

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Université 8 mai 1945 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 :

HAOUAM MARWA

**Etude des propriétés structurales, électroniques et
thermoélectriques des alliages Heusler**

Sous la Direction de :

Dr. HAMIDANI ALI

Juin 2019

Remerciements

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

*En second lieu, je tiens à saisir cette occasion pour adresser mes profonds remerciements et reconnaissances au Docteur **HAMIDANI Ali**, mon encadreur de mémoire de fin d'étude, pour ses précieux conseils et son orientation tout au long de ce travail.*

*Je suis très reconnaissante envers Monsieur **ZANAT Kamel** pour son aide, sa générosité et grande patience dont su a su faire preuve.*

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

*Je tiens à remercier très sincèrement tous les membres du Laboratoire de Physique de Guelma (**LPG**), particulièrement tous les enseignants qui ont contribué à ma formation durant mon parcours des études et pendant la réalisation de ce travail.*

Mes remerciements pour mes chers Parents et mes chers frères qui par leurs prières et leurs encouragements, j'ai pu sur monter tous les obstacles.

Je tiens à remercier toute personne qui a participé de près ou de loin à l'exécution de ce modeste travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

*A Les plus chères personnes dans ma vie : ma mère et mon père,
Que dieu leur procure bonne santé et longue vie*

*A mes chers frères « Saleh, Abde alli, Akram, Louey »
et Ma sœur « Hanane », Ceux que j'aime beaucoup et qui m'ont
soutenu tout au long de ce projet*

*A Toute ma famille, mes amis qui ont toujours été à mes côtés et
avec qui j'ai partagé les meilleurs moments et à tous ceux qui ont
contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous
dis merci.*

HOUMARWA

Résumé

Notre travail porte sur l'étude des propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques des composés semi-Heusler TaIrSn dopés par un élément de transition (Rh) sous la forme $\text{TaIr}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ avec différentes Concentrations $x = (0, 0.25, 0.50, 0.75, 1)$.

Les calculs des propriétés structurales et électroniques ont été effectués par la méthode de calcul des ondes planes augmentées (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k. Le potentiel d'échange et de corrélation a été évalué par l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Les propriétés structurales, telles que le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

Les résultats obtenus pour la structure de bandes et les densités d'états (DOS) montrent que les composés ont un gap indirect.

La théorie semi-classique de Boltzmann a été considérée pour le calcul des propriétés thermoélectriques. Les résultats obtenus montrent que le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique et le facteur de mérite dépendent fortement de dopage et de la température. On trouve que le composé $\text{TaIr}_{0.25}\text{Rh}_{0.75}\text{Sn}$ est un bon candidat pour la conversion thermoélectrique, notamment à haute température.

Mots clés :

Propriétés structurales, propriétés électroniques, propriétés thermoélectriques, semi-Heusler, FP-LAPW, DFT, Wien2k, GGA.

ملخص

يتركز عملنا على دراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية والكهروحرارية لمركبات نصف-Heusler، حيث المركب TaIrSn مطعم بواسطة عنصر الانتقال (Rh) على شكل $\text{TaIr}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ بتركيزات مختلفة $x=(0,0.25,0.75,1)$.

قمنا بتطبيق الدراسة بواسطة استخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW) التي تعتمد على نظرية الكثافة الدالية (DFT) و التي تم برمجتها في Wien2k. و تم حساب كمون التبادل والارتباط بتقريب التدرج المعمم (GGA).

لقد وجدنا أنه يوجد توافق في الخصائص البنيوية، مثل معلمة الشبكة a_0 ، وحدة الانضغاط B_0 ومشتقها B' مع النتائج التجريبية والنظرية المتاحة.

توضح النتائج التي تحصلنا عليها بالنسبة لبنية العصابات وكثافة الحالة (DOS) أن للمركبات فجوة غير مباشرة.

قمنا باستخدام نظرية بولتزمان شبه الكلاسيكية لحساب الخواص الكهروحرارية. و أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن معامل سيبك والتوصيل الكهربائي وعامل الجدارة يعتمدان بشدة على المنشطات ودرجة الحرارة. لقد وجد أن المركب $\text{TaIr}_{0.25}\text{Rh}_{0.75}\text{Sn}$ مرشح جيد للتحويل الكهروحراري، خاصة في درجات الحرارة العالية.

الكلمات المفتاحية :

الخصائص البنيوية، الخصائص الإلكترونية، الخصائص الكهروحرارية، نصف-Heusler، FP-LAPW، DFT، Wien2k، GGA.

Abstract

First principles calculations were carried out to study the structural, electronic and thermoelectric properties of the half-Heusler TaIrSn compounds doped by transition element (Rh) in the form $\text{TaIr}_{(1-x)}\text{Rh}_x\text{Sn}$ with different concentrations $x = (0, 0.25, 0.50, 0.75, 1)$.

Structural and electronic properties are calculated by the augmented plane wave method (FP-LAPW) which is based on the density functional theory (DFT) implemented in the Wien2k code. The exchange and correlation potential was evaluated by the generalized gradient approximation (GGA). The structural properties, such as the lattice parameter a_0 , the bulk modulus B_0 and its derivative B' are in good agreement with the available experimental and theoretical results.

The obtained results for the bands structure and the densities of states (DOS) show that the compounds are semiconductors and have an indirect gap.

The semi-classical Boltzmann theory was used for the calculation of thermoelectric properties. The results obtained show that the Seebeck coefficient, the electrical conductivity and the merit factor strongly depend on doping and temperature. It is found that the compound $\text{TaIr}_{0.25}\text{Rh}_{0.75}\text{Sn}$ is a good candidate for thermoelectric conversion, especially at high temperature.

Key words:

Structural properties, electronic properties, thermoelectric properties, Half-Heusler, FP-LAPW, DFT, Wien2k, GGA.

Sommaire

Liste des figures.....	V
Liste des tableaux.....	VII
Introduction générale	1
Références.....	3

Chapitre I. Notions de base de la thermoélectricité

I.1. Introduction	4
I.2. L'équation de transport de Boltzmann	4
I.3. Équation différentielle pour $f(r, k, t)$	5
I.3.1. Changement de $f(r, k, t)$ en raison de collisions	8
I.4. Approximation du temps de relaxation	10
I.5. Transport électrique dans les métaux	11
I.6. Sources de diffusion électronique	13
I.6.1. Couplage électron-phonon.....	13
I.6.2. Diffusion des impuretés ionisées	14
I.7. Coefficients de transport.....	15
I.7.1. Coefficient de Seebeck	15
I.7.2. Conductivité thermique	15
I.7.3. Mobilité électronique.....	16
I.7.4. Effet Hall	16
I.7.5. Concentration d'électrons	17
I.8. Propriétés des porteurs de charge	17
I.8.1. Relation de dispersion	17
I.8.2. Masse effective	18
I.8.3. Les trous	21
I.8.4. Densité d'états	23
I.9. L'énergie de Fermi dans les métaux	23

I.10. L'énergie de Fermi dans les semi-conducteurs.....	25
I.11. Bandes d'énergie.....	26
I.11.1. Modèle multi-bandes.....	27
I.11.2. Modèle de masse effective.....	28
Références.....	30

Chapitre II. La méthode de calcul

II.1. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT).....	31
II.1.1. Introduction.....	31
II.1.2. Equation de Schrödinger d'un solide.....	31
II.1.3. Approximations de base.....	32
II.1.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer.....	32
II.1.3.2. Approximation de Hartree.....	33
II.1.3.3. Approximation de Hartree-Fock.....	34
II.1.4. Théorie de Fonctionnelle de Densité (DFT).....	35
II.1.4.1. Théorèmes d'Hohenberg-kohn.....	35
II.1.4.1.1. Premier théorème.....	35
II.1.4.1.2. Deuxième théorème.....	36
II.1.4.2. Equations de kohn-Sham.....	36
II.1.4.3. Résolution des équations de kohn-sham.....	38
II.1.4.4. Approximation de la densité locale (LDA).....	40
II.1.4.5. Approximation du gradient généralisé (GGA).....	41
II.2. LA METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES LINEARISEES (FP-LAPW).....	42
II.2.1. Méthode des Ondes planes Augmentées (APW).....	42
II.2.2. Principe de la méthode FP-LAPW.....	45
II.2.3. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l).....	46
II.2.4. Représentation de la densité de charge et du potentiel.....	46
II.2.4.1. La construction des étoiles.....	47
II.2.4.2. La construction des harmoniques du réseau.....	48

II.2.5. La construction des fonctions radiales	50
II.2.5.1. Les fonctions radiales non relativistes	51
II.2.5.2. Les fonctions radiales relativistes	52
II.2.5.3. Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}	54
II.2.6. Détermination des potentiels.....	56
II.2.6.1. La résolution de l'équation de poisson.....	56
II.2.6.2. Potentiel d'échange et de corrélation	58
Références.....	60

Chapitre III. Résultats et discussions

III.1. Introduction.....	62
III.1.1. Structure cristalline Des alliages full-Heusler	62
III.1.2. Structure cristalline Des alliages semi-Heusler	63
III.2. Détails de calcul.....	63
III.3. Test de convergence.....	64
III.4. Propriétés structurales.....	65
III.5. Propriétés électroniques	68
III.5.1. Structure de bandes d'énergie.....	68
III.5.2. Les densités d'états (DOS)	71
III.6. TaIrSn dopé par le Rhodium (Rh)	72
III.6.1. Le choix des paramètres NKpoint et RKmax	73
III.6.2. Propriétés structurales du $\text{TaIr}_{x-1}\text{Rh}_x\text{Sn}$	73
III.6.3. Propriétés électroniques du $\text{TaIr}_{x-1}\text{Rh}_x\text{Sn}$	74
III.6.3.1. Structure de bandes d'énergie.....	74
III.6.3.2. Les densités d'états (DOS)	75
III.7. Les propriétés thermoélectriques	76
III.7.1. Le coefficient de hall	76
III.7.2. Conductivité électronique	77
III.7.3. Le coefficient de Seebeck	77
III.7.4. Conductivité /taux.....	78
III.7.5. Le facteur de mérite ZT	79

Références.....	81
Conclusion générale	83

Liste des Figures

Figure I.1 : à l'instant $t = 0$, les particules de la position $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{k})dt$ atteignent la position \mathbf{r} à un moment ultérieur dt	5
Figure I.2 : représente en et hors diffusion	8
Figure I.3 : le vecteur d'onde et l'énergie pour l'absorption et l'émission	13
Figure I.4 : La relation de dispersion E en fonction de K	18
Figure I.5 : Relation de dispersion d'un groupe d'électrons avec seulement des interactions entre plus proche voisin.	19
Figure I.6 : représente la masse effective de l'électron léger et lourd, inférieur à zéro	20
Figure I.7 : la trajectoire des électrons et les trous en présence un champ électrique ..	21
Figure I.8 : La concentration en électrons n est donnée par l'aire sous la courbe de densité d'états jusqu'à l'énergie de Fermi E_F	23
Figure I.9 : La concentration en électrons n dans un semi-conducteur est donnée par l'aire sous la courbe de densité d'états et par l'énergie de Fermi E_F à la température ambiante.....	26
Figure I.10 : Diagrammes de niveaux d'énergie pour un métal, un semi-conducteur et un isolant	27
Figure I.11 : Structures de bandes d'un semi-conducteur comprenant la bande de conduction et les bandes de valence	27
Figure II.1.1 : Interdépendance des équations de Kohn-Sham	38
Figure II.1.2 : Schéma de cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn-Sham	39
Figure II.2.1 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle	43
Figure II.2.2 : Construction des étoiles	48
Figure II.2.3 : La construction des harmoniques du réseau	50
Figure II.2.4 : La résolution de l'équation de poisson par la méthode de la pseudo-charge	57
Figure II.2.5 : Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.....	59
Figure III.1 : Structure cristalline des alliages full-Heusler X_2YZ	62
Figure III.2 : Structure cristalline des alliages half-Heusler XYZ	63

Figure III.3 : la variation de l'énergie totale en fonction de NKpoint de TaIrSn	64
Figure III.4 : la variation de l'énergie totale en fonction de RKmax de TaIrSn	65
Figure III.5 : la variation de l'énergie totale en fonction de volume de TaIrSn	67
Figure III.6 : La variation de l'énergie totale en fonction de volume de TaRhSn	67
Figure III.7 : la structure de bandes de TaIrSn	69
Figure III.8 : la structure de bandes de TaRhSn	70
Figure III.9 : première zone de Brillouin de la maille cfc avec les points de haute symétrie.....	71
Figure III.10 : les densités d'états électroniques totales et partielles du composé TaIrSn	71
Figure III.11 : densité d'état totale des éléments Rh et Ir	72
Figure III.12 : La structure cristalline de TaIrSn dopés avec 50% de Rh	73
Figure III.13 : La variation de l'énergie totale en fonction de c/a	73
Figure III.14 : la structure de bandes des composé TaIr _{x-1} Rh _x Sn avec (x = 0.25, 0.50 et 0.75)	74
Figure III.15 : Les densités d'états totales des composés TaIr _{x-1} Rh _x Sn avec (x = 0, 0.25, 0.50 et 0.75)	75
Figure III.16 : variation du coefficient de hall du composé TaIr _{1-x} Rh _x Sn (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75) en fonction de la température	76
Figure III.17 : variation du Conductivité électronique du composé TaIr _{1-x} Rh _x Sn (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75) en fonction de la température	77
Figure III.18 : variation du coefficient de Seebeck du composé TaIr _{1-x} Rh _x Sn (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75) en fonction de la température	78
Figure III.19 : variation du Conductivité/taux du composé TaIr _{1-x} Rh _x Sn (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75) en fonction de la température	79
Figure III.20 : variation du coefficient ZT du composé TaIr _{1-x} Rh _x Sn (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75) en fonction de la température	79

Liste des Tableaux

Tableau III.1 : Paramètre constitutifs utilisées par la méthode FP-LAPW pour TaIrSn	65
Tableau III.2 : les propriétés structurales de TaIrSn et TaRhSn. Paramètre du réseau $a(\text{Å})$, le module de compression B(GPa) et la dérivée B'	68
Tableau III.3 : les gaps énergétiques des composés TaIr _{x-1} Rh _x Sn avec (x = 0.25, 0.50, 0.75 et 1)	75

Introduction générale

Introduction générale

Depuis la révolution industrielle, la consommation mondiale en électricité est en croissance exponentielle. En raison de l'impact de la production de cette énergie sur l'environnement et l'épuisement des ressources fossiles (pétrole, gaz, uranium, etc.). Ainsi que la politique énergétique de nombreux pays à travers le monde est orientée vers des énergies renouvelables et des énergies propres, parce que l'utilisation massive des énergies fossiles provoque Le réchauffement de la planète, Pollution atmosphérique et l'émission de CO₂. De plus, ils constituent une source d'énergie inépuisable. Ces sources sont diverses et variées telles que l'énergie solaire, l'éolien, l'hydroélectrique, la biomasse, etc. Malgré le développement de toutes ces technologies, il demeure qu'environ de la moitié de l'énergie globale produite par l'homme (centrales thermiques, nucléaires, industries, usines, voitures, etc.) est perdue sous forme de chaleur.

La thermoélectricité fait partie de ces nouvelles sources d'énergies renouvelables. L'effet thermoélectrique est un phénomène physique caractéristique de certains matériaux contribuant à la conversion de l'énergie [1]. Un matériau thermoélectrique permet de transformer directement de la chaleur en électricité (génération d'électricité) ou de déplacer des calories par l'application d'un courant électrique (application de réfrigération) [2-4].

La majorité des dispositifs thermoélectriques existants sont à base des matériaux capables de transformer un flux de chaleur directement en électricité ou inversement, mais chaque matériau présente des qualités optimales uniquement dans une gamme de température donnée. Les matériaux les plus efficaces sont à base de tellurure ; Pour des usages proches de la température ambiante (Bi₂Te₃ et Sb₂Te₃) [5], Aux températures intermédiaires (PbTe et SnTe) [6] ou bien à haute température comme les composés du système Ge-Si Ces matériaux fonctionnent sur une gamme de température de 800 K à 1300 K [7]. Ils sont principalement utilisés dans les générateurs thermoélectriques à radio-isotope.

Pour améliorer les performances thermoélectrique et diminuer l'interdépendance entre les propriétés électriques et de la conductivité thermique du réseau, deux stratégies de base sont largement utilisées. L'une consiste à améliorer le facteur de puissance électrique (PF) par l'adaptation la bande interdite électronique [8]. L'autre consiste à

réduire la conductivité thermique du réseau en introduisant des centres de diffusion de phonons à plusieurs dimensions, c'est-à-dire des défauts (substitution, interstitielle, lacune).

Dans ce travail, nous nous intéressons aux composés Heusler : TaIrSn et leur alliage. Ce composé possède une structure cristalline particulière dite structure Semi-Heusler. Cette catégorie de matériaux possède généralement un coefficient Seebeck élevé, une bonne conduction électronique et une conductivité thermique relativement basse. Cependant, peu de travail est rapporté sur leurs propriétés [9,10].

Ce travail de mémoire porte sur l'étude des propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques des alliages Heusler TaIr_{1-x}Rh_xSn. Pour présenter ce travail, ce manuscrit de mémoire se compose de trois chapitres.

Le chapitre I introduit les principales notions de la thermoélectricité et les exigences. Le chapitre II présente les fondements théoriques de l'outil de la simulation utilisé, à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous détaillerons le support théorique sur lequel est fondée cette théorie ainsi que les approximations utilisées pour décrire l'échange-corrélation. Le troisième chapitre fera l'objet des résultats obtenus avec leurs interprétations. Il comporte deux parties : la première est consacrée à l'étude des composés ternaires, notamment les composés de Heusler TaIrSn et TaRhSn. Dans la deuxième partie, l'intérêt a été porté à l'étude des alliages TaIr_{x-1}Rh_xSn.

Références

- [1] G.J. Snyder and E.S. Toberer, “*Complex thermoelectric materials*” Nat. Mater. 7 (2008) 105.
- [2] I. Vaskivskiy, J. Gospodaric, S. Brazovskii, D. Svetin, P. Sutar, E. Goreshnik, I.A. Mihailovic, T. Mertelj, and D. Mihailovic, “*Controlling the metal-to-insulator relaxation of the metastable hidden quantum state in 1T-TaS₂*” Sci. Adv. 1, e1500168 (2015).
- [3] W.G. Zeier, J. Schmitt, G. Hautier, U. Aydemir, Z.M. Gibbs, C. Felser, and G.J. Snyder, “*Engineering half-Heusler thermoelectric materials using Zintl chemistry*” Nat. Rev. Mater. 1 (2016) 16032.
- [4] C. Goupil, W. Seifert, K. Zabrocki, E. Müller, and G.J. Snyder, “*Thermodynamics of Thermoelectric Phenomena and Applications*” Entropy 13 (2011) 1481.
- [5] V. Rama, S. Edward, C. Thomas, O. Brooks, “*Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit*” Nature. 413 (2001) 597.
- [6] L. D. Hicks, T. C. Harman, X. Sun, M. S. Dresselhaus, “*Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit*” Phys. Rev. B. R10493 (1996) 53.
- [7] G. Joshi, H. Lee, Y. Lan, X. Wang, G. Zhu, D. Wang, R. W. Gould, D. C. Cuff, M. Y. Tang, M. S. Dresselhaus, G. Chen et Z. Ren. “*Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured p-type silicon germanium bulk alloys*”. Nano Letters, vol. 8 (2008) 4670-4674.
- [8] X. J. Tan, H. Z. Shao, J. He, G. Q. Liu, J. T. Xu, J. Jiang et H. C. Jiang, “*Band engineering and improved thermoelectric performance in M-doped SnTe (M = Mg, Mn, Cd, and Hg)*” Phys. Chem. Chem. Phys., 18 (2016), 7141.
- [9] K. Kaur, R. Kumar, “*Giant thermoelectric performance of novel TaIrSn Half Heusler compound*” Phys. Lett. A 381 (2017) 3760.
- [10] R. Gautier, X. Zhang, L. Hu, L. Yu, A. Zunger, “*Prediction and accelerated laboratory discovery of previously unknown 18-electron ABX compounds*” Nat.Chem.7 (2015) 308.

Chapitre I

Notions de base de la thermoélectricité

I.1. Introduction

L'effet thermoélectrique est un phénomène physique présent dans certains matériaux contribuant à la conversion de l'énergie. Lorsqu'un matériau thermoélectrique est exposé à une variation de température, les électrons qu'il renferme se déplacent de l'extrémité la plus chaude vers la plus froide : cela génère un courant électrique.

Pour décrire le transport d'électrons avec gradients de température, nous partons d'une distribution de Maxwell-Boltzmann hors équilibre. On utilise l'équation de transport de Boltzmann (ETB). Cette équation a été initialement établie pour décrire le comportement de gaz dilués. Cependant, il a été démontré qu'elle peut être appliquée à un grand nombre de types de particules, qui interagissent les unes avec les autres par des forces à courte portée. L'ETB est fondamentale car elle est valide même à l'échelle microscopique, quand l'équilibre thermodynamique dans l'espace et le temps ne peut pas être défini proprement. Les équations macroscopiques comme la loi de Fourier, la loi d'Ohm, la loi de Fick, et l'équation de conduction de la chaleur peuvent être dérivées de l'ETB dans la limite macroscopique.

I.2. L'équation de transport de Boltzmann

L'équation de transport de Boltzmann c'est une équation de transport semi-classique dans laquelle la trajectoire des particules est décrite de manière classique et leur interaction (collisions) de manière quantique [1]. Elle relie la diffusion, la dérive et les collisions dans un système de particules

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \dot{\mathbf{v}}\nabla_{\mathbf{v}}f + \dot{\mathbf{r}}\nabla_{\mathbf{r}}f = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll}} \quad (\text{I.1})$$

Les propriétés physiques de l'équation de transport de Boltzmann (BTE), qui traite les électrons comme des particules ayant une position particulière $\mathbf{r}(t)$ et une impulsion $\mathbf{p}(t)$ à l'instant t . Dans cette équation, les particules (électrons) sont décrites par une fonction de distribution $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$, c'est-à-dire l'évolution temporelle de la fonction de distribution de la position et de la quantité de mouvement de la particule. Puisqu'il

définit à la fois la position et la quantité de mouvement de la particule. Cependant, cela contredit le principe d'incertitude de Heisenberg $\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$.

Il est donc, en principe, impossible de déterminer à la fois la position et l'élan avec une précision arbitraire. Malgré ses limites pour la description précise des effets de la mécanique quantique. L'équation semi-classique de transport de Boltzmann est décrite 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 [2].

L'équation de transport de Boltzmann a été développée pour décrire la fonction de distribution en présence de forces externes et de processus de diffusion. La distribution est très importante pour le calcul des propriétés macroscopiques des matériaux.

I.3. Équation différentielle pour $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$

Pour décrire la fonction de distribution en présence de forces externes, nous développons l'équation de transport de Boltzmann. Notons $f(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ la concentration locale des électrons dans l'état \mathbf{k} au voisinage de \mathbf{r} . L'approche de Boltzmann commence par tenter de déterminer comment $f(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ change avec le temps. Il y a trois raisons possibles expliquent le changement de la distribution des électrons dans l'espace \mathbf{k} et l'espace \mathbf{r} :

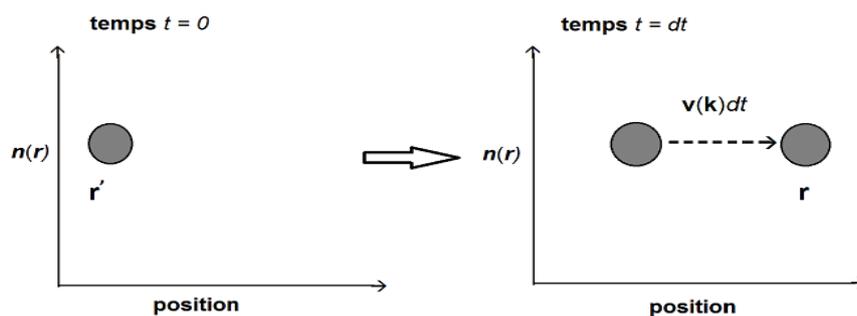


Figure I.1: à l'instant $t = 0$, les particules de la position $\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{k})dt$ atteignent la position \mathbf{r} à un moment ultérieur dt . Ce concept simple est important pour établir l'équation de transport de Boltzmann.

