

N° d'ordre:



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès
Faculté des Sciences exactes
Département de physique

THESE DE DOCTORAT

Présenté par:

Daho Salah Eddine

Pour l'obtention du grade de

Docteur es science

Spécialité: Physique

Option: Physique des matériaux

THÈME

Contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques, thermodynamiques et électroniques des matériaux *II-VI* et de l'alliage skutterudite UFe_4Sb_{12} par la méthode ab-initio FP-LMTO.

Soutenu le: 2016 devant le jury :

Dr	LAZREG ABDELKADER	U. Djillali Liabès - SBA -	Président
Prof	AMERI MOHAMMED	U. Djillali Liabès - SBA -	Encadreur
Prof	DRIDI ZOULIKHA	U. Djillali Liabès - SBA -	Examinateur
Dr	BENSAID DJILLALI	C.U.B.B. Ain Temouchent	Examinateur
Dr	BENTOUAF ALI	U. de Chlef	Examinateur
Dr	ARBOUCHE OMAR	U. de SAIDA	Examinateur

2015 - 2016

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

REMERCIEMENTS

Ce travail à été effectué au Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux Avancés (LPCMA)) Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Djillali LIABES de SIDI BEL ABBES.

Je tiens tout particulièrement à remercier mon encadreur Monsieur AMERI MOHAMMED, Professeur à l'Université Djillali LIABES de SIDI BEL ABBES pour m'avoir accueilli dans son équipe, et avoir encadré ce travail, et qui m'a beaucoup soutenu durant ces années de recherche.

Je suis profondément reconnaissant à Monsieur LAZREG Abdelkader, Maître de conférences à l'Université Djillali LIABES de SIDI BEL ABBES qui a accepté de présider le jury de cette thèse. J'adresse aussi mes chaleureux remerciements à Madame DRIDI Zoulikha, Professeur à l'Université Djillali LIABES de SIDI BEL ABBES, à Monsieur BENSALIM Djillali, Maître de conférences à l'université de T'émouchent, à Monsieur BENTOUAF Ali, Maître de conférences à l'université de Chlef, et à Monsieur ARBOUCHE Omar, Maître de conférences à Université de Saida pour avoir accepté d'être des examinateurs de ma thèse, qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect.

Enfin, je remercie infiniment tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin durant la réalisation de ce travail et en particulier les membres de notre équipe de recherche.

Dédicaces

J'exprime ici ma grande gratitude à mes chers parents, pour leurs soutiens tout au long de ma vie, Cela restera un grand privilège inoubliable, que DIEU les protège "inchaa ALLAH".

Je dédie ce travail pour mes parentsEt pour ma chère sœur (Saliha) Et pour mes chers frères (Abdeslem, Imad). À ma petite fille Zineb, Mounaet à ma chère femme qui m'a soutenue durant toute ma formation et aux familles (DAHO,SEKER, LAHMER et BENOMARI...).

J'exprime également mes sincères reconnaissances à l'université de Djillali Liabes de Sidi Bel Abbes et à l'université Hassiba Ben Bouali de Chlef et tous mes collègues.

Listes des figures

- Figure (I.1) :** Schéma général de la procédure d'autocohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système.
- Figure (III.1):** Maille cubique centrée de la structure skutterudite. Le métal de transition est représenté en gris sombre et le pnictogène en gris clair.
- Figure (III.2):** Structure cristalline d'une skutterudite, les atomes M forment huit sous réseaux cubiques (site 8c) dans lesquels, pour six d'entre eux, viennent s'insérer les atomes X arrangés en plans rectangulaires (site 24g). Les deux cubes restant sont vides et peuvent accueillir des atomes. Les atomes M sont en coordination octaédrique
- Figure (III.3):** Structure cristalline des skutterudites remplies.
- Figure (III.4):** Mouvement de l'électron.
- Figure (III.5):** Variations sous champ magnétique de l'aimantation.
(a) et variation thermique de la susceptibilité magnétique.
(b) pour une substance diamagnétique.
- Figure (III.6):** Paramagnétisme des atomes libres.
- Figure (III.7):** Antiferromagnétisme : (a) réseau de spins - (b) $M(H)$; (c) $\chi \sim 1/T$
- Figure (III.8):** Ferromagnétisme :
(a) Réseau de spins - (b) Variation sous champ de l'aimantation ($T_j < T_c < T_2 < T_3$) (c) Variation thermique de $1/\chi$ - (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée
- Figure III.9:** Courbe d'aimantation d'un matériel! Non courbe de première aimantation (trait plein)
Cycle d'hystérésis (traits discontinus)
- Figure (III.10):** Ferrimagnétisme (a) Réseau de spins –
(b) Variation sous champ de l'aimantation
(c) Variation thermique de $1/\chi$ –
(d) Variation thermique de l'aimantation spontanée
- Figure (IV.1):** Structure chlorure de sodium (NaCl)
- Figure (IV.2):** Structure cubique du zinc blende ZnS (B3)
- Figure (IV.3):** La structure hexagonale wurtzite
- Figure (IV.4):** Variation de l'énergie totale de ZnS pour les structures NaCl (B1), zinc blende (B3), wurtzite (B4) en fonction du volume en utilisant la LDA et GGA.

