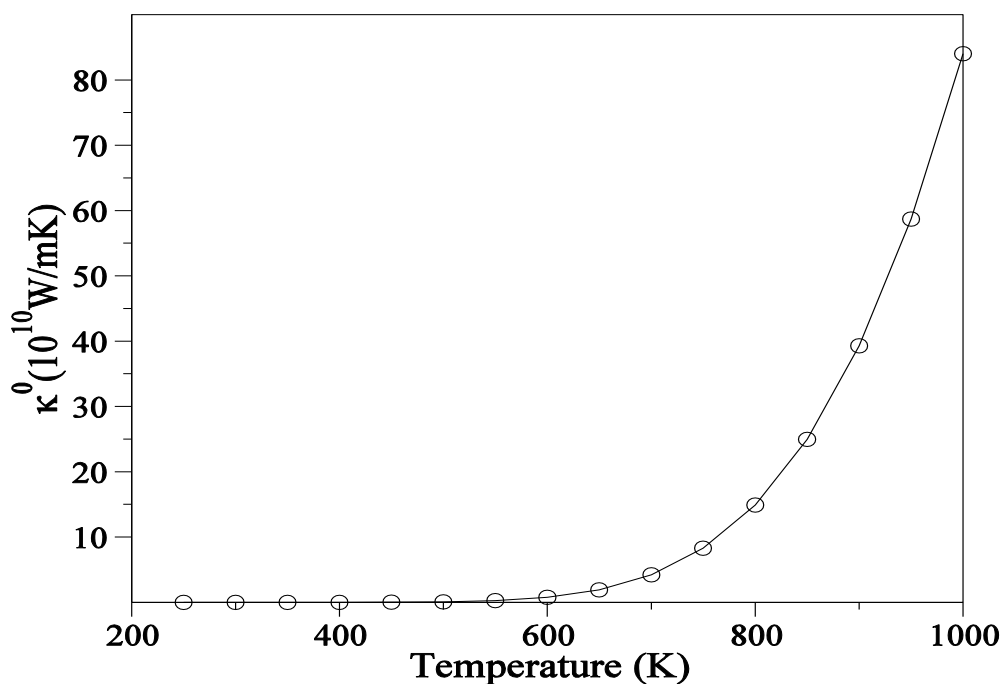


Figure III. 10: variation du Conductivité électronique du composé

La figure 11 représente la variation du coefficient de Hall de CsZnSb en fonction de la température. On note la diminution rapide de coefficient de Hall en fonction de la température jusqu'à la température 400 K°. Puis on note quand la température est 600 K° le coefficient de Hall devient stable. Le coefficient de Hall doit être inversement proportionnel au nombre de porteurs de charge Le calcul du coefficient de Hall dépend des dérivées secondes des bandes. Alors si la température augmente, la concentration des porteurs de charge augmente. Ce qui conduit à la diminution de coefficient de Hall, de plus, lorsque la concentration des porteurs de charge atteint la valeur maximale, il stabilise.

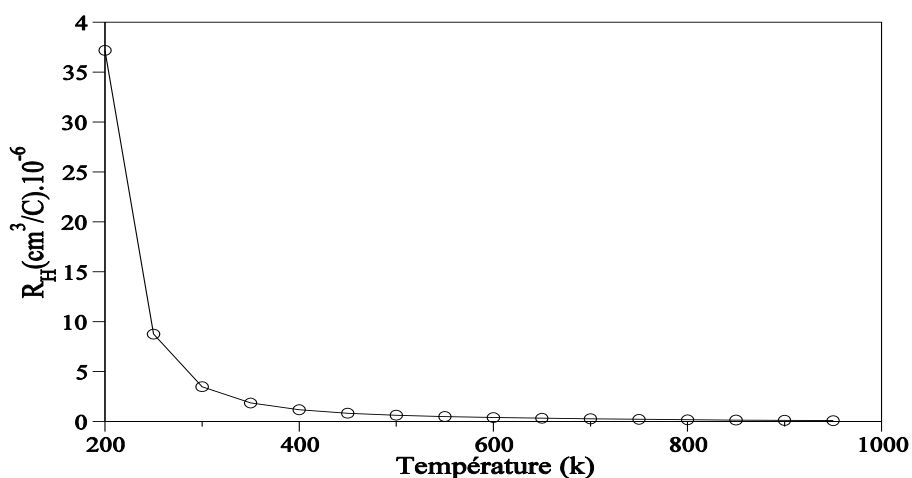


Figure III. 11: Le coefficient de Hall CsZnSb en fonction de la température

Références

[1] Bryan Owens, Baird Lin, Lin Wang, Shannon Lee, Kirill Kovnir, *Synthesis, Crystal and Electronic Structure of Layered AMSb Compounds (A = Rb, Cs; M = Zn, Cd)*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 0(2020)00.

Conclusion

Conclusion

Conclusion

Dans ce travail nous avons étudié les propriétés électroniques et de transport de composé CsZnSb en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW), basée sur la théorie de la fonction de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k. Tout d'abord nous avons fait des rappels sur la thermoélectricité et les effets thermoélectriques.

Nous avons également effectué des calculs sur la structure électronique en déterminant la structure de bandes électroniques et les densités d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) qui ont montré que le composé est un semi-conducteur avec un gap direct (Γ - Γ) en utilisant les deux approximations GGA-PBE et TB-mBJ. De plus, le potentiel de Becke-Johnson modifié (TB-mBJ) donne une bande interdite assez grande.

La théorie semi-classique de Boltzmann a été considérée pour le calcul des propriétés thermoélectriques. Nous avons employé le code Boltz-TraP pour les calculer. On a exploité nos résultats des propriétés électroniques obtenus par l'application de la méthode GGA. Les résultats obtenus montrent que le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique dépendent fortement de la température. Nos résultats montrent que le coefficient Seebeck significativement plus élevé, 980 $\mu\text{V}/\text{K}$, ce qui a permis de justifier le choix de ce matériau comme matériau thermoélectrique.