1. les porteurs vont sortir ou rentrer de tout élément de volume autour de \mathbf{r} à cause du mouvement des électrons.

2. En raison de l'influence des forces externes, les électrons vont changer leur moment (ou \mathbf{k} valeur) en fonction de $F_{ext} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt}$.

3. du fait des processus de diffusion, les électrons passeront d'un état \mathbf{k} à un autre.

Nous allons maintenant déterminer ces trois processus en évaluant la dérivée temporelle partielle de la fonction $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ due à chaque source. En supposant qu'il n'y ait pas de collision pendant l'intervalle de temps infinitésimal dt . De plus on considère que \mathbf{r} et \mathbf{k} évoluent selon les équations semi-classiques du mouvement :

$$\dot{\mathbf{r}} = \mathbf{v}(\mathbf{k}) \quad (\text{I.2})$$

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} \quad , \quad \frac{d\mathbf{p}}{dt} = \hbar \dot{\mathbf{k}} = -e \left(\mathbf{E} + \frac{1}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{H} \right) = \mathbf{F}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \quad (\text{I.3})$$

Ces équations semi-classiques décrivent la trajectoire d'un électron dans l'espace de la quantité de mouvement (\mathbf{r}, \mathbf{k}) .

Nous considérons explicitement l'évolution temporelle de \mathbf{r} et \mathbf{k} de t' à t (expansion linéaire en dt):

$$t' = t - dt \quad \rightarrow t \quad (\text{I.4})$$

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{k})dt \quad \rightarrow \mathbf{r} \quad (\text{I.5})$$

$$\mathbf{k}' = \mathbf{k} - \frac{\mathbf{F}}{\hbar}dt \quad \rightarrow \mathbf{k} \quad (\text{I.6})$$

Le nombre d'électrons qui occupent le volume de l'espace des phases $\Delta\mathbf{r}\Delta\mathbf{k}$ centré dans \mathbf{r} et \mathbf{k} à l'instant t est:

$$\frac{\Delta\mathbf{r}\Delta\mathbf{k}}{8\pi^3} f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) \quad (\text{I.7})$$

Nous excluons la dégénérescence des spins et de manière analogue, le nombre d'électrons occupant le volume de l'espace de phase $\Delta\mathbf{r}'\Delta\mathbf{k}'$ centré en \mathbf{r}' et \mathbf{k}' à l'instant t' est:

$$\frac{\Delta\mathbf{r}'\Delta\mathbf{k}'}{8\pi^3} f(\mathbf{r}', \mathbf{k}', t') = \frac{\Delta\mathbf{r}'\Delta\mathbf{k}'}{8\pi^3} f\left(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{k})dt, \mathbf{k} - \frac{\mathbf{F}}{\hbar}dt, t - dt\right) \quad (\text{I.8})$$

S'il n'y a pas de collision (pas de dispersion), la trajectoire d'électrons dans l'espace de phase est tels que tous les électrons se trouvent dans le volume de l'espace des phases

$\Delta\mathbf{r}'\Delta\mathbf{k}'$ centré en \mathbf{r}' et \mathbf{k}' au moment t' , sont également dans le volume de l'espace de phase $\Delta\mathbf{r}\Delta\mathbf{k}$ centré dans \mathbf{r} et \mathbf{k} au moment t , donc:

$$\frac{\Delta\mathbf{r}\Delta\mathbf{k}}{8\pi^3} f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) = \frac{\Delta\mathbf{r}'\Delta\mathbf{k}'}{8\pi^3} f\left(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{k})dt, \mathbf{k} - \frac{\mathbf{F}}{\hbar}dt, t - dt\right) \quad (\text{I.9})$$

Pour le théorème de Liouville:

$$\frac{\Delta\mathbf{r}\Delta\mathbf{k}}{8\pi^3} = \frac{\Delta\mathbf{r}'\Delta\mathbf{k}'}{8\pi^3} \quad (\text{I.10})$$

à l'absence de diffusion:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) - f\left(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{k})dt, \mathbf{k} - \frac{\mathbf{F}}{\hbar}dt, t - dt\right) = 0 \quad (\text{I.11})$$

Nous considérons l'expansion de $f\left(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{k})dt, \mathbf{k} - \frac{\mathbf{F}}{\hbar}dt, t - dt\right)$ en fonction de

$f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ On obtient:

$$f\left(\mathbf{r} - \mathbf{v}(\mathbf{k})dt, \mathbf{k} - \frac{\mathbf{F}}{\hbar}dt, t - dt\right) = f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t) - \frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}f \cdot \mathbf{v}(\mathbf{k})dt - \frac{\partial}{\partial\mathbf{k}}f \cdot \frac{\mathbf{F}}{\hbar}dt - \frac{\partial}{\partial t}f dt \quad (\text{I.12})$$

Donc à l'absence de diffusion on obtient:

$$\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}f \cdot \mathbf{v}(\mathbf{k}) + \frac{\partial}{\partial\mathbf{k}}f \cdot \frac{\mathbf{F}}{\hbar} + \frac{\partial}{\partial t}f = 0 \quad (\text{I.13})$$

- $\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}f \cdot \mathbf{v}(\mathbf{k})$ représente la diffusion à travers un élément de volume $d^3\mathbf{r}$ autour du point \mathbf{r} dans l'espace de phase dû à un gradient $\frac{\partial}{\partial\mathbf{r}}f$.
- $\frac{\partial}{\partial\mathbf{k}}f \cdot \frac{\mathbf{F}}{\hbar}$ représente la dérive à travers un élément de volume $d^3\mathbf{r}$ à propos du point \mathbf{k} dans l'espace de phase en raison d'un gradient $\frac{\partial}{\partial\mathbf{k}}f$ ($\hbar\dot{\mathbf{k}} = e(\mathbf{E} + \frac{1}{c}\mathbf{v} \times \mathbf{B})$ en présence de champs électriques et magnétiques) Où e devrait prendre une valeur négative pour un électron.
- $\frac{\partial}{\partial t}f$ représente le gradient de concentration.

Lorsque les collisions introduisent, due à la diffusion des électrons, l'équation précédente n'est plus nulle:

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} f \cdot \mathbf{v}(\mathbf{k}) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} f \cdot \frac{\mathbf{F}}{\hbar} + \frac{\partial}{\partial t} f = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{collision}} \quad (\text{I.14})$$

Où $(\partial f / \partial t)_c$ est le terme de collision et rend compte de la diffusion des électrons à partir d'un point \mathbf{k} (cela peut être dû à la diffusion sur réseau ou à une impureté ionisée). La force appliquée sur l'électron \mathbf{F} est la force de Lorentz classique. Les effets quantiques dans le mouvement des électrons ne sont exprimés que par la vitesse de groupe de l'électron \mathbf{v} qui dépend de l'énergie de la $n^{\text{ième}}$ bande (pour un matériau semi-conducteur intrinsèque) [3].

I.3.1. Changement de $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ en raison de collisions

Nous supposons que les collisions sont uniques, instantanées, indépendantes de la force motrice et très localisées dans l'espace et le temps, de sorte que ceux qui se produisent aux électrons dans \mathbf{r} au temps t sont totalement déterminés par les propriétés de système aux alentours de \mathbf{r} et proche du temps $t \rightarrow$ par souci de simplicité, on laisse tomber dépendance explicite de $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$ sur \mathbf{r} et t dans ce qui suit.

Nous considérons donc les collisions et prennent des particules de \mathbf{k} à \mathbf{k}' (diffusion non diffusée) ou de \mathbf{k}' à \mathbf{k} (en diffusion diffusée) [4]. Qui modifient simultanément le moment cristallin d'un volume $\Delta \mathbf{k}$ centré dans \mathbf{k} à un volume $\Delta \mathbf{k}'$ centré dans \mathbf{k}' . On distingue la diffusion événements qui augmentent l'occupation des états électroniques en \mathbf{k} et ceux qui la diminuent:

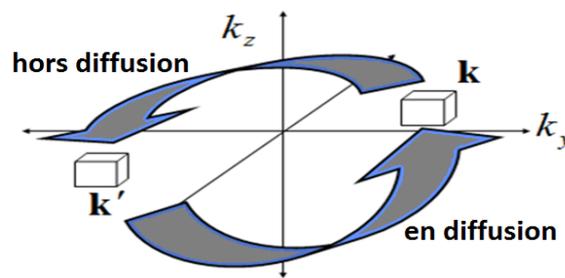


Figure I.2 : représente en et hors diffusion.

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}^{\text{EN}} > 0 \quad , \quad \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}}^{\text{HORS}} < 0 \quad (\text{I.15})$$

Nous n'avons pas besoin de spécifier quel est le mécanisme de diffusion; il sera décrit dans n'importe quel cas par une matrice de diffusion $W_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ pour un électron souffrant d'une diffusion à partir d'un état \mathbf{k} à \mathbf{k}' .

Hors diffusion: Les électrons dispersés à l'extérieur du volume $\Delta\mathbf{k}$ centré en \mathbf{k} iront ailleurs dans l'espace des phases, dans les volumes $\Delta\mathbf{k}'$ centrés sur tout le \mathbf{k}' possible, à condition que les états soient disponibles (pas déjà occupés, car le principe de Pauli doit être satisfait). Par conséquent, la contribution de tels événements de diffusion à la variation de $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll}^{HORS} = -f(\mathbf{k}) \int \frac{\Delta\mathbf{k}'}{8\pi^3} W_{k\mathbf{k}'}(1 - f(\mathbf{k}')) \quad (\text{I.16})$$

Où nous avons également introduit un facteur de pondération $f(\mathbf{k})$ qui est l'occupation des états du volume $\Delta\mathbf{k}$ centré sur \mathbf{k} et du signe $-$ puisqu'il s'agit d'une réduction de l'occupation. Où le dernier terme entre parenthèses représente le principe des exclusions de Pauli (dégénérescence de l'état final après la dispersion).

En diffusion: Les électrons qui sont dispersés dans le volume $\Delta\mathbf{k}$ centré en \mathbf{k} viennent d'ailleurs dans l'espace des phases, des volumes $\Delta\mathbf{k}'$ centrés sur tout le \mathbf{k}' possible, à condition que ces états soient remplis. Par conséquent, la contribution de tels événements de diffusion à la variation de $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll}^{EN} = (1 - f(\mathbf{k})) \int \frac{\Delta\mathbf{k}'}{8\pi^3} W_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} f(\mathbf{k}') \quad (\text{I.17})$$

Où nous avons également introduit un facteur de $(1 - f(\mathbf{k}))$ qui est la disponibilité des états du volume $\Delta\mathbf{k}$ centrés en \mathbf{k} (ils ne devraient pas être déjà occupés, car le principe de Pauli doit être respecté).

On garde à l'esprit que ces événements de diffusion sont supposés être LOCALISÉS (ne dépendent que de \mathbf{r} et t , pas de \mathbf{r}' et t'). Le solde total des événements de diffusion donne la somme des équations (I.16) et (I.17):

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} = - \int \frac{\Delta\mathbf{k}'}{8\pi^3} \{W_{k\mathbf{k}'} f(\mathbf{k}) [1 - f(\mathbf{k}')] - W_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} f(\mathbf{k}') [1 - f(\mathbf{k})]\} \quad (\text{I.18})$$

$W_{k\mathbf{k}'}$: taux de diffusion de l'état occupé \mathbf{k} à l'état non occupé \mathbf{k}'

$W_{\mathbf{k}'\mathbf{k}}$: taux de diffusion de l'état non occupé \mathbf{k}' à l'état occupé \mathbf{k}

On remplace (I.18) dans (I.14) on obtient l'équation de Boltzmann avec collision

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} f \cdot \mathbf{v}(\mathbf{k}) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} f \cdot \frac{\mathbf{F}}{\hbar} + \frac{\partial}{\partial t} f = - \int \frac{\Delta\mathbf{k}'}{8\pi^3} \{W_{k\mathbf{k}'} f(\mathbf{k}) [1 - f(\mathbf{k}')] - W_{\mathbf{k}'\mathbf{k}} f(\mathbf{k}') [1 - f(\mathbf{k})]\} \quad (\text{I.19})$$

Si nous spécifions les forces et le terme de collision, nous rencontrons un problème de valeur initiale pour déterminer $f(\mathbf{r}, \mathbf{k}, t)$. Cela pourrait en général être très compliqué, puisque la connaissance explicite du terme de collision est difficile. Pour remplacer le terme de droite avec quelque chose de beaucoup plus simple on utilise l'approximation du temps de relaxation [3].

I.4. Approximation du temps de relaxation

Nous supposons que les électrons avant les collisions, autour de \mathbf{k} , ont la distribution $f(\mathbf{k})$ et que les événements de diffusion EN dépendent uniquement de la fonction de répartition de l'équilibre local $f_0(\mathbf{k})$ qui représente la distribution de Fermi-Dirac :

$$f_0(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} \quad (\text{I.20})$$

Nous pouvons simplifier les termes de collisions EN et HORS de la manière suivante:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll}^{\text{HORS}} = -\frac{f(\mathbf{k})}{\tau(\mathbf{k})} \quad (\text{I.21})$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll}^{\text{EN}} = \frac{f_0(\mathbf{k})}{\tau(\mathbf{k})} \quad (\text{I.22})$$

Où $\tau(\mathbf{k})$ est un peu de temps de relaxation. Le résultat final:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{coll} \approx -\frac{f(\mathbf{k}) - f_0(\mathbf{k})}{\tau(\mathbf{k})} \quad (\text{Approximation du temps de relaxation}) \quad (\text{I.23})$$

Où $f(\mathbf{k})$ et $f_0(\mathbf{k})$ sont, respectivement, la fonction de distribution hors équilibre et d'équilibre.

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

$$\frac{\partial}{\partial t} f + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} f \cdot \mathbf{v}(\mathbf{k}) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} f \cdot \frac{\mathbf{F}}{\hbar} = -\frac{\delta f}{\tau(\mathbf{k})} \quad (\text{I.24})$$

Le terme de collision du côté droit a été approximé par un temps de diffusion [3].

Suggère que les collisions ont la tendance à rétablir l'équilibre, en équilibrant l'effet des termes de dérive.

Maintenant, nous étudions la solution de l'état stationnaire quand il n'y a pas de dépendance. D'après les équations (I.14), (I.23) en écrivons l'équation de Boltzmann, sous la forme :

$$\frac{e}{\hbar}(E + v \times B) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = \left(\frac{\partial f(\mathbf{k})}{\partial t} \right)_{coll} = -\frac{f(\mathbf{k}) - f_0(\mathbf{k})}{\tau} \quad (\text{I.25})$$

$$\frac{e}{\hbar} E \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} f(\mathbf{k}) = -\frac{f(\mathbf{k}) - f_0(\mathbf{k})}{\tau(\mathbf{k})} \quad (\text{I.26})$$

$$f(\mathbf{k}) = f_0(\mathbf{k}) + \frac{e}{\hbar} \tau(\mathbf{k}) E \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} f(\mathbf{k}) \quad (\text{I.27})$$

Et parce que nous nous intéressons à l'équation linéaire on trouve:

$$f(\mathbf{k}) = f_0(\mathbf{k}) + \frac{e}{\hbar} \tau(\mathbf{k}) E \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} f_0(\mathbf{k}) \quad (\text{I.28}) \quad , \quad f(\mathbf{k}) \cong f_0(\mathbf{k}) + \frac{e}{\hbar} \tau(\mathbf{k}) E \quad (\text{I.29})$$

I.5. Transport électrique dans les métaux

La description quantique de la densité de courant d'un solide est donnée par :

$$j_n = \frac{1}{(2\pi)^3} \int v(k) f(k) dk \quad (\text{I.30})$$

Nous étudions uniquement les relations linéaires entre E et j

$$j = \frac{e}{(2\pi)^3} \int v(k) f(k) dk \quad (\text{I.31})$$

La relation (I.28) par rapport à x est : $f(k) = f_0(k) + \frac{e\tau(k)}{\hbar} E \frac{\partial f_0}{\partial k_x}$ (I.32)

En remplaçant $f(k)$ on obtient :

$$j = \frac{e}{(2\pi)^3} \int v(k) \left[f_0(k) + \frac{e\tau(k)}{\hbar} E \frac{\partial f_0}{\partial k_x} \right] dk \quad (\text{I.33})$$

Pour les cristaux cubiques, $j_y = j_z = 0$

C'est une intégrale sur la BZ et $f_0(k)$ a une symétrie d'inversion autour de $k = 0$, l'intégrale sur $v_x f_0$ s'annule et depuis

$$\frac{\partial f_0}{\partial k_x} = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \hbar v_x \quad (\text{I.34})$$

$$j_x = -\frac{e^2}{(2\pi)^3} E_x \int dk v_x^2 \tau(k) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \quad (\text{I.35})$$

Donnant $\sigma = \frac{j_x}{E_x} = -\frac{e^2}{(2\pi)^3} \int dk v_x^2 \tau(k) \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}$ (I.36)

Si la région sur laquelle la fonction de Fermi f_0 change rapidement et présente une symétrie d'inversion autour de E_F , $f_0(E_F) = 1/2$

$$\frac{\partial f_0}{\partial E} = -\delta(E - E_F) \quad (\text{I.37})$$

En utilisant cette approximation avec

$$dk = dS_E dk = dS_E \frac{dE}{|\nabla_k E|} = dS_E \frac{dE}{\hbar v(k)} \quad (\text{I.38})$$

On obtient :

$$\sigma \cong \frac{e^2}{(2\pi)^3 \hbar} \int dS_E dE \frac{v_x^2(k)}{v(k)} \tau(k) \delta(E - E_F) \quad (\text{I.39})$$

$$\sigma \cong \frac{e^2}{(2\pi)^3 \hbar} \int_{E=E_F} \frac{v_x^2(k)}{v(k)} \tau(k) dS_E \quad (\text{I.40})$$

v et τ dépendent de k sur la surface de Fermi (seuls les électrons proches de E_F contribuent au courant)

Pour le cas simple d'une surface de Fermi sphérique avec une masse effective m^*

$$v(E_F) = \frac{\hbar k}{m^*} \quad (\text{I.41})$$

$$\int_{E_F} dS_E = 2(4\pi k_F^2) \quad (\text{I.42})$$

$$n = \frac{2 \left(\frac{4}{3}\right) \pi k_F^3}{(2\pi)^3} \quad (\text{I.43})$$

$$\sigma \cong \frac{e^2 \tau(E_F)}{m^*} n \quad (\text{I.44})$$

$$\mu = \frac{e\tau}{m} \quad (\text{I.45})$$

$$\mu \cong \frac{e \tau(E_F)}{m^*} \quad (\text{I.46})$$

Remarque

La dépendance à la température dans les semi-conducteurs est plus compliquée car n dépend fortement de la température mais dans un métal c'est une constante.

I.6. Sources de diffusion électronique

Les paramètres influençant la mobilité des charges sont la température et le nombre volumique d'impuretés. On distingue deux sources de diffusion électronique.

- Couplage électron-phonon.
- Impuretés ionisées.

I.6.1. Couplage électron-phonon

Le couplage électron-phonon caractérise les interactions qui se produisent, dans un solide, entre le mouvement des électrons et les vibrations des molécules ou de sa structure entière. Ces interactions influent sur les propriétés optiques, magnétiques et électroniques de solide. Le couplage électron-phonon joue un rôle important dans le transport électronique, notamment comme source de diffusion des électrons dans les métaux.

L'interaction électron-phonon est classée selon le mode (acoustique ou optique), la polarisation (transversale ou longitudinale) et le mécanisme (potentiel de déformation, polaire, piézoélectrique).

Au cours des processus de diffusion entre électrons et phonons, le vecteur d'onde et l'énergie sont conservés à l'ordre le plus bas dans la théorie des perturbations. Ceci est illustré schématiquement dans les figures ci-dessous.

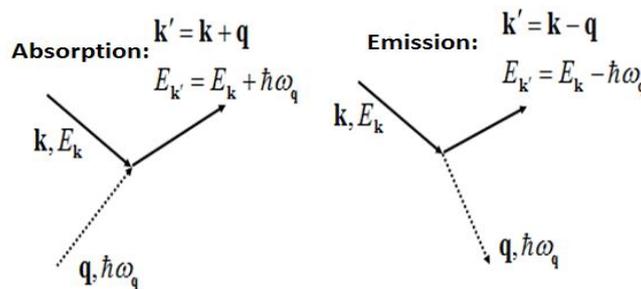


Figure I.3: le vecteur d'onde et l'énergie pour l'absorption et l'émission.

Pour l'émission, $E_{k'} \geq \hbar\omega_{\mathbf{q}}$ doit tenir, sinon il est interdit par la conservation de l'énergie. Il existe donc un seuil d'émission en énergie

$$\text{Émission : } n'_{\mathbf{q}} = n_{\mathbf{q}} + 1$$

$$\text{Absorption: } n'_{\mathbf{q}} = n_{\mathbf{q}} - 1$$

I.6.2. Diffusion des impuretés ionisées

La diffusion des impuretés ionisées doit être prise en compte pour le transport d'électrons à travers les régions fortement dopées. Contrairement à la diffusion de phonons, la diffusion d'impuretés ionisées est un processus élastique, c'est-à-dire qu'elle ne modifie pas l'énergie.

Supposons qu'il existe des donneurs ou accepteurs ionisés, impuretés de substitution, états de surface chargés, etc. Le potentiel dû à une seule impureté ionisée avec une charge Ze est:

$$V_i^0(\mathbf{r}) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon r} \quad (\text{I.47})$$

Pour le taux de diffusion dû aux impuretés, nous avons besoin à la règle de Fermi de l'élément de matrice entre les états de Bloch initial et final

$$\langle n', \mathbf{k}' | V_i(\mathbf{r}) | n, \mathbf{k} \rangle = V^{-1} \int d\mathbf{r} u_{n',k'}^* e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} V_i(\mathbf{r}) u_{n,k} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{I.48})$$

La périodicité de réseau, développez dans l'espace réciproque

$$= \sum_{\mathbf{G}} V^{-1} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} V_i(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} U_{nn'kk'}(\mathbf{G}) \quad (\text{I.49})$$

$$= \sum_{\mathbf{G}} V^{-1} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} V_i(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}} \int_{\Omega} d\mathbf{r}' u_{n',k'}^*(\mathbf{r}') u_{n,k}(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}'} \quad (\text{I.50})$$

Pour la diffusion d'impuretés, l'élément de matrice a une dépendance de type $1/q$, ce qui signifie généralement que les termes $\mathbf{G} \neq 0$ sont petits

$$V^{-1} \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r}} V_i(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} \int_{\Omega} d\mathbf{r}' u_{n',k'}^*(\mathbf{r}') u_{n,k}(\mathbf{r}') = V_i(\mathbf{q}) I_{kk'}^{nn'} \quad (\text{I.51})$$

L'argument habituel est que, puisque les u sont normalisés dans une cellule unitaire (c'est-à-dire égale à 1), l'intégrale de recouvrement de Bloch I est approximativement égale à 1 pour $n' = n$ [inter bands (vallée)]. Par conséquent, pour la diffusion des impuretés, l'élément de matrice pour la diffusion est environ.

$$|\langle \mathbf{k}' | V_i(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle|^2 = |V_i(\mathbf{q})|^2 \cong \frac{Z^2 e^4}{\Omega^2 (q^2 + \lambda^2) \epsilon_s^2 c} \quad (\text{I.52})$$

Où Ω est le volume et le vecteur d'onde dispersé est: $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$

Si nous supposons qu'il y a des impuretés N_i dans le cristal et que la diffusion est complètement non corrélée entre les impuretés:

$$V_i^{kk'} \cong \frac{N_i Z^2 e^4}{\Omega^2 (q^2 + \lambda^2) \epsilon_{sc}^2} \quad (\text{I.53})$$

Où n_i est la densité d'impuretés (par unité de volume).