Liste des figures

- Figure (IV.5):** Variation de l'énergie totale de ZnO pour les structures NaCl (B1), zinc blende (B3), wurtzite (B4) en fonction du volume en utilisant la LDA et GGA.
- Figure (IV.6):** Structure de bandes de ZnS B3 pour la LDA et GGA
- Figure (IV.7):** Structure de bandes de ZnO B4 pour la LDA et GGA
- Figure (IV.8):** Variation de l'énergie totale du $S_{1-x}O_xSn$ pour $x=0.25, 0.50$ et 0.75 (Zinc blende) en fonction du volume dans l'approximation LDA
- Figure (IV.9):** Variation de l'énergie totale du $S_{1-x}O_xSn$ pour $x=0.25, 0.50$ et 0.75 (Zinc blende) en fonction du volume dans l'approximation GGA
- Figure (IV.10):** Variation du paramètre de maille à l'équilibre de l'alliage $O_xS_{1-x}Zn$ en fonction de la concentration x en utilisant LDA et GGA comparé à l'approximation cristal virtuel VCA.
- Figure (IV.11):** Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration x dans l'alliage $O_xS_{1-x}Zn$ en utilisant LDA et GGA.
- Figure (IV.12):** Structure de bandes de l'alliage $O_xS_{1-x}Zn$ en utilisant la LDA et GGA.
- Figure (IV.13):** Energie du gap direct et indirect du $O_xS_{1-x}Zn$ en fonction de la concentration x en utilisant la LDA et GGA.
- Figure (IV.14):** variation du paramètre de courbure en fonction de la concentration de l'alliage $O_xS_{1-x}Zn$ en utilisant la LDA et GGA.
- Figure (IV.15):** Schéma représentant le gap, la bande de trous lourds, de trous légers
- Figure (IV.16):** Structure cristalline du skutterudite UFe_4Sb_{12} .
- Figure (IV.17):** La variation des énergies totales avec les volumes pour les états non-magnétiques, ferromagnétiques (FM) et anti-ferromagnétiques (AFM) pour UFe_4Sb_{12}
- Figure (IV.18):** Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte orthorhombique et monoclinique pour 0, 10, 20, 30, 40 et 50 GPa.
- Figure (IV.19):** Variation des constantes élastiques C_{11}, C_{12}, C_{44} et le module de compressibilité, le module de cisaillement G , le module de Young E et le coefficient de Poisson ν de UFe_4Sb_{12} en fonction de la pression
- Figure (IV.20):** Variation de la Vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne (v_l, v_s et v_m en $10^3 m/s$) pour UFe_4Sb_{12} , à des pressions différentes.
- Figure (IV.21):** Variation du volume relative V/V_0 de UFe_4Sb_{12} en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 10, 20, 30, 40 et 50 GPa.

Liste des figures

Figure (IV.22): *Variation du module de compressibilité B de UFe_4Sb_{12} en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 10, 20, 30, 40 et 50 GPa.*

Figure (IV.23): *la dépendance de la capacité calorifique (C_V) de UFe_4Sb_{12} en température. différentes pressions; 0, 10, 20, 30, 40 et 50 GPa .*

Figure (IV.24): *la variation de la température de Debye en fonction de la température à des pressions différentes de UFe_4Sb_{12}*

Figure (IV.25): *Variation du coefficient d'expansion thermique α de UFe_4Sb_{12} en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 10, 20, 30, 40 et 50 GPa*

Figure (IV.26): *Effet de la température sur l'énergie de Gibbs à différentes pressions pour UFe_4Sb_{12}*

Figure (IV.27): *Structure de bande (Spin up et Spin down) pour UFe_4Sb_{12}*

Liste des tableaux

Tableau (IV.1): Paramètres constitutifs de ZnS utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO dans les phases B1, B3 et B4.

Tableau (IV.2): Paramètres constitutifs de ZnO utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO dans les phases B1, B3 et B4.