Le taux de diffusion total de \mathbf{k} à \mathbf{k}' est tiré de la règle d'or de Fermi en tant que

$$\Gamma_{kk'}^i = \frac{2\pi n_i Z^2 e^4}{\Omega \hbar (q^2 + \lambda^2) \epsilon_{sc}^2} \delta(E_{k'} - E_k) \quad (\text{I.54})$$

Si θ est l'angle entre \mathbf{k} et \mathbf{k}' , alors:

$$q = |\mathbf{k} - \mathbf{k}'| = k^2 + k'^2 - 2kk' \cos\theta = 2k^2(1 - \cos\theta) \quad (\text{I.55})$$

I.7. Coefficients de transport

Ces coefficients seront utilisés pour étudier le transport des électrons et des trous dans les matériaux de semi-conducteurs.

I.7.1. Coefficient de Seebeck

Un gradient de température peut également entraîner un courant électrique. La proportionnalité entre le gradient thermique et le champ électrique en circuit ouvert est le coefficient de Seebeck S :

$$S = -\frac{\nabla V}{\nabla T} \quad (\text{I.56})$$

Ici $\nabla V = -E$ est le gradient de potentiel électrique dans la même direction que le gradient thermique [5].

I.7.2. Conductivité thermique

On définit la conductivité thermique des matériaux comme étant le rapport entre la densité de flux de chaleur et le gradient de température selon la loi de Fourier, c'est-à-dire :

$$\mathbf{j}^q = -\mathbf{k} \nabla T \quad (\text{I.57})$$

\mathbf{k} c'est la constante de proportionnalité est appelée conductivité thermique. Elle est positive puisque le courant thermique se propage dans la direction opposée au gradient de température [6].

I.7.3. Mobilité électronique

La mobilité électronique est définie par l'équation :

$$v_d = \mu \cdot E \quad , \quad \mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (\text{I.58})$$

où E est la grandeur du champ électrique appliqué à un matériau, v_d est l'amplitude de la vitesse de dérive des électrons provoquée par le champ électrique, et μ est la mobilité des électrons.

I.7.4. Effet Hall

L'effet Hall se produit lorsqu'un champ magnétique B est appliqué perpendiculairement à une densité de courant J dans un échantillon. Une tension de Hall est développée dans la direction perpendiculaire à la densité de courant J et au champ magnétique B . Nous supposons que l'échantillon placé le long de l'axe x , soumis à un champ électrique E_x , transporte un courant électrique de densité j_x , Et que B est parallèle à la direction z , la tension de Hall sera ensuite développée dans la direction y

La présence de champs électriques et magnétiques signifie que la force exercée sur un électron est maintenant égale à $F = -e(E + V \times B)$.

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{e}{m_e} E - \frac{e}{m_e} V \times B - \frac{V}{\tau} \quad (\text{I.59})$$

En régime stabilisé, le côté gauche disparaît et les deux composantes de l'équation sont lues.

$$v_x = -\frac{e\tau}{m_e} E_x - \omega_c \tau v_y \quad (\text{I.60})$$

$$\text{Et} \quad v_y = -\frac{e\tau}{m_e} E_y + \omega_c \tau v_x \quad (\text{I.61})$$

$$\text{Où nous avons écrit } \omega_c = \frac{eB}{m_e} \quad (\text{I.62})$$

ω_c : La fréquence angulaire du cyclotron classique

Si nous imposons la condition $v_y = 0$ (pas de courant dans la direction y), nous avons

$$\frac{E_y}{E_x} = -\omega_c \tau \quad (\text{I.63})$$

L'écriture $J_x = -env_x$, Les équations (I.60) et (I.63) peuvent être combinées pour donner

$$R_H \equiv \frac{E_y}{J_x B} = -\frac{1}{ne} \quad (\text{I.64})$$

R_H Est connu comme le coefficient de Hall.

I.7.5. Concentration d'électrons

La concentration d'électrons n en déséquilibre thermique est exprimée en

$$n = \int_0^{\infty} g(E)f(E)dE \quad (\text{I.65})$$

Où $f(E)$ est la probabilité d'occupation dépendant de la température en déséquilibre thermique. Elle devient la distribution de Fermi-Dirac $f_0(E)$ en équilibre thermique, qui devient unité au zéro absolu lorsque E est inférieur à E_F et égal à E lorsque E est supérieur à E_F (figure I.8). La concentration d'électrons n en équilibre thermique est

$$n = \int_0^{\infty} g(E)f_0(E)dE \quad (\text{I.66})$$

En utilisant les équations (I.20) et (I.89), la concentration d'électrons n à l'équilibre thermique est :

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_d^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{E^{1/2}}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} \quad (\text{I.67})$$

I.8. Propriétés des porteurs de charge

I.8.1. Relation de dispersion

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

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (\text{I.68})$$

Ceci est connu comme la longueur d'onde de Broglie. Utiliser la définition du vecteur d'onde $k = 2\pi/\lambda$, on a

$$k = \frac{p}{\hbar} \quad (\text{I.69})$$

Connaissant la quantité de mouvement $p = mv$, on obtient les états d'énergie possibles d'un électron libre. La relation de dispersion entre l'énergie et le vecteur d'onde s'écrit

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (\text{I.70})$$

m : La masse de l'électron.

\hbar : Constante de Planck réduite.

La figure suivante représente La relation de dispersion

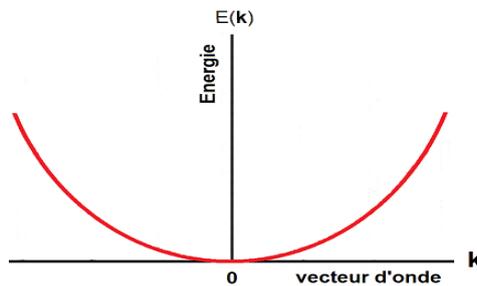


Figure I.4 : La relation de dispersion E en fonction de K .

La relation de dispersion est une parabole croissante et monotone possédant une symétrie sphérique, ce qui facilite le calcul de la densité d'états électronique.

I.8.2. Masse effective

En réalité, un électron dans un cristal subit à des forces complexes émanant d'atomes ionisés. Nous imaginons que les atomes de la chaîne linéaire forment le potentiel périodique électrique. Si la masse d'électrons libres m est remplacée par la masse effective m^* , La masse effective est une grandeur qui caractérise le comportement dynamique de l'électron sous l'effet d'actions extérieures donc nous pouvons traiter le mouvement des électrons dans la bande de conduction comme des électrons libres. Cependant, une valeur définie exacte du vecteur d'onde k implique une incertitude totale sur la position de l'électron dans l'espace réel. Mathématiquement, la localisation peut être décrite en exprimant l'état de l'électron sous forme de paquet d'onde, c'est-à-dire une vitesse de groupe. La vitesse de groupe des électrons de la figure I.5 est la pente de la relation de dispersion.

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k} \quad (\text{I.71})$$

Puisque la longueur d'onde est le double de la constante de réseau a , les limites de la zone dans l'espace k sont $k = \pm\pi/a$. La fréquence ω associée à un vecteur d'onde de l'énergie E est :

$$E = \omega\hbar \quad \text{et} \quad k = \frac{p}{\hbar} \quad (\text{I.72})$$

Où les deux équations sont connues sous la relation de Planck-Einstein.

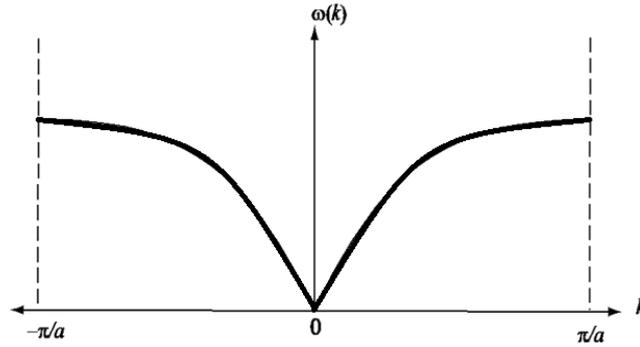


Figure I.5 : Relation de dispersion d'un groupe d'électrons avec seulement des interactions entre plus proche voisin. Nous remarquons que ω est linéaire pour k petit, et que $\partial\omega/\partial k$ disparaît aux limites de la zone de Brillouin [7].

La courbe de dispersion devient en fait plate (autrement dit, la vitesse de groupe s'annule) lorsque k atteint $\pm\pi/a$.

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k} \quad (\text{I.73})$$

La dérivée de l'équation (I.73) en fonction du temps est

$$\frac{\partial v_g}{\partial t} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial k \partial t} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \frac{\partial k}{\partial t} \quad (\text{I.74})$$

De l'équation (I.72), on a $mv_g = \hbar k$ et $m \frac{\partial v_g}{\partial t} = \hbar \frac{\partial k}{\partial t}$. La force agissant sur le groupe d'électrons est alors

$$F = m \frac{\partial v_g}{\partial t} = \hbar \frac{\partial k}{\partial t} \quad (\text{I.75})$$

La combinaison des équations (I.74) et (I.75) donne

$$F = \frac{\hbar^2}{\partial^2 E / \partial k^2} \frac{\partial v_g}{\partial t} \quad (\text{I.76})$$

Cela indique qu'il existe une masse effective m^* , qui remplacera la masse électronique m [7].

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \quad (\text{I.77})$$

- la masse effective m_n^* pour la bande n :

$$\frac{1}{m_n^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E_n}{dk^2} \quad (\text{I.78})$$

- élément du tenseur masse effective : $\frac{1}{m_\alpha^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n}{\partial k_\alpha \partial k_n}$ (I.79)

- masse effective dynamique est définie par : $\frac{1}{m_{ij}^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}$ (I.80)

La masse effective m^* est le second ordre de dérivée d'énergie par rapport au vecteur d'onde, qui est proportionnelle à la courbure de la relation de dispersion dans un espace tridimensionnel et proportionnelle à l'inverse de la courbure de la structure de bande [8]. La masse effective est un tenseur symétrique et peut être obtenue expérimentalement ou numériquement [7].

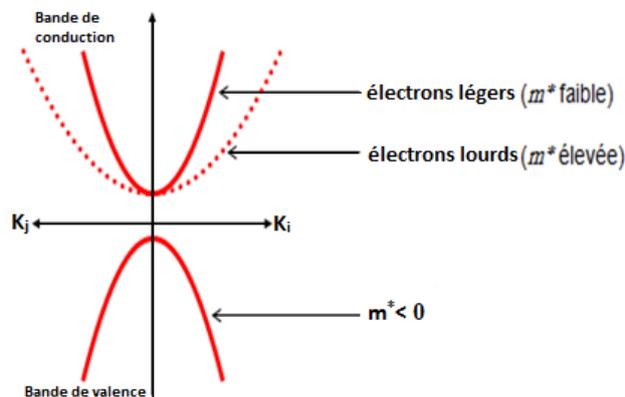


Figure I.6: la masse effective de l'électron léger, lourd et inférieur à zéro.

Nous remarquons que lorsque la bande devient plus plate, la masse effective devient plus grande.

$m^* > 0$ Prés d'un minimum de bande.

$m^* < 0$ Prés d'un maximum de bande.

I.8.3. Les Trous

Les propriétés des états vacants dans une bande presque pleine sont très importantes dans la physique des semi-conducteurs et en physique électronique. Les états vacants dans une bande presque pleine sont appelés trous. Lorsqu'on applique un champ magnétique ou un champ électrique, un trou réagit comme s'il était porteur d'une charge $+e$.

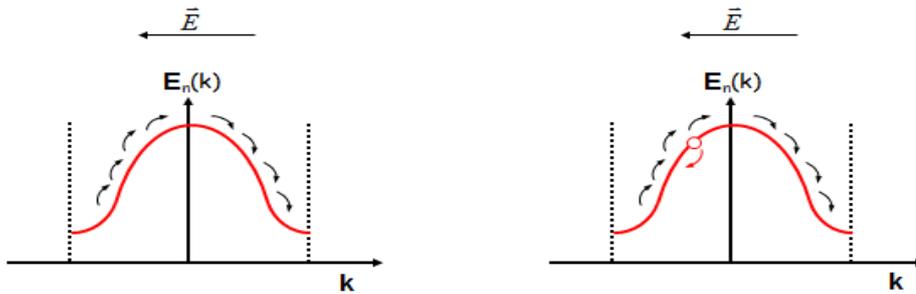


Figure I.7 : la trajectoire des électrons et les trous en présence un champ électrique.

Bande pleine d'électrons

Tous les électrons se déplacent
Dans l'espace des k de gauche à
Droite.

Avec un état vide

La lacune d'électron se déplace
Dans l'espace des k de droite à
Gauche.

a. Vecteur d'onde du trou

L'impulsion des trous est opposée à celle des électrons. D'où $\mathbf{k}_t = -\mathbf{k}_e$ (I.81)

b. Charge du trou

On sait que : $\hbar \frac{\partial \mathbf{k}}{\partial t} = \mathbf{F}_{ext}$, pour l'électron : $\hbar \frac{\partial \mathbf{k}_e}{\partial t} = q_e \mathbf{E} = (-e) \mathbf{E}$

Pour le trou : $\hbar \frac{\partial \mathbf{k}_t}{\partial t} = q_t \mathbf{E}$

Et $\mathbf{k}_t = -\mathbf{k}_e$ (I.82)

Donc : $q_t = +e$

c. L'énergie des trous

Enlèvement d'un électron d'énergie $E_e(k_e)$

L'énergie du système : $-E_e(k_e) > 0$

Cette énergie correspond à l'énergie d'un trou avec k_e , ou

$$E_t(k_e) = -E_e(k_e)$$

Mais $E_t(k_e) = E_t(-k_t) = E_t(k_t)$

Donc $E_t = -E_e$ (I.83)

d. Masse effective des trous

On sait que la masse effective est proportionnelle à la courbure de la relation de dispersion.

Donc lorsque la masse effective de l'électron est négative (courbure vers le bas), celle du trou est positive

$$m_t^* = -m_e^* \quad (\text{I.84})$$

e. Vitesse du trou

L'impulsion des particules s'écrit : Pour l'électron : $\hbar \mathbf{k}_e = m_e^* \cdot \mathbf{v}_e$

$$\text{Pour le trou : } \hbar \mathbf{k}_t = m_t^* \cdot \mathbf{v}_t$$

On a $\mathbf{k}_t = -\mathbf{k}_e$ et $m_t = -m_e$

Donc $\mathbf{v}_t = \mathbf{v}_e$, avec $\mathbf{v}_e = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_e}{\partial k}$

Alors la vitesse de groupe pour l'électron : $\mathbf{v}_g^e = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_e(k_e)}{\partial k_e}$ (I.85)

Et pour le trou : $\mathbf{v}_g^t = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_t(k_t)}{\partial k_t} = \mathbf{v}_g^e$ (I.86)

f. Densité de courant

On sait que $q_e = -e$, $q_t = +e$

Donc la Densité de courant pour l'électron : $J = -\sum_{k_e \text{ occupé}} -e v_g$ (I.87)

pour le trou : $J = -\sum_{k_t \text{ occupé}} +e v_g$ (I.88)

I.8.4. La densité d'états

Il sera utile de disposer d'une fonction décrivant le nombre d'états d'électrons dans un intervalle d'énergie donnée. Nous allons commencer Par substituer une valeur générale de k au lieu de k_F . Cela résulte $n(k)$, le nombre d'états par unité de volume d'espace r avec des vecteurs d'onde inférieurs à $|k|$ Pour les électrons libres, avec l'énergie $E = \hbar^2 k^2 / 2m_e$, on peut alors définir une densité d'états, $g(E)$ où $g(E)dE$ est le nombre d'électrons par unité de volume d'espace r avec des énergies comprises entre E et $E + dE$. la densité d'états en fonction de m^* est:

$$g = \frac{dn}{dE} = \frac{dn}{dk} \frac{dk}{dE} = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} (E)^{1/2} \quad (\text{I.89})$$

I.9. L'énergie de Fermi dans les métaux

La distribution de Fermi-Dirac implique qu'au zéro absolu (dans l'état fondamental d'un système) les plus larges Fermions (électrons, trous, etc.) soient remplis dans la densité d'états, dont l'énergie est souvent appelée énergie de Fermi, mais ici nous la redéfinissons spécifiquement comme l'énergie de Fermi au zéro absolu. Ainsi, l'énergie de Fermi dépend de la température. On l'appelle parfois le niveau de Fermi ou le potentiel chimique. En général, le potentiel chimique (en fonction de la température) n'est pas égal à l'énergie de Fermi au zéro absolu.

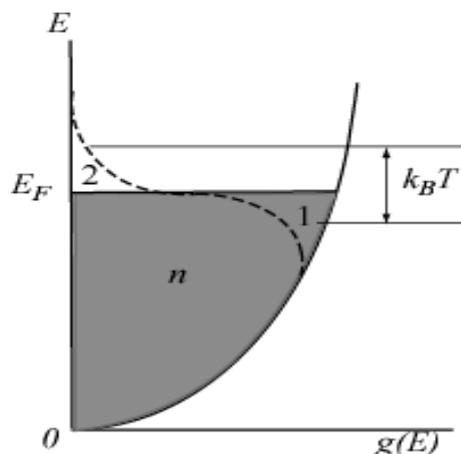


Figure 1.8 : La concentration en électrons n est donnée par l'aire sous la courbe de densité d'états jusqu'à l'énergie de Fermi E_F . La courbe en pointillé représente la densité des orbitales remplies à une température finie. Les électrons sont excités thermiquement de la région 1 à la région 2 [7].

N est le plus grand nombre d'états, peut être défini lorsqu'une sphère de rayon de Fermi k_F est divisée par le plus petit volume $(2\pi/L)^3$ dans l'espace k .

$$N = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \pi k_F^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} \quad (\text{I.90})$$

Où le facteur 2 représente le principe d'exclusion de Pauli. Le volume du cristal étant défini par $V = L^3$, le vecteur d'onde de Fermi est :

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V}\right)^{\frac{1}{3}} = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.91})$$

Où N/V est la densité électronique (ou concentration d'électrons) n à la surface de Fermi, qui peut être obtenue à partir des points du réseau, de la constante du réseau et de la masse de l'atome. Les vecteurs d'onde de Fermi forment la surface de Fermi, qui sépare les niveaux occupés des niveaux inoccupés. La surface de Fermi est l'une des constructions fondamentales de la théorie moderne des métaux; en général, il n'est pas sphérique. L'énergie de Fermi est :

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} \quad (\text{I.92})$$

Où la concentration d'électrons n est :

$$n = \frac{2(2m)^{1/2} m}{3\pi^2 \hbar^3} E_F^{\frac{3}{2}} \quad (\text{I.93})$$

Ceci peut également être obtenu en intégrant l'équation (I.67) de zéro à E_F avec $f_0 \approx 1$ pour $(E - E_F)/k_B T \ll 0$ dans la plupart des métaux. La vitesse de Fermi à la surface de Fermi est :

$$V_F = \frac{\hbar k_F}{m} = \frac{\hbar}{m} (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{I.94})$$

Pour les métaux, la vitesse de Fermi est de l'ordre de 10^8 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 $1/2 m v^2 = 3/2 k_B T$). La vitesse de Fermi n'est qu'une approximation de la vitesse moyenne des électrons; cette approximation

fonctionne mieux dans les métaux et dans les semi-conducteurs fortement dopés. Le libre parcours moyen des électrons Λ être approché par [7] :

$$\Lambda \approx V_F \tau \quad (\text{I.95})$$

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

La longueur d'onde λ des électrons peut être estimée par l'expression de de Broglie.

$$\lambda = \frac{h}{p} \approx \frac{2\pi\hbar}{mv_F} \quad (\text{I.96})$$

I.10. L'énergie de Fermi dans les semi-conducteurs

Dans les semi-conducteurs, nous avons généralement $(E - E_F)/K_B T \gg 1$, et alors $\exp((E - E_F)/K_B T)$ devient beaucoup plus grand que 1. Par conséquent, éliminer celui que nous avons

$$f_0(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1} = \exp\left(-\frac{E-E_F}{k_B T}\right) \quad (\text{I.97})$$

La concentration d'électrons n en équilibre de l'équation (I.67) est

$$n = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_d^*}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty E^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{E_F-E}{k_B T}\right) dE \quad (\text{I.98})$$

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

$$n = N_V 2 \left(\frac{m_d^* k_B T}{2\pi \cdot \hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{E_F}{k_B T}\right) \quad (\text{I.99})$$

Où N_V est la dégénérescence (nombre de bandes ou de vallées ayant la même énergie de bord de bande et le même vecteur d'onde). nous avons

$$E_F = k_B T \ln \left(\frac{n}{2N_V} \left(\frac{m_d^* k_B T}{2\pi \cdot \hbar^2} \right)^{-\frac{3}{2}} \right) \quad (\text{I.100})$$

Dans les semi-conducteurs typiques, 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 $k_B T$, comme le montre la figure I.9. La

concentration en électrons n est la zone ombrée sous la courbe de densité d'états et l'énergie de Fermi à la température ambiante. Nous remarquons que l'énergie de Fermi affecte grandement la concentration d'électrons n dans la bande de conduction, qui est beaucoup plus petite que celle d'un métal (Figure I.8)

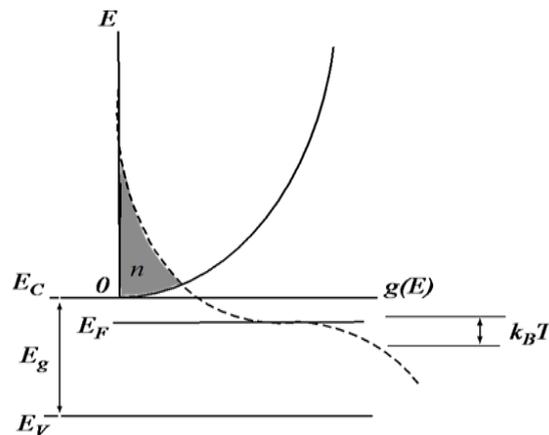


Figure I.9 : La concentration en électrons n dans un semi-conducteur est donnée par l'aire sous la courbe de densité d'états et par l'énergie de Fermi E_F à la température ambiante. L'énergie Fermi E_F est située sous le minimum de bande de conduction. La courbe en pointillé représente la densité des orbitales remplies à une température finie [7].

I.11. Bandes d'énergie

Les électrons dans les cristaux sont disposés en bandes d'énergie séparées par des régions d'énergie pour lesquelles il n'existe pas d'orbite électronique en forme d'onde. Ces régions interdites sont appelées lacunes énergétiques ou bandes interdites (E_G) qui sont illustrés à la figure I.10, où les différences entre un métal, un semi-conducteur et un isolant sont résumées schématiquement.

Le cristal se comporte comme un isolant si les bandes d'énergie autorisées sont toutes remplies ou vides, aucun électron ne pouvant alors se déplacer dans un champ électrique. Le cristal se comporte comme un métal si une ou plusieurs bandes sont partiellement remplies. Le cristal est un semi-conducteur ou semi-métal si une ou deux bandes sont légèrement remplies ou légèrement vides.

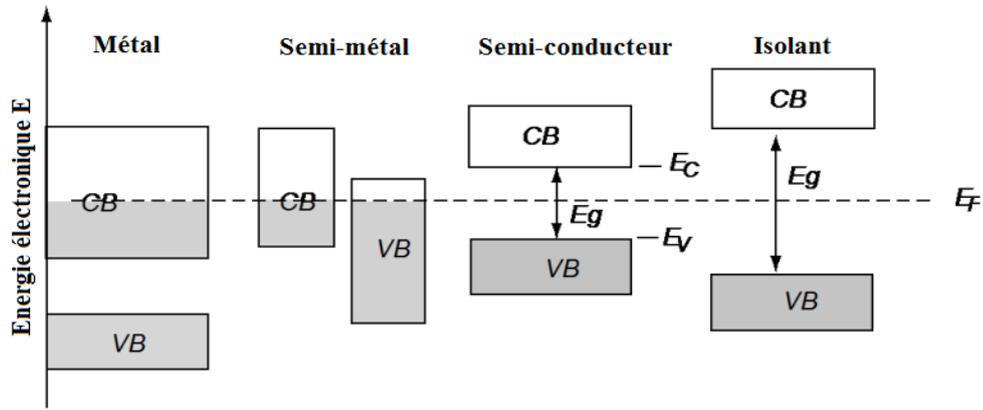


Figure I.10 : Diagrammes de niveaux d'énergie pour un métal, un semi-conducteur et un isolant. Les métaux ont une bande partiellement occupée (ombrée). Pour les semi-conducteurs et les isolants, le niveau de Fermi est compris entre la bande de valence occupée et la bande de conduction inoccupée.

I.11.1. Modèle multi-bandes

Il peut y avoir deux bandes distinctes: une bande de conduction pour les électrons et une bande de valence pour les trous, comme illustré à la figure I.11 (a). Dans de nombreux semi-conducteurs, il peut également y avoir plusieurs bandes ayant les mêmes niveaux d'énergie, ce qui s'appelle la dégénérescence. Les trous lourds et légers dégènèrent et le trou fendu de la bande de valence est légèrement en dehors du bord de la bande de valence (maximum) [7].

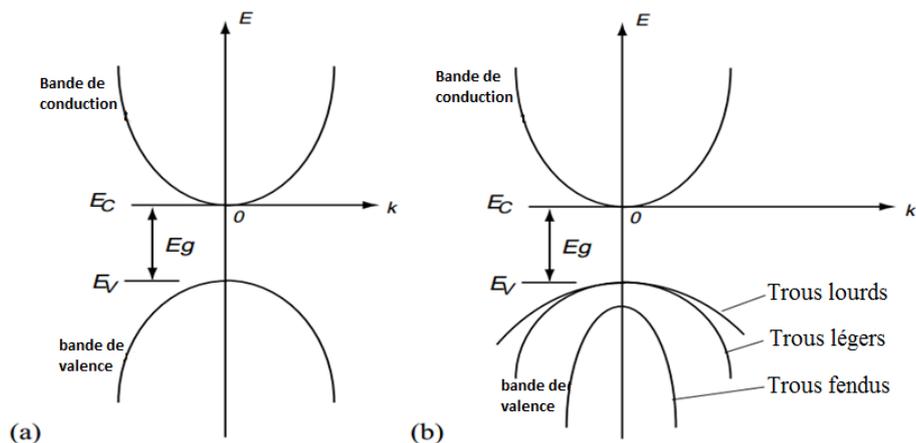


Figure I.11 : Structures de bandes d'un semi-conducteur comprenant la bande de conduction et les bandes de valence. (a) Un modèle de bande de conduction et une bande de valence, et (b) Un modèle de multi-bandes.

I.11.2. Modèle de masse effective

a) Modèle parabolique

Au voisinage d'un extremum d'énergie k_0 , la relation de dispersion $E(k)$ est souvent approchée par une forme quadratique, les dérivées partielles premières étant nulles en ce point. Le tenseur de masse effective $\left(\frac{1}{m^*}\right)$ est alors défini à partir des dérivées secondes de l'énergie par rapport au vecteur d'onde c'est l'équation (I.80):

$$\left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \quad (\text{I.101})$$

L'énergie autour de k_0 est alors approchée par son développement de Taylor :

$$E(k) = E(k_0) + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} (k - k_0)_i (k - k_0)_j \quad (\text{I.102})$$

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_0} \Delta + U_c(r) + V(r)\right] \psi = E \psi \quad (\text{I.103})$$

La fonction d'onde peut être approchée par l'onde de Bloch en k_0 modulée par la fonction enveloppe $\phi(r)$:

$$\psi(r) = \phi(r) u_{n,k_0}(r) e^{ik_0 \cdot r} \quad (\text{I.104})$$

La fonction enveloppe vérifie une équation de Schrödinger simplifiée :

$$-\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_i \partial x_j} + V(r) \phi = E' \phi \quad (\text{I.105})$$

Ce résultat découle à partir de la théorie $k.p$ 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 :

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

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

$$-\frac{\hbar^2}{2m_l} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m_t} \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} - \frac{\hbar^2}{2m_t} \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} + V(r)\phi = E'\phi \quad (\text{I.106})$$

Les équations pour les deux vallées Δ_y et les deux vallées Δ_z se déduisent de celle-ci par symétrie [1].

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

$$E(1 + \alpha E) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \quad (\text{I.107})$$

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

Références

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin: “*Solid State Physics*” (Saunders College, Philadelphia, Penn., 1976), Chapter 13 & 16.
- [4] D. Vasileska “*Boltzmann Transport Equation and Scattering Theory*”, (2011) 22-41.
- [5] S. D. Kang. “*Charge transport analysis using the seebeck coefficient conductivity relation*” (thèse de doctorat). California Institute of Technology, Pasadena, California. (2018) 7.
- [6] J. D. Grenon. “*Système de mesure des propriétés thermoélectriques appliqué au phosphore noir*” (Mémoire de maîtrise). Département de Génie Physique, école polytechnique de Montréal, (2016) 15.
- [7] L. Onsager, Phys. Rev. 37 (1931) 406-407.
- [8] C. Winkelmann, “*Dynamique des électrons de Bloch*”. Cours de physique de solide, Chapter 4.

Chapitre II

La méthode de calcul

II.1. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT)

II.1.1. Introduction

Le solide est un ensemble d'atome, où les atomes sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons. Le problème fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le système.

II.1.2. Equation de Schrödinger d'un solide

Toutes les propriétés physiques d'un système constitué de noyaux et d'électrons sont obtenues par la mécanique quantique dont la base est résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps qui s'écrit sous la forme:

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

Avec H est l'hamiltonien, E est l'énergie totale du système et Ψ c'est la fonction d'onde.

L'hamiltonien exact d'un système (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons) [1].

$$H_{total} = T_e + T_n + V_{e-n} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

$$T_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 \text{ L'énergie cinétique des électrons.}$$

$T_n = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{R_I}^2$ L'énergie cinétique des noyaux.

$V_{e-n} = - \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|}$ L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.

$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$ L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.

$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|}$ L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.

Où \hbar : est la constante de Planck divisée par 2π .

m_e : est la masse de l'électron.

M_I : est la masse du noyau.

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

R_I, R_J : sont les positions des noyaux (I) et (J) respectivement.

Z_I, Z_J : Les nombres atomiques des noyaux (I) et (J) respectivement.

D'où on peut écrire L'hamiltonien de tout le système sous la forme suivante :

$$H_{total} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{R_I}^2 - \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|R_I - R_J|} \quad (\text{II.3})$$

Pratiquement, La solution de l'équation (II.3) conduit à la résolution d'un problème à N corps qui n'est accessible qu'au impose un certain nombre d'approximations.

II.1.3. Approximations de base

II.1.3.1. Approximation de Born-Oppenheimer (1927)

L'approximation de Born-Oppenheimer, appelée aussi approximation adiabatique [2], suppose que l'on peut découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux, partant du simple constat que les électrons sont beaucoup moins lourds que les noyaux et que leur mouvement est beaucoup plus rapide. Par conséquent, on considère que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des atomes fixes. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux

V_{n-n} devient une constante. L'hamiltonien de l'équation (II.3) peut donc se réduire à un hamiltonien électronique :

$$H_{total} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{il} \frac{Z_l e^2}{|R_l - r_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (\text{II.4})$$

L'équation de Schrödinger réécrite alors de la façon suivante :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II.5})$$

Où Ψ_e et E_e : l'état propre et l'énergie propre du système de N_e électrons.

II.1.3.2. Approximation de Hartree (1928)

En 1928, Hartree [3] fut le premier à proposer une méthode où il suppose qu'on peut substituer à un système d'électrons en interaction par un système d'électrons indépendants. Pour contourner la complication du système multi-corps au sein de solides. L'approximation de Hartree basée sur la fonction d'onde multiélectronique d'un système à N électrons qui s'écrit comme le produit des fonctions d'onde mono-électronique de tous les électrons.

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \prod_i^N \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (\text{II.6})$$

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

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.7})$$

Où le premier terme correspond à l'énergie cinétique et $V_{eff}(\mathbf{r})$ est le potentiel que subit l'électron, dit effectif. Le choix de ce potentiel est tel que l'équation (II.7) a une solution. Celle-ci est basée sur le principe variationnel. En outre, ce potentiel doit tenir compte de l'interaction électron-noyau :

$$V_N(\mathbf{r}) = -Ze^2 \sum_{\mathbf{R}} \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} \quad (\text{II.8})$$

Les vecteurs \mathbf{r} et \mathbf{R} expriment les positions spatiales de l'électron et du noyau respectivement.

$V_H(\mathbf{r})$ le potentiel de Hartree s'écrit :

$$V_H(\mathbf{r}) = -e \int d^3\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \quad (\text{II.9})$$

Où $\rho(\mathbf{r}')$ est la densité électronique en \mathbf{r}' .

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

$$V_{eff}(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_N(\mathbf{r}) \quad (\text{II.10})$$

Les fonctions propres résultant de la solution de l'équation (II.7) permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.11})$$

La relation « densité-potentiel » est obtenue par l'équation de Poisson :

$$\Delta V_H(\mathbf{r}) = -\frac{\rho(\mathbf{r})}{\epsilon_0} \quad (\text{II.12})$$

Où $\Delta V_H(\mathbf{r})$ est le potentiel de Hartree en \mathbf{r} et $\rho(\mathbf{r})$ est la densité électronique. ϵ_0 Est le constant diélectrique du vide.

La fonction d'onde dans la théorie de Hartree ne tient pas compte du principe d'exclusion de Pauli, ainsi elle n'est pas antisymétrique lors de l'inter-échange des coordonnées de deux électrons. Ces défauts sont rectifiés par la théorie de Hartree-Fock [3].

II.1.3.3. Approximation de Hartree-Fock (1930)

Le système électronique dans l'approximation de Hartree est incomplètement décrit. En effet il y a une différence entre l'énergie du système multiélectronique réel et l'énergie obtenue dans l'approximation de Hartree, cette différence représente le reste des interactions électroniques. Une des interactions manquantes est l'échange. C'est l'effet qui exprime l'antisymétrie de la fonction d'onde par rapport à l'échange des coordonnées de n'importe quels deux électrons menant à décrire le système à N corps (électrons) par l'égalité :

$$\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = -\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (\text{II.13})$$

ψ : La fonction d'onde antisymétrique. Donc, peut s'écrire sous la forme d'un déterminant de Slater construit à partir de n fonctions d'onde mono-électroniques ψ_i

pour tenir compte du principe d'exclusion de Pauli.

$$\psi_{HF} = \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_1(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_1(\mathbf{r}_N) \\ \psi_2(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_2(\mathbf{r}_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(\mathbf{r}_1) & \psi_N(\mathbf{r}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.14})$$

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

Les méthodes de Hartree-Fock sont basées sur l'hypothèse des électrons libre, mais elles sont moins précises pour les solides. Il existe une méthode plus moderne et probablement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

II.1.4. Théorie de Fonctionnelle de Densité (DFT)

La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) représente l'une des plus performante méthodes pour le calcul des propriétés de la matière, elle est une théorie quantique connue pour sa haute précision dans le calcul des structures électroniques et magnétiques des matériaux son concept de base est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité de charge électronique, ceci permettra de contourner le problème d'une fonction d'onde à N-électrons.

Les premières idées de la DFT furent introduites dans les travaux de Thomas [4] et Fermi [5] en 1927 puis amélioré par Dirac (1930). Notons cependant que la DFT a été réellement établie avec l'apparition des deux théorèmes fondamentaux exacts d'Hohenberg et Kohn en 1964 [6].

II.1.4.1. Théorèmes d'Hohenberg-Kohn (1964)

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn (1964) [6]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes :

II.1.4.1.1. Premier Théorème

L'énergie totale de l'état fondamental E d'un système à N électrons en présence d'un potentiel externe $V_{ext}(r)$ peut-être déterminée uniquement par sa densité électronique $\rho(r)$ et Peut être écrit comme suit:

$$E = E[\rho_{fond}] = F_{HK}[\rho_{fond}] + \int V_{e-n}(r)\rho(r)dr \quad (\text{II.15})$$

Avec :

$$F_{HK}[\rho_{fond}] = T[\rho] + V[\rho] \quad (\text{II.16})$$

Où $F_{HK}[\rho_{fond}]$ La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn composée de $T[\rho]$ L'énergie cinétique et $V[\rho]$ L'interaction électron-électron.

II.1.4.1.2. Deuxième théorème

Hohenberg et Kohn montrent que la fonctionnelle d'énergie $E[r]$ est minimum quand une densité électronique quelconque $\rho[r]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{fond}(r)$.

$$E(\rho_{fond}) = \min E(\rho) \quad (\text{II.17})$$

Ce théorème montre que l'énergie se met sous forme de fonctionnelle et que la densité qui minimise ce fonctionnel est la densité exacte de l'état fondamental.

Cependant, la difficulté n'est toujours pas écartée ; il n'existe pas d'expression analytique exacte de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ pour un système à N électrons interagissant. ces deux théorèmes, nous avons recours à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn-Sham.

II.1.4.2. Equations de Kohn-Sham (1965)

En 1965 Walter Kohn et Lu Sham [7] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie potentiel et l'énergie cinétique pour ce système fictif sont connues. Puis, ils montrent que pour qu'il en soit ainsi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de Kohn-Sham (K.S) $V_{eff}[\rho(\vec{r})]$ qui exprimée par l'expression suivante :

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{e-n}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.18})$$

Avec $V_{Hartree}(\vec{r})$ le potentiel de Hartree qui définie par :

$$V_{Hartree}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (\text{II.19})$$

Et $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ le potentiel d'échange et corrélation :

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (\text{II.20})$$

Dans cette expression (II.20) E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme définie par :

$$E_{xc}[\rho] = F_{HK}[\rho] - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} - T_{fond}[\rho] \quad (\text{II.21})$$

Où $T_{fond}[\rho]$ Est l'énergie cinétique des électrons de Kohn-Sham et le second terme le terme électrostatique de Hartree.

Pour calculer la densité électronique ρ_{fond} et l'énergie E du système, On a résoudre une équation de Schrödinger à une seule particule (mono-électronique) utilisant le potentiel V_{eff} qui permet d'obtenir la seconde équation de Kohn-Sham à N_e états ψ_j .

$$H_{KS}\psi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j\psi_j(\vec{r}) \equiv \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{eff}\right)\psi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j\psi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.22})$$

On donne l'expression de la densité électronique en fonction des N_e fonctions d'onde ψ_j . C'est la troisième équation de Schrödinger.

$$\rho_{fond}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N_e} |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.23})$$

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental (figure II.1.1). Tous les calculs de type DFT sont basées sur la résolution itérative de ces équations. Cependant, la DFT reste inapplicable car le potentiel d'échange et de corrélation reste inconnu. Il est donc nécessaire d'approximer ce potentiel.

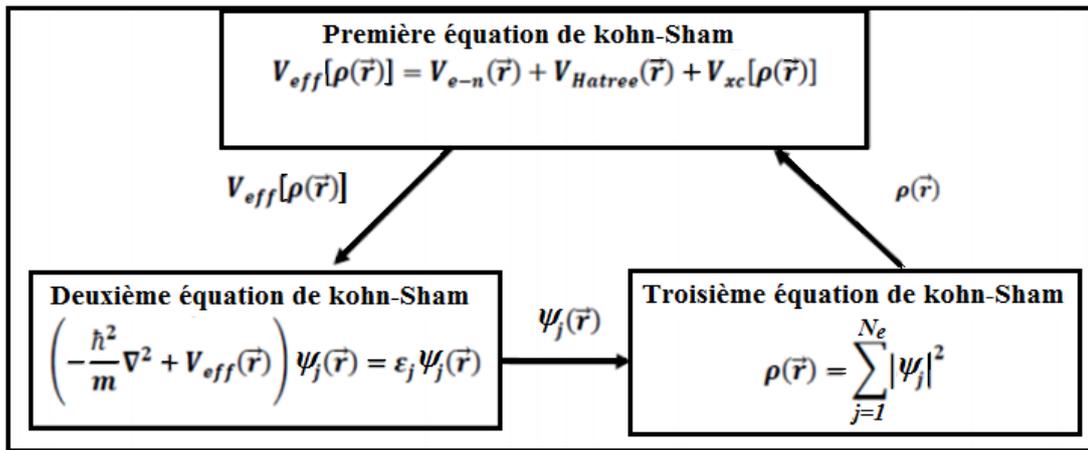


Figure II.1.1 : Interdépendance des équations de Kohn-Sham.

II.1.4.3. Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham (II.23) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham sont données par:

$$\Psi_j(\vec{r}) = \sum C_{j\alpha} \varphi_\alpha \quad (\text{II.24})$$

Où $\varphi_\alpha(\vec{r})$: sont les fonctions de base.

$C_{j\alpha}$: sont les fonctions de l'expansion

La résolution des équations de KS revient à déterminer les $C_{j\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. Ils sont pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure II.1.2. Ceci est réalisé en injectant la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire:

$$(H - \varepsilon_j S) C_j = 0 \quad (\text{II.25})$$

Avec H : représente la matrice hamiltonienne.

S : La matrice de recouvrement.

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées.

Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante:

$$\rho_{in}^{j+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^j + \alpha\rho_{out}^j \quad (\text{II.26})$$

Où j : Représente la $j^{\text{ème}}$ itération.

α : Un paramètre de mixage.

in : indique une donnée entrante.

out : indique une donnée résultante.

Ainsi la procédure itérative peut être poursuivie jusqu'à ce que la convergence soit réalisée.

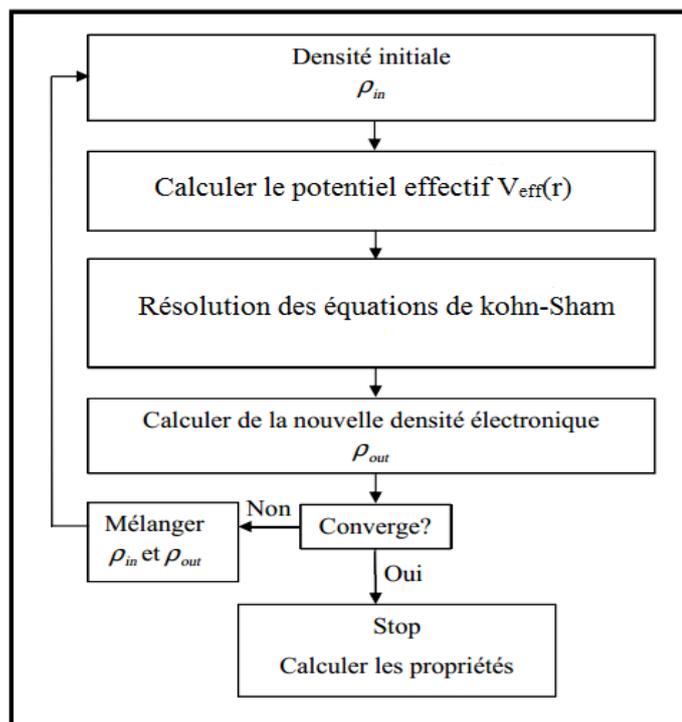


Figure II.1.2 : Schéma de cycle auto-cohérent pour la résolution des équations de Kohn-Sham.

La résolution des équations de Kohn et Sham n'est possible qu'en donnant une forme analytique à l'énergie d'échange et de corrélation. Les approximations les plus utilisées sont: l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

II.1.4.4. Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (LDA) [8] considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point r , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point r [9, 10]. Ainsi, en un point r auquel correspond une densité $\rho(r)$, il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité $\rho(r)$ et constitue l'approximation la plus simple pour exprimer le terme d'échange et de corrélation. L'énergie d'échange et corrélation s'exprime de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{II.27})$$

Où : ε_{xc} représente l'énergie d'échange et corrélation pour une particule d'un gaz homogène d'électrons de densité ρ . De plus, Elle peut être considérée comme la somme d'une contribution d'échange et corrélation :

$$E_{xc} = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{II.28})$$

Où $\varepsilon_x(\rho)$: est l'énergie d'échange.

$\varepsilon_c(\rho)$: est l'énergie de corrélation.

Avec Le terme d'échange $\varepsilon_x(\rho)$, considérée comme étant l'énergie de Dirac [11], est connue exactement par la relation suivante :

$$E_{xc} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{3/4} \quad (\text{II.29})$$

La partie corrélation $\varepsilon_c(\rho)$ ne peut être exprimée de manière exacte.

Le terme d'échange peut être exprimé analytiquement, tandis que le terme de corrélation a été calculé avec précision, utilisant la technique de Monte Carlo Monte-Carlo quantique par Ceperley et Alder (1980) [12]. Il existe aussi dans la littérature des paramétrisations, numériques ou analytiques de $\varepsilon_c(\rho)$ comme celle de Hedin et Lundqvist (1971) [13] ou Perdew et al [14].

Enfin, notons qu'un précurseur de LDA a été introduit par Slater en 1951 [15] où il proposa la méthode X_α comme une simplification de la méthode Hartree Fock. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_j^2 + V_{e-n}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{X\alpha}^{LDA}(\vec{r}) \right) \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.30})$$

Avec le potentiel local $V_{X\alpha}$:

$$V_{X\alpha}(\rho) = -\frac{3}{4} \alpha \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (\text{II.31})$$

α : désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à 1.

Ensuite il a été évalué pour tous les atomes neutres par Schwarz [16]. Il faut aussi noter que Kohn et Sham ont réalisé que l'équation X_α était équivalente à la LDA, si la corrélation était ignorée et si en plus $\alpha = 2/3$. La méthode X_α peut donc être considérée comme un formalisme de fonctionnelle de densité, qui néglige la corrélation et dont l'énergie est donnée par ;

$$E_X^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{8} \alpha \left[\frac{3}{4} \right]^{1/3} \int \rho(\vec{r})^{1/3} d\vec{r} \quad (\text{II.32})$$

II.1.4.5. Approximation du gradient généralisé (GGA)

L'approximation du gradient généralisé ou GGA a été introduite pour améliorer la précision des résultats de la LDA, Elle consiste à écrire l'énergie d'échange et de corrélation non seulement en fonction de la densité électronique mais aussi de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (\text{II.33})$$

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

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = \varepsilon_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + \varepsilon_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad (\text{II.34})$$

Le problème majeur de la LDA provenant de l'échange, une attention toute particulière fut portée sur le développement de cette partie :

$$E_x^{GGA}(\rho; \nabla\rho) = \varepsilon_x^{LDA} - \int F(S(r)) \rho^{3/4}(r) dr \quad (\text{II.35})$$

Où F est une fonction du gradient de densité réduite (sans dimension) :

$$S(r) = \frac{|\bar{\nabla}\rho(r)|}{\rho^{\frac{4}{3}}(r)} \quad (\text{II.36})$$

En revanche, il existe plusieurs façons d'inclure le gradient de la densité [17,18]. Dans ce travail, on a systématiquement préféré la formulation de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [19], ces travaux montrent que l'approximation GGA fait des améliorations importantes sur les résultats obtenus par rapport à ceux des LDA.