Tableau (IV-3) : Paramètre de réseau a , paramètre de réseau interne c/a (entre crochet), module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 du composé ZnS pour les structures zinc blende(B3), wurtzite(B4) et NaCl(B1).

Tableau (IV-4) : Paramètre de réseau a , paramètre de réseau interne c/a (entre crochet), module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 du composé ZnO pour les structures zinc blende(B3), wurtzite(B4) et NaCl(B1).

Tableau (IV-5): Energie du gap de l'alliage ZnS (B3) en fonction de la concentration E_{Γ}^{Γ} (eV) : énergie du gap direct, E_{Γ}^X (eV) : énergie du gap indirect).

Tableau (IV-6): Energie du gap de l'alliage ZnO (B4) en fonction de la concentration E_{Γ}^{Γ} (eV) : énergie du gap direct, E_{Γ}^X (eV) : énergie du gap indirect).

Tableau (IV.7): Paramètres constitutifs de l'alliage $O_xS_{1-x}Zn$ utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO.

Tableau (IV.8) : Calcul du paramètre du réseau a_{eq} , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 pour l'alliage $O_xS_{1-x}Zn$.

Tableau (IV-9): Energie du gap de l'alliage $O_xS_{1-x}Zn$ (Zinc blende) en fonction de la concentration (énergie du gap direct et du gap indirect).

Tableau (IV.10): Décomposition du bowing optique des gaps direct $O_xS_{1-x}Zn$ ($x=0.25, 0.50$ et 0.75): Déformation de volume (VD), échange de charge (CE) et relaxation structurale (SR).

Tableau (IV.11): Masse effectives de l'électron (m_e^*) , trou léger (m_{lh}^*) et trou lourd (m_{hh}^*) de l'alliage $O_xS_{1-x}Zn$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) en utilisant la LDA et GGA.

Tableau (IV.12) : Paramètre de réseau a_0 (en Å), positions atomiques y and z de l'atome Sb, module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 ainsi l'énergie total à l'équilibre E_0 (en Ryd) de UFe_4Sb_{12} .

Tableau (IV.13): Les constantes élastiques C_{11}, C_{12}, C_{44} (GPa) , modules de compressibilité, modules de cisaillement G (GPa) et de Young E (GPa), coefficients de Poisson ν et le paramètre d'anisotropie A et le rapport B/G pour UFe_4Sb_{12}

Liste des tableaux

calculée à 0, 10, 20,30, 40 et 50 GPa.

Tableau (IV.14): *Vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne (v_l, v_s et v_m , en 10^3m/s) et la température de Debye (θ_D en K) pour $\text{UFe}_4\text{Sb}_{12}$, calculée à 0, 10, 20,30, 40 et 50 GPa.*

Tableau (IV.15): *Le moment magnétique total (μ_B) et atomique (μ_B) de Fe, Sb et U pour $\text{UFe}_4\text{Sb}_{12}$ calculés par la LSDA.*

SOMMAIRE

<i>Introduction Générale</i>	1
------------------------------------	---

Chapitre I : La Théorie de la fonctionnelle de densité

I.1 Introduction.....	5
I.2 Approximation de Born-Oppenheimer.....	6
I.3 Approximation de Hartree.....	7
I.4 Approximation de Hartree-Fock.....	8
I.5 Théorie de la fonctionnelle de densité.....	10
I.6 Approximation de la densité locale.....	14
I.7 Approximation des gradients généralisés.....	16
I.8 Approximation de la densité de spin locale LSDA.....	17
I.9 La self-consistance dans le calcul de la DFT.....	17
Références du chapitre I.....	20

Chapitre II : La méthode de calcul FP-LMTO

II.1 Introduction.....	21
II.2 La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO).....	22
II.3 Instructions de base.....	23
II.4 Fonctions de base.....	23
II.4.1 Sphères muffin-tin.....	24
II.4.2 Transformée de Fourier de la pseudo LMTOs.....	26
II.5 Hamiltonien et matrice du chevauchement.....	28
II.6 Le potentiel d'échange et de corrélation.....	29
II.7 Les fonctions d'onde.....	29
II.8 La densité de charge.....	30
II.8.1 Expressions.....	30
II.8.2 Densité du cœur.....	31

II.9 Équation radiale de Schrödinger.....	32
II.9.1 Cas non relativiste.....	32
II.9.2 Cas relativiste.....	33
Références du chapitre II.....	34