II.2. LA METHODE DES ONDES PLANES AUGMENTEES LINEARISEES (FP-LAPW)

Différentes 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 et linéarisées "Full Potential Linearized Augmented Plane Waves" (FP LAPW) [20] est l'une des méthodes les plus précises.

Dans cette méthode aucune hypothèse de forme particulière n'est faite au niveau du potentiel. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW), développée par Andersen [21], 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.

II.2.1. Méthode des Ondes planes Augmentées (APW)

En 1937, Slater [22] 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).

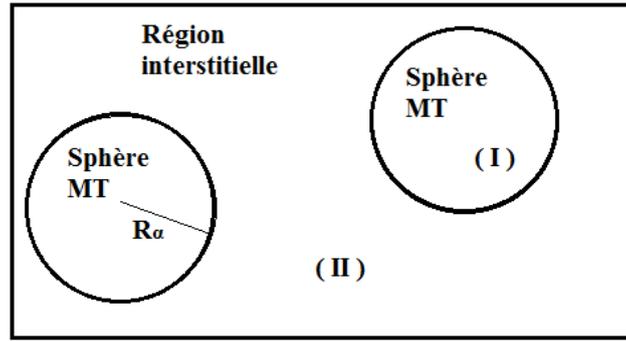


Figure II.2.1 : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Donc la fonction d'onde $\phi(r)$ s'écrit sous la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \quad \text{(I)} \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \quad \text{(II)} \end{cases} \quad \text{(II.37)}$$

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

$$\left\{ -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad \text{(II.38)}$$

Où E_l : l'énergie de linéarisation.

$V(r)$: 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 [24]. Comme le montre l'équation de Schrödinger suivante:

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad \text{(II.39)}$$

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

Dans cette méthode, Slater justifie a 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 $\phi(r)$ 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 [23], nous trouvons que l'expression suivante :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_l(\mathbf{R}_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K + G| \mathbf{R}_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (\text{II.40})$$

Où J_l : La fonction de Bessel.

L'origine est prise au centre de la sphère de rayon \mathbf{R}_α , Ainsi les A_{lm} sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes C_G , et le paramètre d'énergie sont appelés les coefficients variationnels dans la méthode (APW).

Les fonctions d'ondes se comportent comme des 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 APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères mais seulement pour l'énergie E_l , cette dernière doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction qui apparaît dans l'équation (II.39), 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 [24], ainsi que celui de Koelling [25]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\phi(r)$ à l'intérieur de la sphère par

une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie.

II.2.2. Principe de la méthode FP-LAPW

Dans la méthode FP-LAPW, les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et leurs dérivés $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.41})$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \quad (I) \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \quad (II) \end{cases} \quad (\text{II.42})$$

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

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

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l [22] comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{II.43})$$

Où $O((E - E_l)^2)$ représente l'erreur quadratique énergétique.

Avec cette procédure la précision est moins bonne que celle de la méthode APW. Les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie, sont de l'ordre $(E - E_l)^2$, $(E - E_l)^4$ respectivement.

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 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 FP-LAPW.

II.2.3. Les rôles des énergies de linéarisation (E_l)

U_l Et \dot{U}_l sont des fonctions orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l . La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

II.2.4. Représentation de la densité de charge et du potentiel

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total FP-LAPW aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont développés en harmoniques de réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en séries de Fourier dans les régions interstitielles [26]. Dans la méthode LAPW, le potentiel est à tous électrons (Full-Potential).

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \quad (I) \\ \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_\alpha \quad (II) \end{cases} \quad (II.44)$$

Afin de simplifier la construction de la densité de charge et réduire la matrice de l'hamiltonien ainsi le temps de calcul, l'utilisation des symétries du réseau est nécessaire.

Les symétries utilisées sont :

- La densité à l'extérieur (la région interstitielle) possède la symétrie du groupe d'espace.
- La densité à l'intérieur de la sphère possède la symétrie du site.
- La densité est une quantité réelle.
- La densité est identique à l'intérieur des atomes équivalents (atomes reliés par l'opération de symétrie).

L'utilisation des symétries adaptées est nécessaire. Donc, on utilise des étoiles dans la région interstitielle et les harmoniques du réseau à l'intérieur des sphères.

II.2.4.1. La construction des étoiles

L'étoile est formée d'un ensemble des vecteurs non équivalents. La définition des étoiles ϕ_s [27], est donnée par :

$$\phi_s = \frac{1}{N_{op}} \sum_R e^{iRG(r-t_r)} = \frac{1}{m_s} \sum_m \varphi_m e^{iR_m Gr} \quad (\text{II.45})$$

Où R : sont les composants de rotation des opérations du groupe spatial.

N_{op} : est le nombre des opérateurs du groupe d'espace.

m_s : est le nombre des ondes planes dans l'étoile.

φ_m : est le facteur de phase qui assure la symétrie totale du réseau pour chaque étoile.

Il est important de noter que :

- Les réseaux de haute symétrie possèdent plus d'étoiles que d'ondes planes.
- Toutes les composantes des étoiles ont le même G, par contre toutes les ondes planes ayant le même G ne font pas partie forcément de la même étoile.

La condition d'orthogonalité des étoiles est présentée sous la forme suivante :

$$\frac{1}{\Omega} \int \phi_s^* \phi_{s'} d^3r = \frac{1}{m_s} \delta_{ss'} \quad (\text{II.46})$$

Où Ω : est le volume de la maille unitaire.

La boîte qui contient toutes les ondes planes jusqu'à la limite G_{\max} , est construite dans le réseau réciproque.

L'utilisation des opérateurs du groupe d'espace, permet la construction des facteurs de phase :

$$\begin{Bmatrix} R \\ t \end{Bmatrix} r = Rr + t \quad (\text{II.47})$$

Et de l'équation (II.37) on obtient :

$$\varphi_m = \frac{m_s}{N_{op}} \sum_{R \in \text{em}} e^{-iRGt} \quad (\text{II.48})$$

Où la somme est sur les opérations du groupe d'espace qui transforme G en RG .

La construction des étoiles est représentée sur la figure II.2.2.

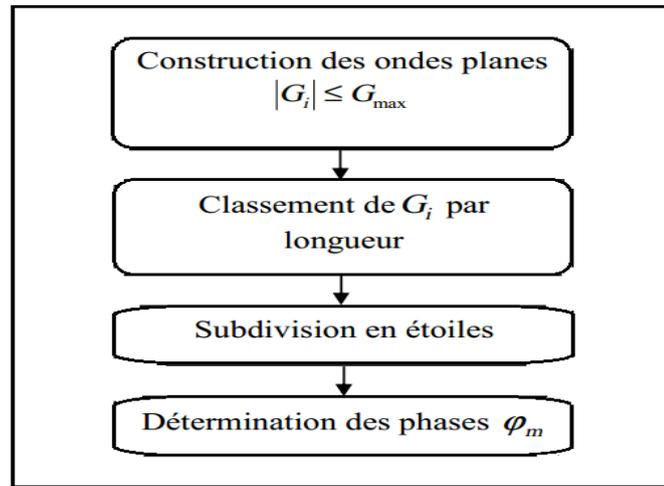


Figure II.2.2 : Construction des étoiles.

II.2.4.2. La construction des harmoniques du réseau

Les harmoniques du réseau $K_{\nu,\alpha}$ sont de symétrie sphérique, elles sont utilisées à l'intérieur des sphères. Néanmoins, les harmoniques du réseau sont référencées au centre de la sphère traitée du fait qu'elles sont construites en utilisant la symétrie des sites. Elles sont données par :

$$K_{\nu,\alpha}(r - R_\alpha) = \sum_m C_{\nu,m}^\alpha Y_{lm}(r - R_\alpha) \quad (\text{II.49})$$

R_α : est la position du centre de l'atome α .

Pour déterminer les coefficients $C_{v,m}^\alpha$, Il faut que les harmoniques du réseau soient réelles et invariantes sous les opérations de rotation correspondantes au site considéré, en plus il faut qu'elles soient orthogonales.

Les K_v sont construites à partir de la matrice de rotation suivante :

$$D(R) = (-1)^{lp} D(\alpha, \beta, \gamma) \quad (\text{II.50})$$

Où α, β, γ : sont les angles d'Euler.

p : Est le déterminant de R qui peut prendre une des deux valeurs ∓ 1 .

L'harmonique du réseau ($l=0$) est toujours présente, et elle a un seul coefficient. Si la densité de charge et le potentiel sont presque sphériques (à l'intérieur de la sphère), et les composantes ($l \neq 0$) sont négligées, à ce moment, la composante sphérique peut être calculée séparément.

Les éléments de la matrice $D(\alpha, \beta, \gamma)$ sont donnés par :

$$D_{mm'}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im\alpha} d_{mm'}(B) e^{-im'\gamma} \quad (\text{II.51})$$

Avec :

$$d_{mm'}(B) = \sum_t (-1)^t \frac{[(l+m)!(l-m)!(l+m')!(1-m')!]^{1/2}}{(1+m-t)!(1-m'-t)!(t+m'-m)!} \left[\cos \frac{B}{2} \right]^a \left[\sin \frac{B}{2} \right]^b \quad (\text{II.52})$$

Où $a = 2l + m - m' - 2t$ Et $b = 2t + m' - m$

La sommation sur t est limitée aux arguments non négatifs des factoriels dans le dénominateur.

Afin d'obtenir les harmoniques sphériques du réseau, on applique les rotations aux harmoniques sphérique réelles, et on somme sur tous les R .

$$C_m^M = \begin{cases} \sum_R [D_{mM}(R) + (-1)^M D_{m-M}(R)] & M \geq 0 \\ \sum_R i [D_{m-M}(R) - (-1)^M D_{mM}(R)] & M < 0 \end{cases} \quad (\text{II.53})$$

Les C_m^M sont les coefficients de Gramm-Schmidt, et qui ont une norme nulle.

Les densités de charge sphériques sont développées en harmoniques de réseau dans une maille radiale r_i qui est la même que celle des fonctions d'ondes. Une présentation exacte nécessite un nombre suffisant d'harmoniques sphériques et une maille radiale suffisamment dense. Pratiquement on utilise la maille logarithmique.

$$r_{i+1} = r_i e^{\delta x} = r_i e^{\delta x} \quad (\text{II.54})$$

Avec le dernier point de maille $r_{im} = R_\alpha$ (II.55)

L'utilisation de cette maille logarithmique est particulièrement pratique pour l'intégration et les solutions numériques des équations différentielles.

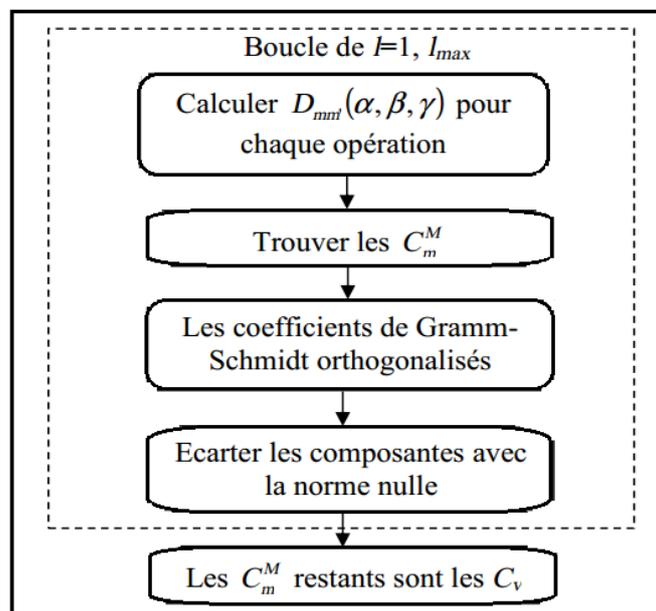


Figure II.2.3 : La construction des harmoniques du réseau.

II.2.5. La construction des fonctions radiales

La méthode FP-LAPW utilise comme base des fonctions radiales à l'intérieur des sphères MT et leurs dérivées et des ondes planes dans la région interstitielle. La construction des fonctions de base de cette méthode se fait en deux étapes essentielles :

1. La détermination des fonctions radiales $U_{lm}(r)$ et $\dot{U}_{lm}(r)$.
2. La détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm} .

Il existe deux types de fonctions radiales, les fonctions radiales non relativistes et les fonctions radiales relativistes.

II.2.5.1. Les fonctions radiales non relativistes

Les fonctions radiales $U_l(r)$ non relativistes sont les solutions de l'équation radiale de Schrödinger avec un potentiel sphérique à l'énergie linéaire E_l . On a :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\mathbf{r}) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.56})$$

Où

Où $V(\mathbf{r})$: Est la partie radiale du potentiel dans la sphère MT pour $l = 0$. En appliquant la condition aux limites $rU_l(0) = 0$, La dérivée de l'équation (II.56) par rapport à l'énergie E_l est :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\mathbf{r}) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II.57})$$

Il est nécessaire que les solutions radiales doivent être normalisées à l'intérieur des sphères MT :

$$\int_0^{R_\alpha} [rU_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{II.58})$$

U_l Est une solution de l'équation inhomogène (II.57) de la forme :

$$h_l\dot{U}_l - E\dot{U}_l = U_l \quad (\text{II.59})$$

$U_l(r)$ Et sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ sont orthogonales, nous donne :

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (\text{II.60})$$

La fonction $\dot{U}_l(r)$ est normalisée :

$$N_l = \int_0^{R_\alpha} [r\dot{U}_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{II.61})$$

Cette condition de normalisation peut être remplacée par l'équation suivante :

$$R_\alpha^2 [U_l'(R_\alpha)\dot{U}_l(R_\alpha) - U_l(R_\alpha)\dot{U}_l'(R_\alpha)] = 1 \quad (\text{II.62})$$

Avec

$$U_l'(E, r) \equiv \left(\frac{\partial U_l(E, r)}{\partial r} \right) \quad (\text{II.63})$$

$$\dot{U}_l(E, r) \equiv \left(\frac{\partial U_l(E, r)}{\partial r} \right) \quad (\text{II.64})$$

Cette équation sert à déterminer les fonctions $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ numériquement. Avec cette normalisation la fonction U_l peut être développée sous la forme :

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad (\text{II.65})$$

Avec le choix de la norme de \dot{U}_l qui est $\|\dot{U}_l\|$, permet une indication sur l'intervalle où la linéarisation de l'énergie sera une bonne et raisonnable approximation. Les erreurs de linéarisation sont acceptables quand :

$$\|\dot{U}_l\| |E_l - \varepsilon| \leq 1 \quad (\text{II.66})$$

Où E_l : est le paramètre d'énergie et ε l'énergie des bandes.

Si un tel choix n'est pas possible, de nombreuses options sont disponibles :

- a) Diviser l'intervalle d'énergie en fenêtres, et on les traite séparément.
- b) Utiliser un développement des orbitales locales (la méthode quadratique).
- c) Réduire la taille de la sphère, donc, on réduit la norme $\dot{U}_l(r)$.

II.2.5.2. Les fonctions radiales relativistes

Les effets relativistes sont pris en compte à l'intérieur de la sphère muffin-tin et sont négligés dans la région interstitielle [28] Dans la méthode FP-LAPW, puisque les corrections relativistes sont importantes uniquement lorsque la vitesse de l'électron est du même ordre de grandeur que la vitesse de la lumière, et dans la région interstitielle la vitesse de l'électron est limitée par le cutoff dans l'espace K . Donc les modifications sont introduites seulement dans les sphères MT, et par conséquent les fonctions radiales sont les composantes de l'Hamiltonien correspondant.

La modification relativiste consiste à remplacer les équations (II.57) et (II.58) par les équations de Dirac et leurs dérivées par rapport à l'énergie.

La solution de l'équation de Dirac est écrite comme suit:

$$\psi_{k\mu} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{k\mu} \\ -if_k \sigma_r \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{II.67})$$

Où k : Le nombre quantique relativiste.

$\chi_{k\mu}$: représente les deux composantes spin-orbite.

Les fonctions g_k et f_k doivent satisfaire les équations radiales suivantes :

$$\frac{df_k}{dr} \equiv f'_k = \frac{1}{c}(V - E)g_k + \left(\frac{k-1}{r}\right)f_k \quad (\text{II.68})$$

$$\frac{dg_k}{dr} \equiv g'_k = -\frac{(k+1)}{r}g_k + 2Mc f_k \quad (\text{II.69})$$

Avec

$$M = m + \frac{1}{2c^2}(E - V) \quad (\text{II.70})$$

Où g' : est la dérivée radiale de g .

m Et c , la masse et la vitesse de la lumière.

Koelling et Harmon [29] ont utilisé une nouvelle fonction :

$$\phi_k = \frac{1}{2Mc} g'_k \quad (\text{II.71})$$

A l'énergie E , en négligeant le terme spin-orbite, la solution est réécrite avec les nombres quantiques l et m comme:

$$\psi_{lms} = \left[\frac{i}{2Mc} \sigma_r \left(-g'_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \cdot L \right) Y_{lm} \chi_s \right] \quad (\text{II.72})$$

Où χ_s : est l'opérateur de spin non relativiste (spin-haut, spin-bas).

En posant $P_l = r g_l$ et $Q_l = r c \phi_l$, les équations scalaires relativistes deviennent:

$$P'_l = 2M Q_l + \frac{1}{r} P_l \quad (\text{II.73})$$

Et

$$Q'_l = -\frac{1}{r} Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (\text{II.74})$$

Ces dernières équations peuvent être résolues numériquement de la même façon que l'équation de Schrödinger non-relativiste, avec la condition aux limites:

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[l(l+1)+1-(2Z/c)^2]^{1/2}-1}{(2Z/c)} \quad (\text{II.75})$$

Le terme de l'interaction spin-orbite $-\left(\frac{V'}{4M^2c^2}\right)(k+1)P$ doit être ajouté à l'équation (II.74). La dérivée par rapport à l'énergie mène à des équations semblables à celles du cas non relativiste :

$$\dot{P}'_l = 2(\dot{M}Q_l + M\dot{Q}_l) + \frac{1}{r}\dot{P}_l \quad (\text{II.75})$$

$$\dot{Q}'_l = -\frac{1}{r}\dot{Q}_l + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l)\right]\dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1\right]P_l \quad (\text{II.76})$$

g_l Et f_l sont les composantes, peuvent être déterminées en utilisant les définitions de P_l , Q_l et ϕ_l . Les deux composantes vont être utilisées dans la construction de la densité de charge ou dans l'évaluation des éléments de matrice. Donc la quantité qui remplace U^2 dans l'équation (II.58), est $g^2 + f^2$.

II.2.5.3. Détermination des coefficients A_{lm} et B_{lm}

Les fonctions de base de la méthode LAPW sont construites de façon qu'elles soient continues aux limites des sphères MT ainsi que leurs dérivées premières. Ceci permet de déterminer les coefficients A_{lm} et B_{lm} pour chaque onde plane et pour chaque atome. Pour atteindre ce but, on utilise :

- La valeur et la dérivée radiale de la décomposition du moment angulaire des ondes planes.
- La valeur et la dérivée radiale des fonctions U_l et \dot{U}_l à la limite de la sphère $r = R_\alpha$.

Les fonctions de base s'écrivent sous la forme :

- Dans la région interstitielle :

$$\phi(k_n) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(ik_n \cdot r) \quad (\text{II.77})$$

Où Ω est le volume de la cellule élémentaire, k est le vecteur d'onde et K_n est un vecteur du réseau réciproque. Avec : $k_n = k + K_n$.

- Dans la région sphérique :

$$\phi(k_n) = \sum_{lm} [A_{lm}U_l(E_l) + B_{lm}\dot{U}_l(E_l)]Y_{lm}(r) \quad (\text{II.78})$$

La condition aux limites à la surface de la sphère MT permet d'utiliser un développement en ondes planes de Rayleigh.

$$\phi(k_n, R_\alpha) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{lm} i^l j_l(K_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(K_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (\text{II.79})$$

En tenant compte de la continuité du moment angulaire, on obtient :

$$A_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) \cdot a_l(k_n) \quad (\text{II.80})$$

Où

$$a_l(k_n) = \frac{\dot{U} \left(\frac{d}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha) - \left(\frac{d\dot{U}}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[\left(\frac{dU_l}{dr} \right) \dot{U}_l - U_l \left(\frac{d\dot{U}_l}{dr} \right) \right]} \quad (\text{II.81})$$

Et

$$B_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) \cdot b_l(k_n) \quad (\text{II.82})$$

Où

$$b_l(k_n) = \frac{\left(\frac{dU_l}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha) - U_l \left(\frac{d}{dr} \right) j_l(k_n R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[\left(\frac{dU_l}{dr} \right) \dot{U}_l - U_l \left(\frac{d\dot{U}_l}{dr} \right) \right]} \quad (\text{II.83})$$

Et compte tenu de l'équation (II.62), les équations (II.80, II.81, II.82 et II.83) deviennent :

$$A_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) \cdot a_l(k_n) \quad (\text{II.84})$$

$$a_l(k_n) = [\dot{U}_l j_l'(n) - \dot{U}'_l j_l(n)] \quad (\text{II.85})$$

$$B_{lm}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) \cdot b_l(k_n) \quad (\text{II.86})$$

$$b_l(k_n) = [U'_l j_l(n) - U_l j_l'(n)] \quad (\text{II.87})$$

Où $j_l(k_n, R_\alpha)$ est remplacé par $j_l(n)$.

Contrairement au formalisme de la méthode APW standard, où l'énergie E_l est constante, et cette procédure dans la méthode LAPW a permis de choisir des valeurs différentes du paramètre E_l suivant la valeur du moment angulaire, elle a ainsi éliminé le problème de l'asymptote qui apparaît dans la méthode APW.

II.2.6. Détermination des potentiels

Kohn et Sham ont utilisé un potentiel composé d'un terme d'échange et de corrélation, et un autre coulombien $V_c(r)$.

II.2.6.1. La résolution de l'équation de poisson

$V_c(r)$ C'est Le potentiel coulombien qui est la somme du potentiel de Hartree et du potentiel nucléaire. Ce potentiel est déterminé par l'équation de poisson à partir de la densité de charge comme suit :

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II.88})$$

La résolution de cette équation se fait avec la méthode dite de la Pseudo-charge proposée par Hamann [30] et Weinert [31] (la procédure est illustrée sur la figure II.2.4, elle est basée sur deux observations :

- La densité de charge est continue, elle varie lentement dans la région interstitielle par contre elle varié rapidement dans la région sphérique.
- Le potentiel coulombien dans la région interstitielle dépend à la fois de la charge interstitielle et du multi-pôle de la charge à l'intérieur de la sphère.

La densité de charge dans la région interstitielle est développée en série de Fourier.

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iG \cdot r} \quad (\text{II.89})$$

Les ondes planes $e^{iG \cdot r}$ sont exprimées en termes de fonctions de Bessel j_l .

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3} j_l(Gr)}{Gr} & G \neq 0 \\ R^3 \sigma_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II.90})$$

$$e^{iGr} = 4\pi e^{iG \cdot r_\alpha} \sum_{lm} i^l j_l(|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (\text{II.91})$$

Où r : est la coordonnée radiale.

r_α : La position de la sphère α de rayon R_α .

Le potentiel coulombien $V_c(G)$ est donné par :

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (\text{II.92})$$

Le potentiel interstitiel V_{PW} est donné par :

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PW}(r) Y_{lm}(r) = \sum_V V_V^{PW}(r) K_V(r) \quad (\text{II.93})$$

Où V_{PW} : le potentiel interstitiel.

Soit :

$$K_V(r) = \sum_m C_{vm} Y_{lm}(r) \quad (\text{II.94})$$

$K_V(r)$: Sont les harmoniques sphériques symétriques (les harmoniques du réseau).

Donc :

$$V_V^{PW}(r) = \sum_{lm} C_{vm} V_{lm}^{PW}(r) \quad (\text{II.95})$$

On détermine le potentiel à l'intérieur de la sphère MT par l'utilisation de la fonction de Green.

$$V_V(r) = V_V^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^r dr' r'^{l+2} \rho_V(r') + r^l \int_0^R dr' r'^{l-1} \rho_V(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{Rr} dr' r'^{l+2} \rho_V(r') \right\} \quad (\text{II.96})$$

Où $\rho_V(r)$: sont les parties radiales de la densité de charge.

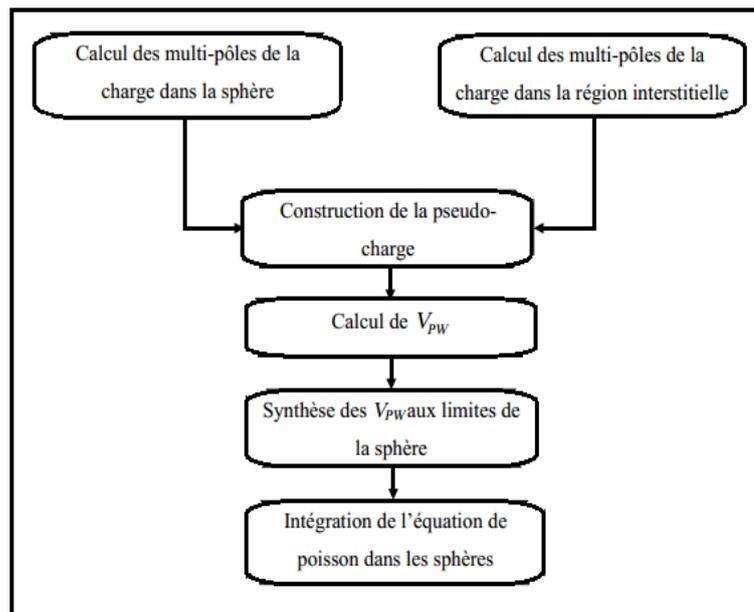


Figure II.2.4 : La résolution de l'équation de poisson par la méthode de la pseudo-charge.

II.2.6.2. Potentiel d'échange et de corrélation

Le potentiel d'échange et de corrélation traité par l'approximation de la densité locale (LDA) ou l'approximation du gradient généralisé (GGA) est non linéaire, de ce fait, il doit être calculé dans l'espace réel où il est linéaire et heureusement diagonal. Le problème donc consiste à transformer la densité de charge dans l'espace réel, ce qui permet le calcul de V_{eff} qui contient le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} , puis on le transforme à nouveau dans la représentation LAPW (la procédure est illustrée sur la figure II.2.5).

La procédure qui doit être appliquée dans la région interstitielle consiste à utiliser la transformée de Fourier [32,33] pour obtenir directement la charge interstitielle dans l'espace réel.

Les coefficients des ondes planes sont construits à partir de la représentation en étoile de la charge interstitielle. Ensuite une transformation de Fourier rapide *FFT* est utilisée pour transformer ces valeurs dans la grille de l'espace réel. Le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} est calculé à chaque point de la maille. La transformée de Fourier rapide est utilisée par la suite pour transformer V_{xc} de l'espace réel à la représentation d'onde, à partir de laquelle les coefficients des étoiles sont obtenus.

Une procédure similaire est utilisée à l'intérieur de la sphère, sauf que les transformations sont différentes à cause des différentes représentations de ρ . Puisque la variation radiale est déjà sur la maille de l'espace réel et les transformations ne sont pas nécessaires pour ces coordonnées, alors le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} peut être calculé séparément pour chaque valeur de la grille radiale. Ainsi, les transformations sont intervenues entre la représentation en harmoniques du réseau et la maille de l'espace réel.

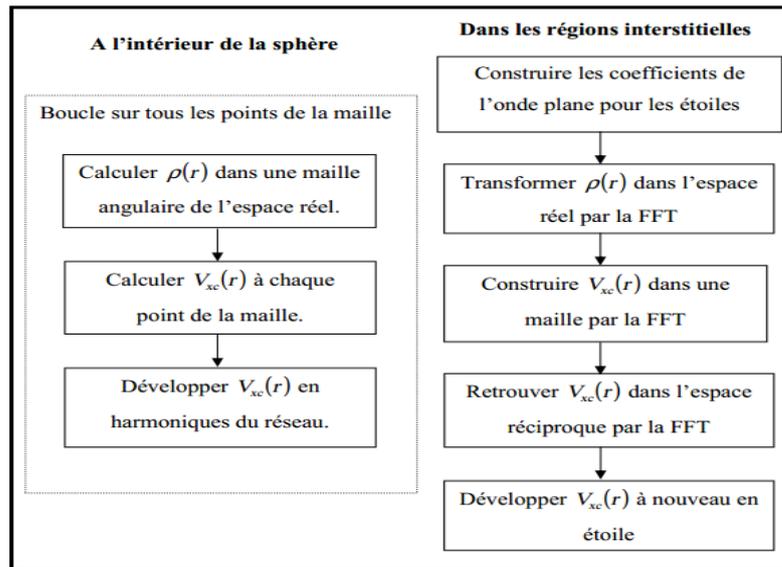


Figure II.2.5 : Calcul du potentiel d'échange et de corrélation.

Références

- [1] E. Schrödinger, “*Quantisierung als Eigenwertproblem*” Ann. phys,79 (1926) 489.
- [2] M.Born, J.R. Oppenheimer, “*Zur Quantentheorie der Molekeln*“ Ann. Phys.87 (1927) 457.
- [3] D .R. Hartree. Proc. “*The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods*” Cambridge Philos. Soc., 24 (1928) 89.
- [4] L.H. Thomas, “*The calculation of atomic fields*” Proc. Camb. Phil. Sos. 23 (1927) 542.
- [5] E.Z. Fermi, “*Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente*” Phys. 48 (1928) 73.
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn: “*Inhomogeneous Electron Gas*” Phys. Rev. B 136 (1969) 864.
- [7] W. Kohn and L.J. Sham, “*Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*”Phys. Rev. A1133 (1965) 140.
- [8] R. M. Dreizler and J. da Provincia, “*Density Functional Methods in Physics*“, (Plenum, NewYork), (1985).
- [9] A. D. Becke, “*Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*” Phys. Rev. A 38 (1988) 3098.
- [10] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, “*Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*” Phys. Rev. B 46 (1992) 6671.
- [11] P. A. M. Dirac, “*Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom*” Math. Proc. Cam. Phil. Soc. 26 (1930) 376.
- [12] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “*Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*” Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.
- [13] L. Hedin and B. I. Lundqvist, “*Explicit local exchange-correlation potentials*” J. Phys. C 4 (1971) 2064.
- [14] J. P. Perdew and Wang, “*Accurate and simple analytic representation of the electron-gaz correlation energy*”, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [15] J. C. Slater, “*A Simplification of the Hartree-Fock Method*” Phys. Rev. 81 (1951) 385.
- [16] Fiolhais C, Nogueira F, Marques M, editors. “*A Primer in Density Functional Theory*“. Vol 620. Springer Lecture Notes in Physics; Heidelberg: 2003.
- [17] J. P. Perdew, “*Accurate Density Functional for the Energy: Real-Space Cutoff of the Gradient Expansion for the Exchange Hole*” Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 1665.

- [18] J. P. Perdew, “*Generalized gradient approximations for exchange and correlation: A look backward and forward*” *Physica B* 1 (1991) 172.
- [19] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “*Generalized Gradient Approximation Made Simple*” *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [20] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, “*An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for calculating crystal properties*” (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [21] O.K. Andersen, “*Linear methods in band theory*” *Phys. Rev. B* 12 (1975) 3060.
- [22] J.C. Slater, “*Wave Functions in a Periodic Potential*” *Phys. Rev.* 51 (1937) 846.
- [23] 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*, Univesité de Tlemcen. (2004).
- [24] 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.
- [25] M.Z. Huang, W. Y. Ching, “*A minimal basis semi-ab initio approach to the band structures of semiconductors*” *J. Phys. Chem Solids.* 46 (1985) 977.
- [26] D. Singh, “*Planes waves, pseudo-potentiels and the LAPW method*”, (Kluwer Academic Publishers 1994).
- [27] J.C. Slater, “*A simplification of the Hartree-Fock method*” *Phys. Rev.* 81 (1951) 385.
- [28] P. Novak, ”*Calculation of spin–orbit coupling*”. Institute of Physics, Cukrovarnick 10, 16253 Praha 6, Czech Republic.
- [29] D.D. Koelling and B. Harmon, “*A technique for relativistic spin-polarised calculations*” *J. Phys. C* 10 (1977) 3107.
- [30] D.R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 42 (1979) 662.
- [31] M. Weinert, *J. Math. Phys.* 22 (1981) 2433.
- [32] R.C. Singleton, “*A Short Bibliography on the Fast Fourier Transform*”. IEEE Trans. Audio and Electroacoustics AU-17 (1969) 166.
- [33] A. D. McLaren, “*Optimal Numerical Integration on a Sphere*”, *Math.Comp.*, 17 (1963) 361.

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1. Introduction

En 1903, Fritz Heusler [1], a découvert les alliages Heusler, lequel a mis en évidence le caractère ferromagnétique d'un alliage sans constituants magnétique Cu_2MnAl [2,3]. Ce sont des alliages ternaires semi-conducteurs ou métalliques. Selon leur composition chimique. Les alliages Heusler se divise en deux catégories qui diffèrent par leurs stœchiométries: les Full Heusler et les Half(semi)-Heusler. D'une composition à l'autre les matériaux Heusler présentent des spectres d'application très variés. Parmi lesquels nous pouvons citer, la supraconductivité [4, 5], les isolants topologiques [6, 7], les propriétés magnétiques [8] tel que la magnéto-optique, magnétocalorique et magnétoélectrique et bien évidemment les propriétés thermoélectrique [9].

III.1.1. Structure cristalline Des alliages full-Heusler

Les alliages full-Heusler sont caractérisés par la stœchiométrie 2:1:1 avec la forme X_2YZ et la maille conventionnelle cubique dans la structure $L2_1$, où les atomes X et Y sont des métaux de transition, pendant que le Z est un semi-conducteur ou un métal non magnétique dans le groupe d'espace $Fm\bar{3}m(n^\circ 225)$. La structure $L2_1$ consiste de quatre atomes dont l'occupation des sites est la suivant : $(0,0,0)$ et $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ pour X , et $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, et $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ pour Y et Z respectivement. La structure de ce type est illustrée dans la figure (III.1).

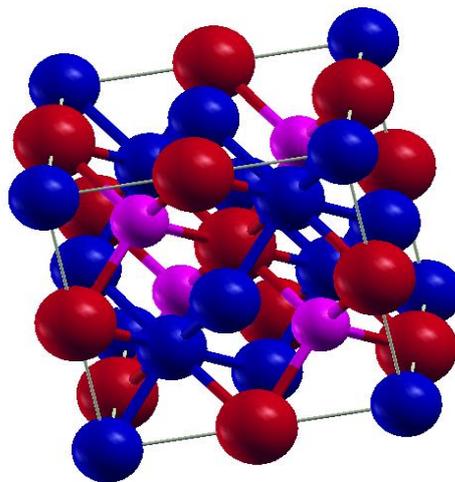


Figure III.1 : Structure cristalline des alliages full-Heusler X_2YZ .

III .1.2 Structure cristalline des alliages semi-Heusler

Les alliages semi-Heusler Ce sont des alliages ternaires de stœchiométrie 1:1:1 avec la formule XYZ dans la structure $C1_b$ qui est cubique à face centré (cfc) dans le groupe d'espace $F\bar{4}3m$ (n°216). La structure $C1_b$ consiste de trois atomes dont l'occupation des sites est la suivant : $(0,0,0)$ pour X , et $(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$, et $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ pour Y et Z respectivement. Cette structure peut être vue comme quatre réseaux cubiques face-centrés s'interpénétrant, avec un des sous réseaux vide. La structure de ce type est illustrée dans la figure (III.2).

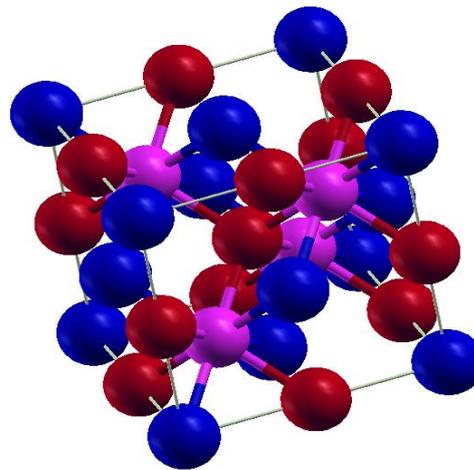


Figure III.2 : Structure cristalline des alliages half-Heusler XYZ.

Nous sommes intéressés par la catégorie Half-Heusler avec le composé TaIrSn qui sera étudié dans ce travail.

III.2. Détail de calcul

Dans ce travail, les calculs sont effectués en utilisant la méthode ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) [10-11], basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [12,13], décrite dans le deuxième chapitre, comme elle est implémentée dans le code Wien2k [14]. Pour déterminer le potentiel d'échange et corrélation nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA), paramétré par Perdew, Berke et Erenzehof [15].

Nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés électroniques, structurales et thermoélectriques du matériau half-Heusler TaIrSn dopés par un élément de transition

(Rh) sous la forme $\text{TaIr}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ avec différentes concentrations $x = (0.25, 0.5 \text{ et } 0.75)$.

Les Configurations électroniques de valence des atomes constituant les alliages Half-Heusler étudiées sont :

Ta : $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^36s^2$

Ir : $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^76s^2$

Sn : $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^25p^2$

Rh : $[\text{Kr}] 4d^85s^1$

III.3. Test de convergence

Avant d'entreprendre les calculs sur les propriétés structurales de TaIrSn , des tests de convergence sur le nombre de points K et de RK_{max} doivent être effectués. Pour obtenir les bonnes valeurs du paramètre RK_{max} et le nombre de point K assurant la convergence de l'énergie totale du système. La procédure de calcul est effectuée de la manière suivante : on a fixé la valeur de RK_{max} égale à 7 et on varie les valeurs de points K allant de 100 à 1500 points. Pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale. La figure (III.3) représente la variation de l'énergie totale en fonction de NKpoint de TaIrSn .

D'après cette figure on remarque que l'énergie totale converge dans les limites d'une grille de $10 \times 10 \times 10$ points K.

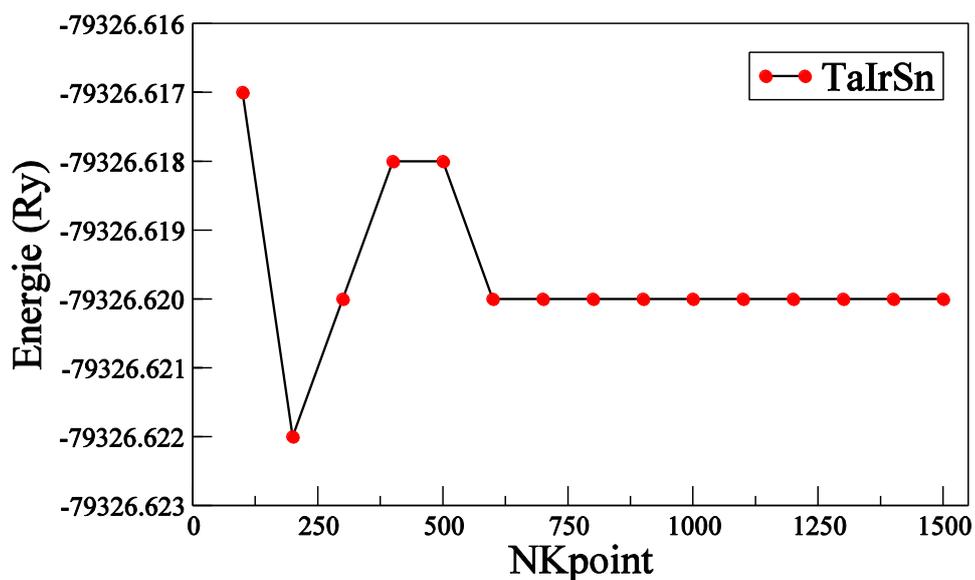


Figure III.3 : la variation de l'énergie totale en fonction de NKpoint de TaIrSn .

Après la détermination du nombre de points K, on fixe cette dernière à la valeur de $10 \times 10 \times 10$ et on varie RK_{\max} de 6 à 10 avec un pas de 0.5. Pour chacune de ces valeurs on calcule l'énergie totale et on trace la courbe de sa variation en fonction des valeurs de RK_{\max} . Les résultats illustrés par la figure (III.4) montrent que l'énergie diminue proportionnellement avec le RK_{\max} et converge dans les limites de 8.

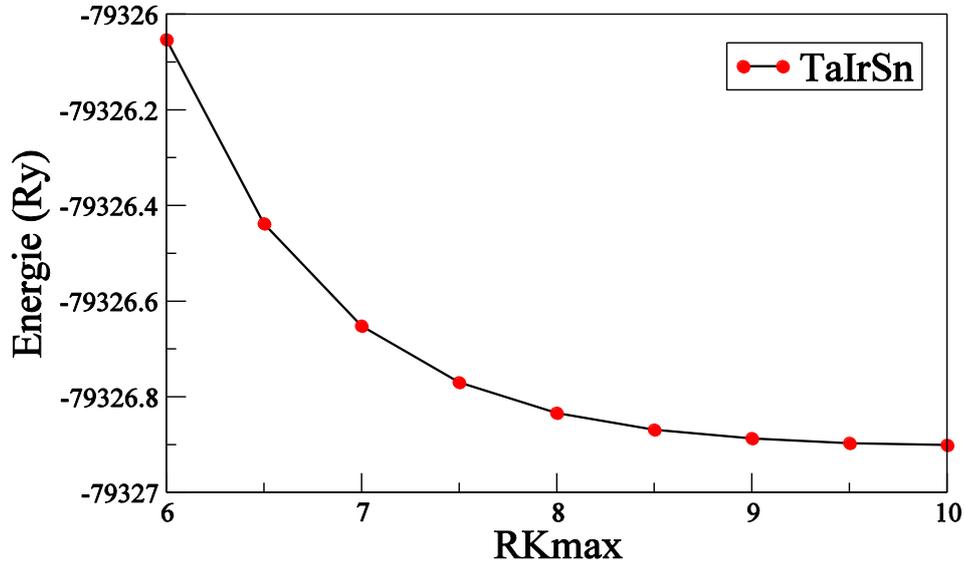


Figure III.4 : la variation de l'énergie totale en fonction de RK_{\max} de TaIrSn.

Les paramètres utilisés pour le calcul de propriété sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Paramètre constitutifs utilisées par la méthode FP-LAPW pour TaIrSn.

Matériau	R_{MT}		NKpoint	RK_{\max}
	TaIrSn	Ta		
Ir		2.5		
Sn		2.38		

III.4. Propriétés structurales

Dans nos calculs, l'optimisation de TaIrSn est effectuée en calculant l'énergie totale en fonction du volume V , donc on varie le volume afin d'obtenir une courbe $E = f(v)$.

Pour déterminer le paramètre de réseau à l'équilibre et les valeurs du module de compressibilité et de sa dérivée par rapport à la pression, la courbe obtenue de l'énergie totale en fonction du volume ont été ajustées par l'équation de Birch-Murnaghan.

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16} \left\{ \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B_0' + \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[6 - 4 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (\text{III.1})$$

Où $E(V)$: représente l'énergie de l'état fondamental avec

V : Volume de la maille.

V_0 : Volume de la maille unité à une pression nulle.

B_0 : Est le module de compressibilité.

B_0' : Est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression.

Le volume V_0 et l'énergie E_0 sont donnés par le minimum de la courbe $E_{tot}(V)$ et le module de compressibilité B_0 est déterminé par la courbure à V_0 .

La mesure du module de compression nous permet de connaître la rigidité du cristal, c'est-à-dire l'énergie requise pour produire une déformation du cristal ; plus ce module est grand, plus ce cristal est rigide. Le module de compression B est déterminé par :

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

La dérivée du module de compression B_0' est déterminée à partir de l'équation suivante :

$$B_0' = \left(\frac{\partial B_0}{\partial P} \right) \quad (\text{III.3})$$

Le paramètre du réseau à l'équilibre est donné par le minimum de la courbe $E(V)$.

Dans les figures III.5 et III.6 on présente la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour TaIrSn et TaRhSn respectivement.

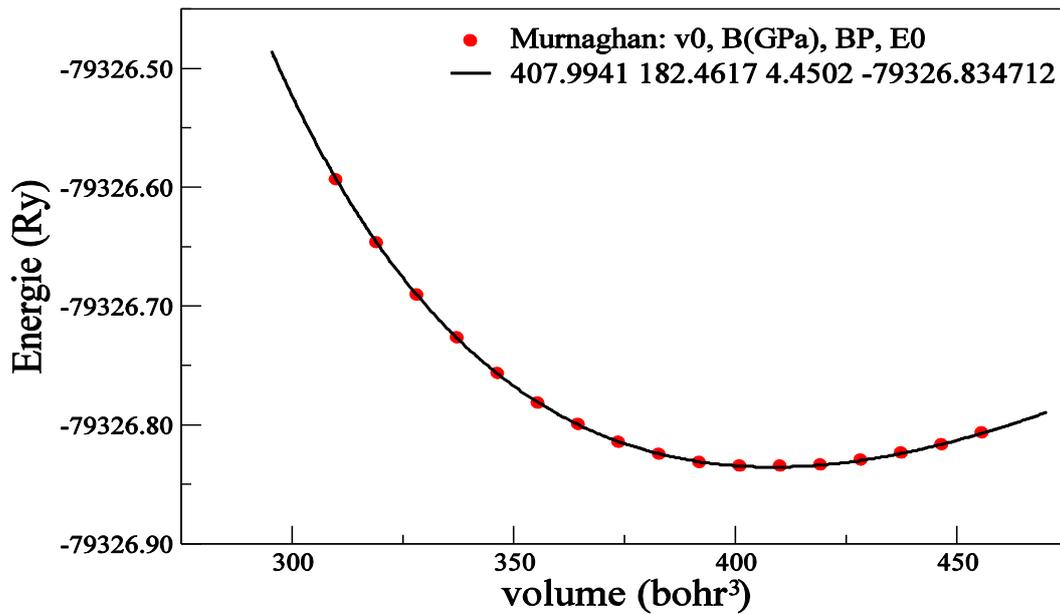


Figure III.5 : la variation de l'énergie totale en fonction de volume de TaIrSn.

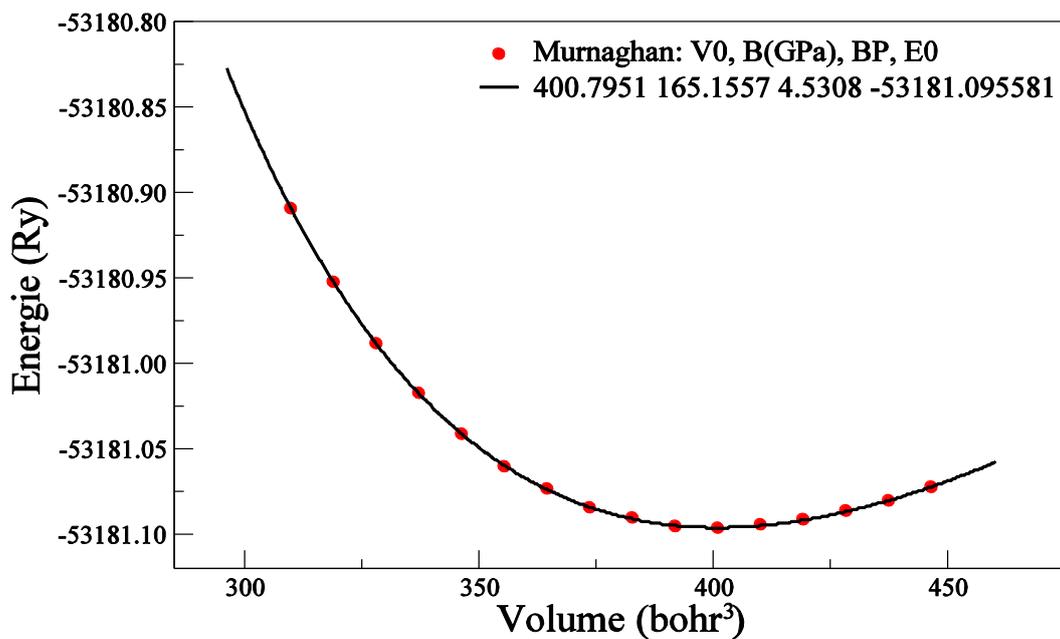


Figure 6 : La variation de l'énergie totale en fonction de volume de TaRhSn.