Chapitre III : Présentation des matériaux

III.1 Les matériaux II-VI.....	35
III.2 Les skutterudite	36
III.2 Structure cristalline des skutterudites binaires et remplies.....	36
III.2.1 Structure cristalline des skutterudites binaires MX_3	36
III.2.2 Particularités des skutterudites remplies RT_4X_{12}	38
III.3 Propriétés magnétiques.....	39
III.3.1 Diamagnétisme.....	40
III.3.2 Paramagnétisme.....	40
III.3.3 Antiferromagnétisme.....	41
III.3.4 Ferromagnétisme.....	42
III.3.5 Ferrimagnétisme.....	44
Références du chapitre III.....	45

Chapitre IV: Résultats et discussions

IV.1 Détails de calcul.....	46
IV.2 Configuration électronique des composés.....	47
IV.3 Les principales structures étudiées.....	47
IV.4 Equation d'état	49
IV.5 Les propriétés structurales électroniques de ZnS et ZnO.....	49
IV.5.1 Les propriétés structurales.....	49
IV.5.2 Propriétés électroniques.....	54
IV.6 Définition de l'alliage.....	56
IV.6.1 Classification des alliages.....	57
IV.6.1.1 Alliage binaire.....	57
IV.6.1.2 Alliage ternaire.....	57
IV.6.1.3 Alliage quaternaire.....	57
IV.7 Les Propriétés structurales et électroniques del'alliage $O_xS_{1-x}Zn$	58

IV.7.1 Etudes structurales de l'alliage $O_xS_{1-x}Zn$	59
IV.7.2 Etudes électroniques de l'alliage $O_xS_{1-x}Zn$	64
IV.8 Masse effective.....	68
IV.9 Propriétés structurales du skutterudite UFe_4Sb_{12}	71
IV.10 Les propriétés élastiques du skutterudite UFe_4Sb_{12}	73
IV.11 Température de Debye et les vitesses des ondes élastiques du skutterudite	78
UFe_4Sb_{12}	
IV.12 Propriétés thermodynamiques du skutterudite UFe_4Sb_{12}	80
IV.13 Propriétés électroniques et magnétiques du skutterudite UFe_4Sb_{12}	87
Références du chapitre IV.....	89

Introduction Générale

“L’imagination est plus importante que le savoir.”

Albert Einstein

Introduction générale

La physique de la matière condensée et les sciences des matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans les applications technologiques. La conception et la fabrication de matériaux nouveaux avec une compréhension et une maîtrise de plus en plus fines de leurs propriétés, souvent étonnantes tels que les alliages spéciaux, matériaux composites très légers et très résistants, cristaux liquides, semiconducteursetc. constitue un domaine très actif de la recherche et de la technologie moderne qu'ont connus les sociétés ont été étroitement associées à l'évolution spectaculaire de la diversité et des performances des nouveaux matériaux avec une compréhension et une maîtrise de plus en plus fines de leurs structure, stabilité de phase, et diverses propriétés structurales, thermodynamiques, électroniques et mécaniques, etc.

C'est au cours des années 1960 qu'ont été développés les programmes de recherche les plus importants dans ce domaine à partir des matériaux semi-conducteurs. Les semi-conducteurs se présentent sous plusieurs compositions chimiques avec une grande variété de structures cristallines. Quelques semi-conducteur présentent un comportement magnétique ou ferroélectriques, d'autres deviennent supraconducteurs. Dans les recherches sur les matériaux électroniques, les progrès scientifiques et technologiques sont intimement liés. Le besoin technologique en matériaux électroniques extrêmement purs et bien caractérisés nécessite le développement de nouvelles méthodes expérimentales et théoriques.

Les diverses techniques de calcul des propriétés des matériaux à l'état solide mises au point au cours de ces dernières années sont nombreuses, et en distinctif les méthodes Ab-initio[1], qui sont devenues un outil indispensable pour prédire et définir les différentes propriétés des matériaux. Dans certains cas, des prévisions de nouveaux matériaux ont été faites et plus tard sont validées par des mesures expérimentales.

Les méthodes Ab-initio [1] ont été très utilisées pendant plus d'une décennie déjà. La plupart de ces méthodes subissent des mises à jour continues qui s'adaptent à la rapidité et à la capacité de mémoire des calculateurs. Ces méthodes de calcul Ab-initio sont un outil très puissant pour la prédiction et l'étude de nouveaux matériaux, sous différentes conditions où l'expérience est presque impossible à réaliser, voir même dangereuse, destructive ou polluante. Les semi-conducteurs appartenant à la famille des éléments II-VI sont caractérisés par une large bande interdite (gap énergétique) et ils se cristallisent dans la phase zinc blende. Ces matériaux jouent un rôle de plus en plus important dans la réalisation des dispositifs électroniques et optoélectronique.