Les résultats obtenus pour la valeur du paramètre de réseau, les valeurs du module de compressibilité et sa dérivée première de deux composées sont donnés dans le tableau III.2, comparées aux valeurs expérimentales et théoriques.

Tableau III.2 : les propriétés structurales de TaIrSn et TaRhSn. Paramètre du réseau $a(\text{Å})$, le module de compression $B(\text{GPa})$ et la dérivée B' .

	Composé					
	TaIrSn			TaRhSn		
	Nos calculs	Expérimentale	Autre calculs	Nos calculs	Expérimentale	Autre calculs
$a(\text{Å})$	6.23	6.17 ^a	6.25 ^b	6.19	–	6.20 ^c
$B(\text{GPa})$	182.46	–	175.50 ^b	165.1557	–	154.6 ^c
B'	4.45	–	4.45 ^b	4.5308	–	4.67 ^c

a : Réf [16], b : Réf [17], c : Réf [18].

Par comparaison avec les résultats expérimentaux et les travaux théorique disponible, nous notons que nos calculs surestiment légèrement les constantes de réseau d'environ 0.96% et 0.16% pour TaIrSn et TaRhSn respectivement.

III.5. Propriétés électroniques

III.5.1. Structure de bandes d'énergie

Les bandes d'énergie donnent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Ces bandes sont donc représentées dans l'espace réciproque, et pour simplifier, seules les lignes de plus haute symétrie dans la première zone de Brillouin sont traitées :

$$W = \frac{2\pi}{a} \left(0, \frac{1}{2}, 1\right), \quad L = \frac{2\pi}{a} (1,1,1), \quad \Gamma = \frac{2\pi}{a} (0,0,0), \quad X = \frac{2\pi}{a} (1,0,0), \quad K = \frac{2\pi}{a} \left(1, \frac{1}{2}, 0\right)$$

Pour les semi-conducteurs le spectre est caractérisé par la présence de bandes de valence et de conduction dont la plus haute et la plus basse de celles-ci sont respectivement séparées par une bande interdite ou gap.

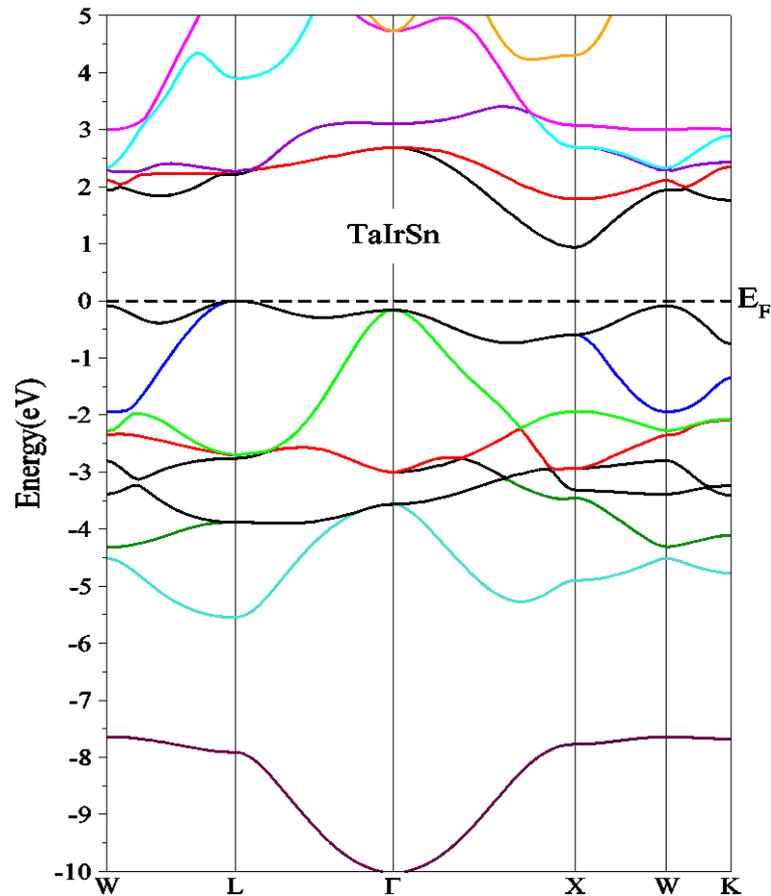


Figure III.7: la structure de bandes de *TaIrSn*.

Les figures III.7 et III.8 représentent la structure de bandes des composés *TaIrSn* et *TaRhSn*. On a utilisé les paramètres structuraux optimisés pour effectuer les calculs. Nous observons que les bandes de valence sont peu dispersives suggérant des masses effectives des trous élevées.

D'après la figure III.7 on observe que le maximum de la bande de valence (VBM) est situé au point L, par contre le minimum de la bande de conduction (CBM) est situé au point X, ce qui entraîne une transition de bande d'énergie interdite indirecte (L-X), c'est-à-dire gap indirect. Les valeurs que nous avons trouvées pour le gap d'énergie pour Notre calcul : 0.84 eV, Expérimentalement : 2.4 eV et pour Autre calculs:1.14 eV.

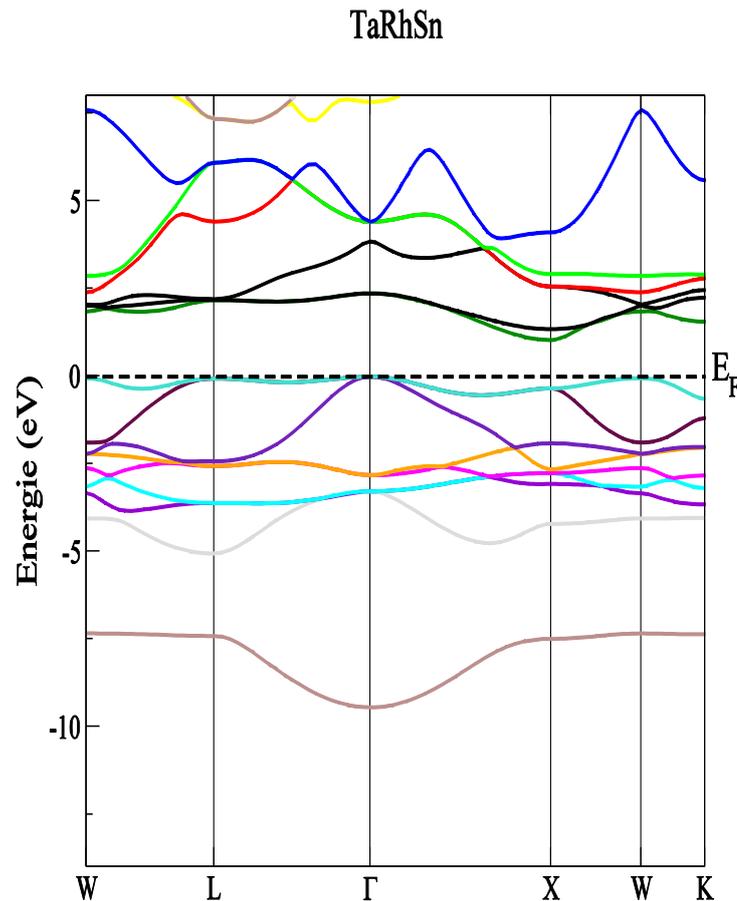


Figure III.8: la structure de bandes de TaRhSn.

Selon la figure III.8 on observe que le maximum de la bande de valence (VBM) est situé au point Γ , par contre le minimum de la bande de conduction (CBM) est situé au point X, ce qui entraîne une transition de bande d'énergie interdite indirecte (Γ -X), c'est-à-dire gap indirect. Les valeurs que nous avons trouvées pour le gap d'énergie pour notre calcul : 1.032 eV et pour Autre calculs: 1.25 eV.

On constate que les valeurs que nous avons trouvées pour les gaps d'énergie sont sous-estimées par rapport à celles trouvées expérimentalement. L'approximation GGA généralement sous-estime le gap d'énergie. Ceci revient principalement parce qu'elles ont des formes simples qui ne sont pas suffisamment flexibles pour obtenir la forme exacte du potentiel d'échange et corrélation.

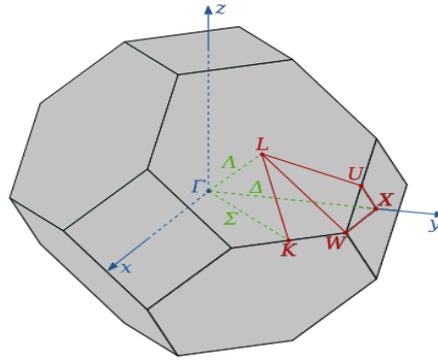


Figure III.9 : première zone de Brillouin de la maille cfc avec les points de haute symétrie.

III.5.2. Les densités d'états (DOS)

La densité d'états électronique est une grandeur essentielle pour estimer la distribution d'énergie d'électron dans les bandes de valence et de conduction. Pour déterminer la nature de la structure électronique de bandes, nous avons calculé la densité d'états (DOS) totale et partielle de TaIrSn. La figure III.10 illustre les densités d'états totales et partielles de ce composé.

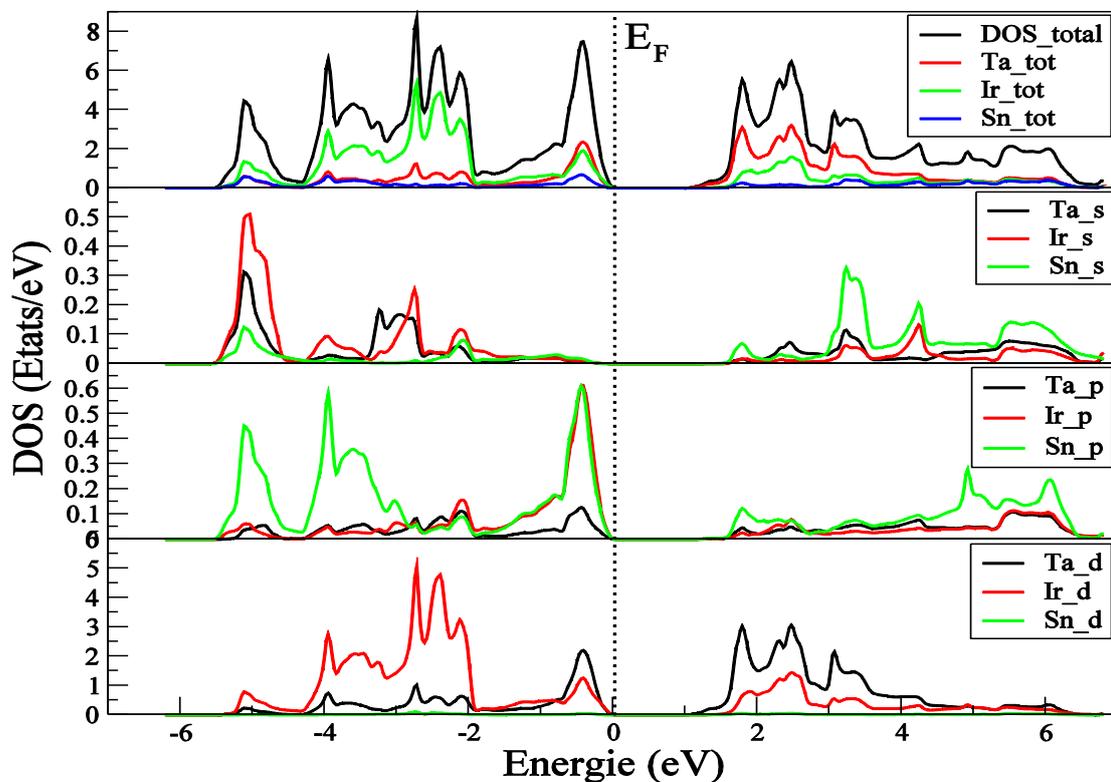


Figure III.10: les densités d'états électroniques totales et partielles du composé TaIrSn.

Au dessous du niveau de Fermi on distingue les régions :

- La région $[-5.5, -4.5]$ est dominée par les états d de l'atome Ir, avec une hybridation des états p et s.
- La région $[-4.5, -2]$ est principalement dominée par la contribution de l'état d de l'atome Ir, avec une petite contribution des états p de l'atome Sn.
- La région $[-2, 0]$ est prédominée par les états d de l'atome Ta, avec une légère contribution des états p des atomes Ir et Sn.

Au dessus du niveau de Fermi la composante dominante est l'état d de l'atome Ta, avec une légère contribution des états s et p de l'atome Sn.

Nous observons la DOS autour de E_F est dominée principalement par la contribution des états d. La figure III.11 représente la densité d'état totale des composés $TaIrSn$ $TaRhSn$. Dans cette figure on constate qu'il y a un shift des états entre les deux composés.

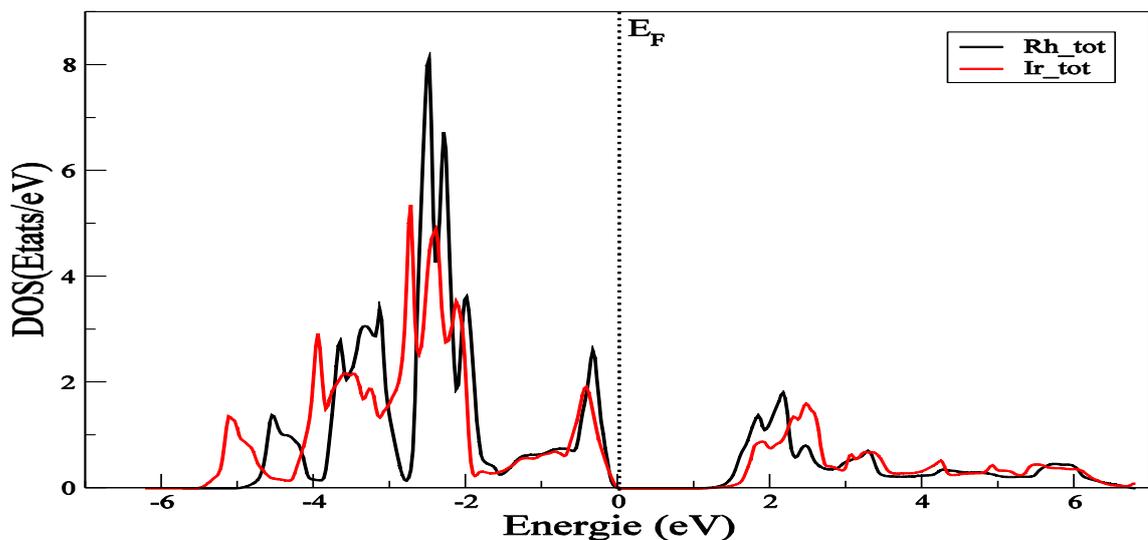


Figure 11 : densité d'état totale des éléments Rh et Ir.

III.6. TaIrSn dopé par le Rhodium (Rh)

Dans notre travail, on choisit les concentrations des 25% (0.25), 50% (0.50), 75% (0.75) et 100% (1) de Rh pour doper TaIrSn sous la forme $TaIr_{1-x}Rh_xSn$. On utilise des super-cellules contenant 12 atomes (4 atomes de Ta, 4 atomes de Sn et 4 atomes de Ir). On fait simplement à remplacer à chaque fois un, deux, Trois et quatre atomes de Ir par un, deux, trois et quatre atomes de Rhodium respectivement, (figure III.12).

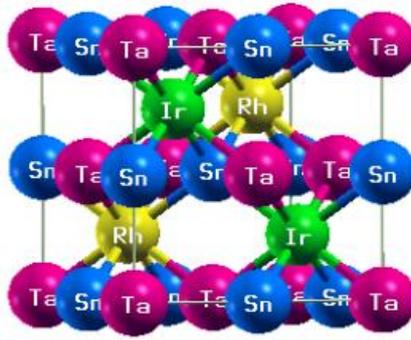


Figure III.12 : La structure cristalline de TaIrSn dopés avec 50% de Rh.

III.6.1. Le choix des paramètres NKpoint et RKmax :

Pour la précision de calcul on fait une variation de l'énergie en fonction de RK_{max} et de points K et on trouve que la variation converge dans les limites de 8 et une grille de $6 \times 6 \times 6$ points K respectivement.

III.6.2. Propriétés structurales du $TaIr_{x-1}Rh_xSn$

Dans nos calculs, l'optimisation de $TaIr_{x-1}Rh_xSn$ est effectuée en calculant l'énergie totale en fonction de rapport c/a , donc on varie le rapport c/a afin d'obtenir une courbe $E = f(c/a)$.

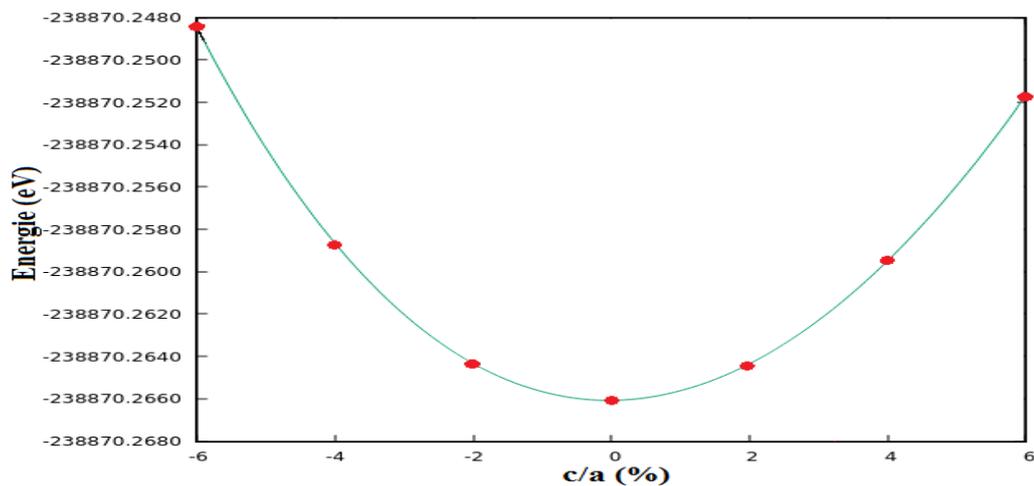


Figure III.13 : La variation de l'énergie totale en fonction de c/a .

On remarque que le rapport c/a de l'énergie la plus basse est nul donc il n'existe pas une variation de (c) par rapport à (a) à cause de la force, on résulte que la maille avant et après le dopage reste constante ne varie pas donc nous utilisons le paramètre de réseau de composé sans dopage.

III.6.3. Propriétés électroniques du $\text{TaIr}_{x-1}\text{Rh}_x\text{Sn}$

III.6.3.1. Structure de bandes d'énergie

On a calculé les structures de bandes le long des lignes de plus haute symétrie pour les composés $\text{TaIr}_{x-1}\text{Rh}_x\text{Sn}$ avec ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75).

Les figures suivantes illustrent Les structures de bandes des différentes concentrations.

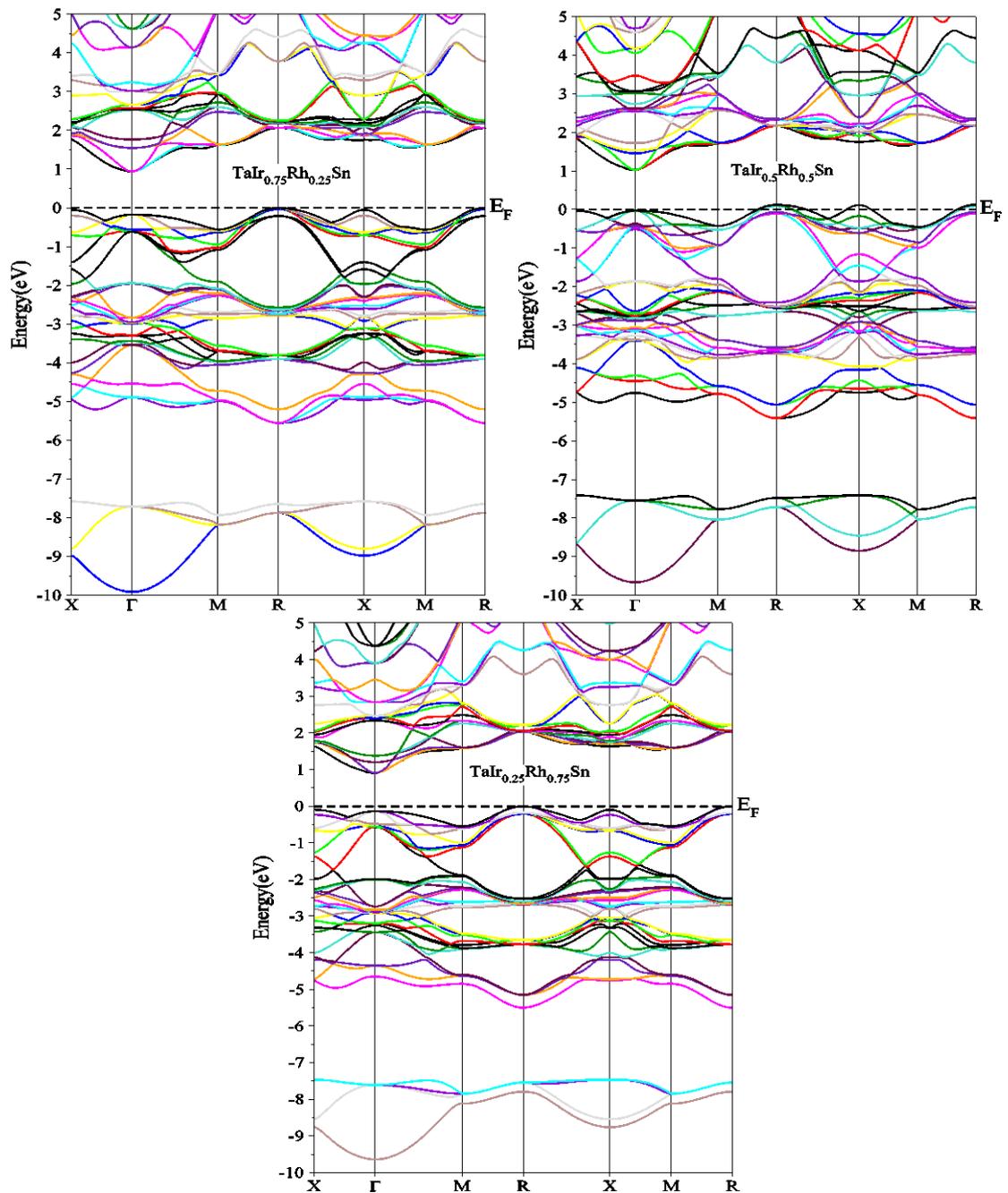


Figure III.14 : la structure de bandes des composé $\text{TaIr}_{x-1}\text{Rh}_x\text{Sn}$ avec ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75).

Les bandes sont plus dispersives qui traduisant une masse effective plus importante pour les composés $TaIr_{x-1}Rh_xSn$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75). On constat que tous les composés sont des semiconducteurs à un gap indirect de R à Γ .

Nos résultats sont comparés avec les données expérimentales et théoriques disponibles, tableau (III.3).

Tableau III.3 : les gaps énergétiques des composés $TaIr_{x-1}Rh_xSn$ avec ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75$ et 1).

Composé		Notre calcul	Expérimental	Autres calculs
X=0	L \rightarrow X	0.84	2.4 ^a	1.14 ^b
X=0.25	R \rightarrow Γ	1	–	–
X=0.50	R \rightarrow Γ	1.38	–	–
X=0.75	R \rightarrow Γ	0.97	–	–
X=1	$\Gamma \rightarrow$ X	1.032	–	1.25 ^c

a : Réf [16], b : Réf [17], c : Réf [18]

III.6.3.2. Les densités d'états (DOS)

Les résultats obtenus pour Les densités d'états totales de composé $TaIr_{x-1}Rh_xSn$ avec des concentrations ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ et 1), sont représentés sur la figure III.15.

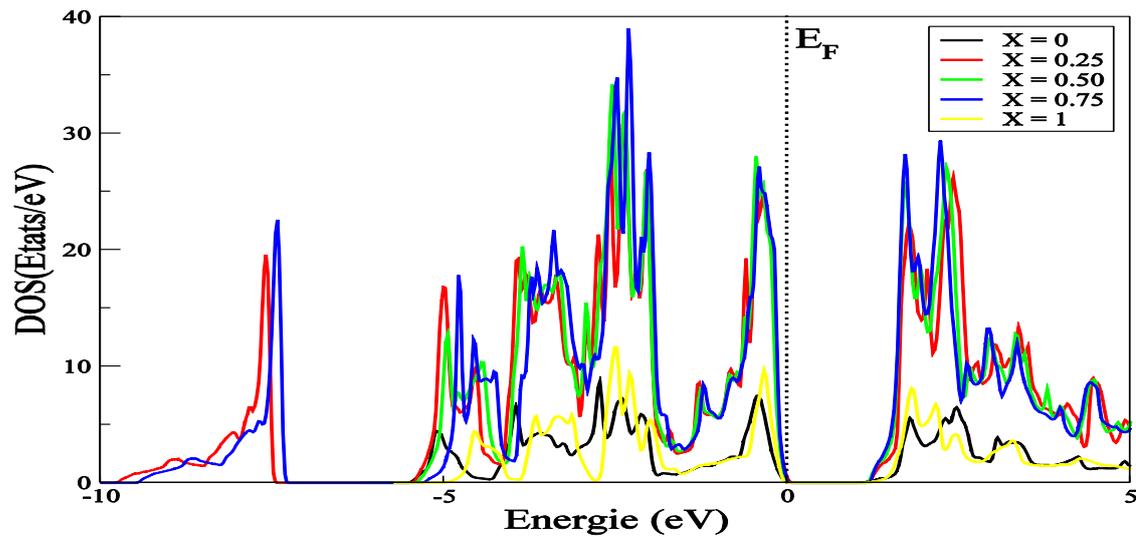


Figure III.15 : Les densités d'états totales des composés $TaIr_{x-1}Rh_xSn$ avec ($x = 0, 0.25, 0.50$ et 0.75 et 1).

Dans cette densité d'états il existe :

- La région [-10, -7.5] est un shift entre deux composés $\text{TaIr}_{0.75}\text{Rh}_{0.25}\text{Sn}$ et $\text{TaIr}_{0.25}\text{Rh}_{0.75}\text{Sn}$.
- La région [-5, 5] une légère différence entre les densités mais les pics sont restés coaxiaux. A cause des bandes plates (peu dispersives) autour de E_F donnent lieu à une forte variation de la DOS pour les concentrations 0.25, 0.5 et 0.75.

III.7. Les propriétés thermoélectriques

Pour le calcul des propriétés thermoélectriques du composé $\text{TaIr}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ avec différentes concentrations $x = (0, 0.25, 0.5 \text{ et } 0.75)$, on a utilisé le code BoltzTraP [19], qui se base sur le modèle de Boltzmann, par l'intermédiaire de l'équation de transport de Boltzmann. Pour le calcul des paramètres de transport, il est très recommandé de faire un calcul de très grand nombre de points k . Pour ce faire, on a utilisé une grille de $25 \times 25 \times 25$ points k . On a effectué le calcul du coefficient de hall R_H , conductivité électronique, coefficient du Seebeck S , conductivité /taux (σ/τ) et le facteur de mérite ZT , pour différentes valeurs de températures (de 50 à 1000 K).

L'objectif de l'étude de composé $\text{TaIr}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ est d'améliorer le facteur de mérite ZT en jouant sur les différentes concentrations de x .

III.7.1. Le coefficient de hall

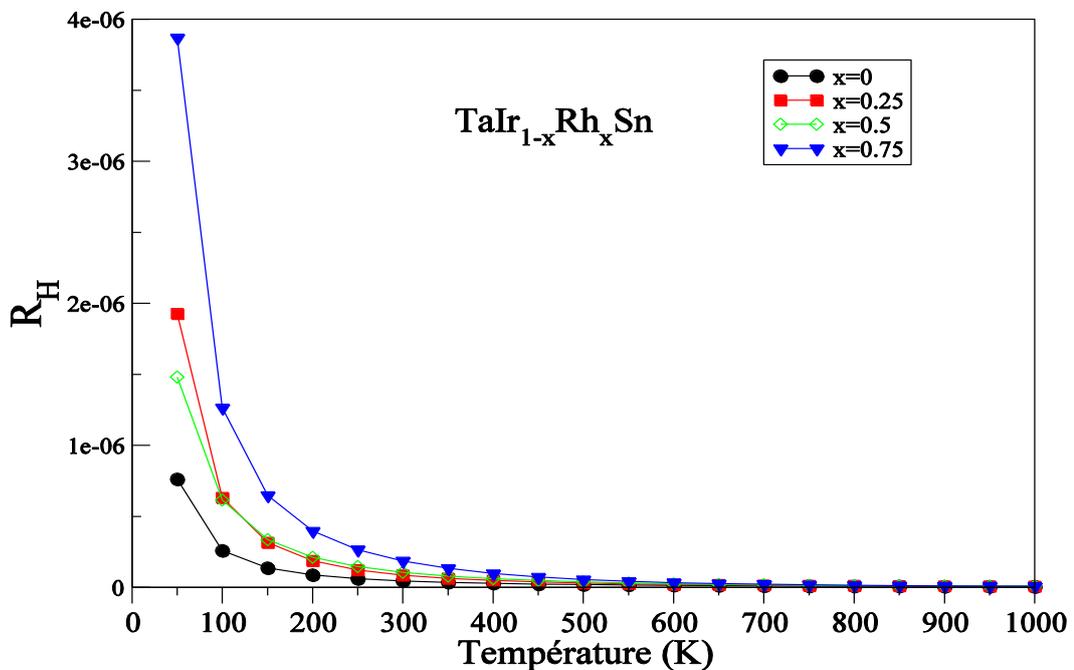


Figure III.16 : variation du coefficient de hall du composé $\text{TaIr}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$) en fonction de la température.

La variation du coefficient de hall en fonction de la température est présentée à la figure III.16 pour les composés $\text{TaIr}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$).

Nous observons que le coefficient de Hall est positif dans toute la gamme de température c'est le dopage de type P, on note une chute brutale au voisinage de 50 et 100 K pour le composé $\text{TaIr}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ ($x = 0$) et une diminution légère de façon linéaire entre 100 et 1000 K pour Toutes compositions.

III.7.2. Conductivité électronique

La dépendance en température de la conductivité électronique des composés $\text{TaIr}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$) est représentée sur la figure III.17.

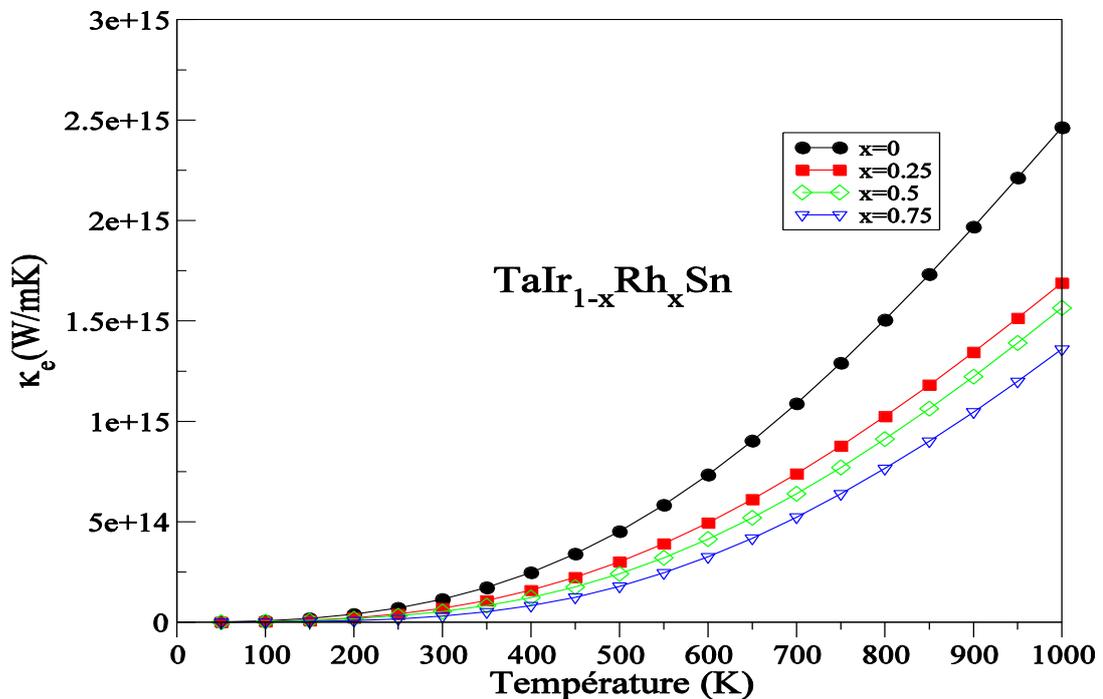


Figure III.17 : variation du Conductivité électronique du composé $\text{TaIr}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$) en fonction de la température.

Nous remarquons que la conductivité électronique pour toutes les compositions augmente de façon exponentielle avec la température.

III.7.3. Le coefficient de Seebeck

Les résultats de la dépendance en température de coefficient de Seebeck des composés $\text{TaIr}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$) sont rassemblées figure III.18.

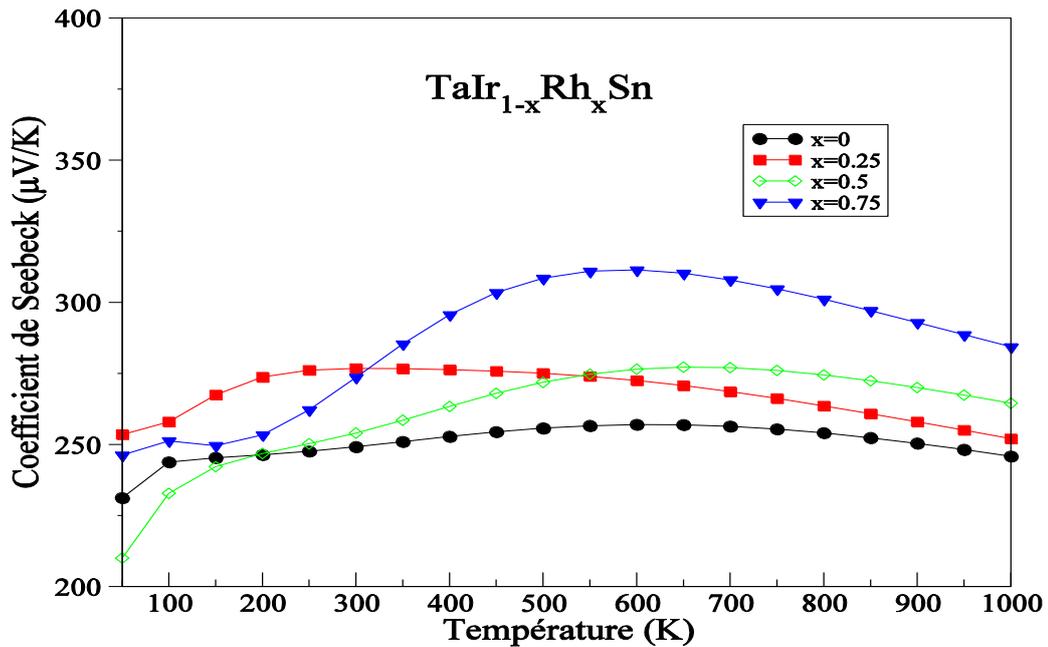


Figure III.18 : variation du coefficient de Seebeck du composé $TaIr_{1-x}Rh_xSn$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$) en fonction de la température.

La variation du coefficient de Seebeck en fonction de la température du composé $TaIr_{1-x}Rh_xSn$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$), est représenté sur la figure III.18. Les résultats obtenus montrent que l'incorporation d'atomes de Rh dans la structure cristalline de $TaIrSn$ produit un effet sur le coefficient S . On observe que la valeur maximale est obtenue pour la concentration $x=0.75$ entre 500 K et 600 K. Par ailleurs, nous observons que S est positif sur toute la gamme de température pour tous les composés $TaIr_{1-x}Rh_xSn$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$), ce qui confirme que nos semi-conducteurs sont de type p.

III.7.4. Conductivité /taux

La figure III.19 représente La variation du rapport σ/τ du composé $TaIr_{1-x}Rh_xSn$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$) en fonction de la température. La variation de rapport en fonction de la température du composés, montrent que pour toutes les compositions, La conductivité augmente lorsque la température augmente dans une gamme comprise entre 50 K et 1000 K.

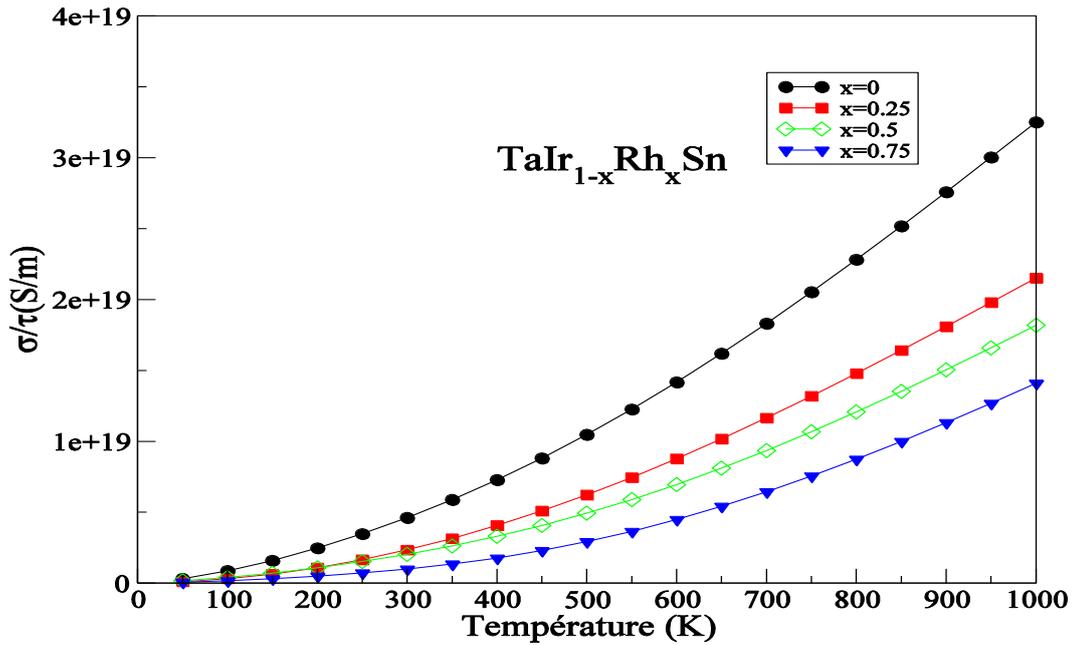


Figure III.19 : variation du Conductivité/taux du composé $\text{TaIr}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$) en fonction de la température.

III.7.5. Le facteur de mérite ZT

A partir des résultats obtenus pour les trois propriétés de transport, nous avons calculé le facteur de mérite ZT du composé $\text{TaIr}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$) dans l'intervalle de température 50 – 1000 K (Figure III.20).

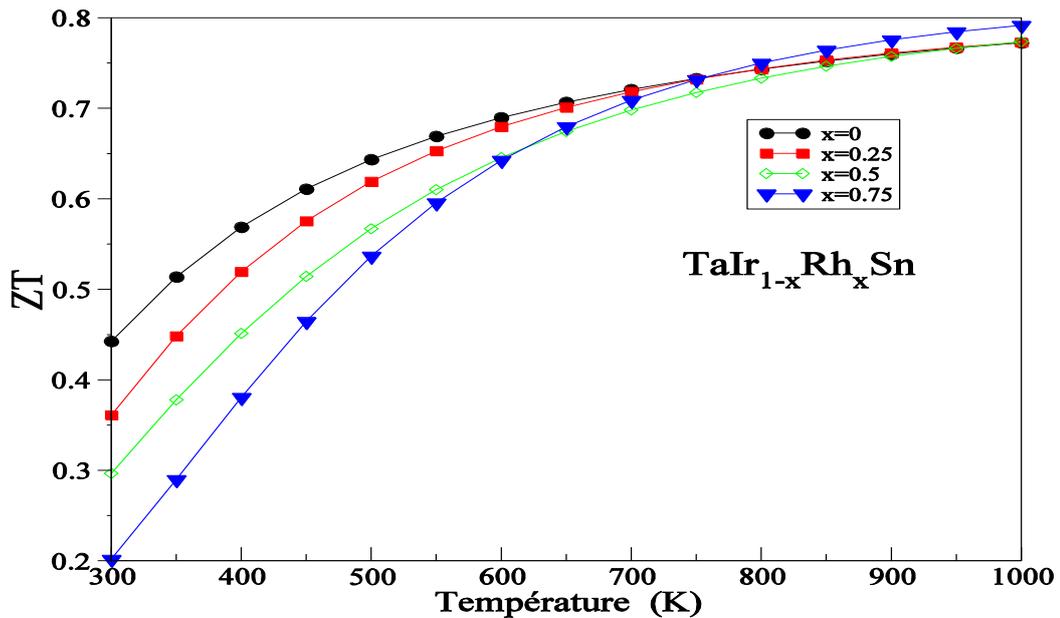


Figure III.20 : variation du coefficient ZT du composé $\text{TaIr}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$) en fonction de la température.

Sachant que le facteur de mérite s'écrit sous la forme $ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_e + \kappa_l}$ (III.4)

S: coefficient de Seebeck ($\mu\text{V/K}$)

σ : conductivité électrique ($\mu\Omega\text{m}$)

κ_l : conductivité thermique du réseau (W/mK)

κ_e : conductivité thermique électronique (W/mK)

Pour simplifier le calcul et d'après les résultats de la référence [17], on a choisi $\kappa_l=5$ W/mK et $\tau=10^{-14}\text{s}$

La variation du coefficient ZT en fonction de la température du composé $\text{TaIr}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$), montrent que pour toutes les compositions, le facteur de mérite augmente avec la température dans une gamme comprise entre 300 K et 1000 K on note que le composé $\text{TaIr}_{0.25}\text{Rh}_{0.75}\text{Sn}$ présente un facteur ZT maximal au voisinage de 0.79 à 1000 K.

Références

- [1] F. Heusler. “*Über magnetische manganlegierungen*” Verh. Dtsch. Phys. Ges., 5 (1903) 219.
- [2] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, “*Magnetisch-chemische studien*” Verh. Dtsch. Phys Ges. 5 (1903) 219.
- [3] F. Heusler, W Starck, and E. Haupt. Verh. Dtsch. Phys Ges., 5 (1903) 220.
- [4] Y. Nakajima, R. Hu, K. Kirshenbaum, A. Hughes, P. Syers, X. Wang “*Topological RPtBi half-Heusler semimetals : A new family of noncentrosymmetric magnetic superconductors*”. Science Adv., 1(2015) e1500242.
- [5] F. F. Tafti, Takenori Fujii, A. Juneau-Fecteau, S. René de Cotret, N. Doiron-Leyraud, Atsushi Asamitsu, and Louis Taillefer. “*Superconductivity in the noncentrosymmetric half-Heusler compound LuPtBi : A candidate for topological superconductivity*”. Phys. Rev. B, 87(2013) 184504.
- [6] Shi-Yuan Lin, Ming Chen, Xiao-Bao Yang, Yu-Jun Zhao, Shu-Chun Wu, Claudia Felser, and Binghai Yan. “*Theoretical search for half-Heusler topological insulators*”. Phys. Rev. B, 91 (2015) 094107.
- [7] Binghai Yan and Anne de Visser. “*Half-Heusler topological insulators*”. MRS Bulletin, 39 (2014) 859.
- [8] S. Picozzi, A. Continenza, and A. J. Freeman. “*Magneto-optical properties of Heusler compounds from a first-principles approach*”. J. Phys. D : Appl. Phys., 39(5) :, (2006) 851.
- [9] Tiejun Zhu, Chenguang Fu, Hanhui Xie, Yintu Liu, and Xinbing Zhao. High “*Efficiency Half-Heusler Thermoelectric Materials for Energy Harvesting*”. Adv. Energ. Mater., 5 (2015).
- [10] K.schwarz and P.Blaha in lecture Notes in Chemistry 67, (1996) 139.
- [11] S. H Krakauer, and M. Weinert, “*Linearized augmented-plane-wave calculation of the electronic structure and total energy of tungsten*”, Phys.Rev. B32 (1985) 7792.

- [12] P. Hohenberg, W. Kohn: “*Inhomogeneous Electron Gas*” Phys. Rev. B 136 (1969) 864.
- [13] W. Kohn and L.J. Sham, “*Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*” Phys. Rev. A1133 (1965) 140.
- [14] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, “*WIEN2k An Augmented Plane Wave+ Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*”, Karlheinz Schwarz, Techn. Universit ıt Wien, Austria, 2001, ISBN: 3-9501031-1-2.
- [15] J. Perdew, P. and Wang Y, Phys.Rev.B45 (1992) 1322.
- [16] R. Gautier, X. Zhang, L. Hu, L. Yu, A. Zunger, “*Prediction and accelerated laboratory discovery of previously unknown 18-electron ABX compounds Nat*”. Chem. 7 (2015) 308.
- [17] K. Kaur, R. Kumar. “*Giant thermoelectric performance of novel TaIrSn*”, Phys. Lett. A 381 (2017) 3760.
- [18] K. Kaur, R. Kumar. “*High temperature thermoelectric performance of p-type TaRhSn half Heusler compound: A computational assessment*” Cera. Inter. 43 (2017) 15160–15166.
- [19] G. K. H. Madsen and D. J. Singh, “*BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities*” Comp. Phys. Commun., 175 (2006) 67.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés physiques et plus particulièrement les propriétés structurales, électroniques et thermoélectriques des composés semi Heusler $\text{TaIr}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sn}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$). Pour cela, nous avons employé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) qui se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k. L'objectif ultime de cette étude est de mieux comprendre l'effet de concentration sur les différentes propriétés.

A partir du calcul de l'énergie totale en fonction du volume, nous constatons que :

Les propriétés structurales, telles que le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B' sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

Nos résultats obtenus de l'étude de propriétés électroniques indiquent clairement d'une part, le comportement semiconducteur de nos composés (pour les différentes concentrations x) et d'autre part, un gap indirect (R- Γ). L'investigation de la variation du gap énergétique en fonction de la concentration a montré celui-ci varie non linéairement.

La théorie semi-classique de Boltzmann a été considérée pour le calcul des propriétés thermoélectriques. Les résultats obtenus montrent que le coefficient de Seebeck, la conductivité électrique et le facteur de mérite dépendent fortement de dopage et de la température. D'après ces résultats, nous déduisons qu'une meilleure performance thermoélectrique peut être possible si la concentration $x=0.75$.