Introduction générale

En combinant des composés binaires semi-conducteurs II-VI, nous obtenons de nouveaux alliages permettant de diversifier les propriétés physiques telles que la bande interdite, l'accord de maille, et la constante diélectrique; afin de répondre à la nécessité des applications des dispositifs de la nouvelle génération dans le domaine de l'optique nonlinéaire, l'électronique, les détecteurs photovoltaïques, les diodes électroluminescentes, les cellules solaires, les photo détecteurs et les transistors et les diodes laser pulsées.

Pendant plus d'une décennie, les semi-conducteurs II-VI ont un intérêt croissant dû à leur application en optoélectronique. Les semi-conducteurs II-VI à larges bandes interdites sont des émetteurs efficaces dans la gamme spectrale bleu-UV et ils promettent d'être des systèmes probables pour remplacer des matériaux comme GaN dans la fabrication des diodes laser [2]. En dépit de quelques similitudes, chacun des semi-conducteurs II-VI possède ses propres propriétés physiques.

Les composés II-VI constituent une classe de matériaux semiconducteurs qui, par certaines de leurs propriétés, peuvent se comparer aux semiconducteurs III-V (GaAs-InP). Jusqu'à présent leur développement s'est trouvé principalement lié aux besoins de la détection et de l'imagerie infrarouge, et plus récemment dans les longueurs d'onde correspondant aux transmissions optiques, et ils promettent d'être des systèmes probables pour remplacer des matériaux comme GaN dans la fabrication des diodes laser [2]. ainsi à la réalisation des composants électroluminescents et optoélectroniques. Ces composés se distinguent des autres semiconducteurs par leurs capacités à supporter des environnements extrêmes en pression, température et puissance dissipée [3-6].

On peut ainsi penser pouvoir mieux mettre à profit tout un ensemble de propriétés remarquables pour la réalisation de nouveaux dispositifs. La structure électronique de ces matériaux présente en effet un certain nombre de particularités que l'on ne retrouve dans aucune autre famille de semiconducteurs : large gamme de bande interdite, existence des transitions électroniques (métal/semiconducteur et gap direct/indirect).

La production d'énergie est assurée principalement par les combustibles fossiles (pétrole, gaz) qui semblaient inépuisables et qui ont jusque-là étanché la soif inextinguible d'énergie. Toutefois, ces combustibles sont en voie d'épuisement, comme en témoigne la flambée des prix du pétrole. La consommation de l'énergie va accroître de façon considérable d'ici 2050. C'est pourquoi la production d'électricité à partir de chaleur perdue aux moyens des modules thermoélectriques (application de l'effet Seebeck) se dévoile à ce jour comme une voie très prometteuse. Par ailleurs, des matériaux thermoélectriques pouvant être utilisés pour dégager la chaleur par effet Peltier, notamment pour refroidir des composants de la microélectronique.

Cette thèse se compose de quatre chapitres. Dans le premier nous représentons la théorie sur laquelle sont basés nos calculs de structures électroniques à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). On présente : l'équation de Schrödinger, l'approximation de Born-Oppenheimer, les équations de Kohn et Sham, les approximations de la densité locale et du gradient généralisé et ainsi l'approximation de densité de spin locale (LSDA) est la méthode de la résolution des équations de Kohn et Sham.

Dans le deuxième chapitre, nous énoncerons successivement la méthode utilisée dans nos calculs, qui est la méthode FP-LMTO et le troisième chapitre sera porté sur l'alliage et la présentation des matériaux à base de Zinc et les skutterudites.

Les deux derniers chapitres sont consacrés aux présentations des matériaux et les résultats et discussions : premièrement, nous avons fait la présentation des matériaux étudiés et les détails de calcul. Ensuite nous présentons nos résultats et leurs interprétations relatifs aux propriétés structurales, électroniques des composés binaires ZnS, ZnO et du ternaire $O_xS_{1-x}Zn$. Pour le skutterudite UFe_4Sb_{12} nous avons exploré les différentes les différentes propriétés structurales, élastiques, thermodynamiques, électroniques et magnétiques. Et nous allons terminer notre travail avec une conclusion générale et des perspectives.

References

Références

- [1] C. Pisani, R. Dovesi and C. Roetti, Hatree-Fock ab- initio treatment of crystalline systems, Springer-Verlag, (1986)
- [2] A.S. Dissanayake, S.X. Huang, H.X. Jiang, J.Y. Lin, Phys. Rev. B 44 (1991) 13343.
- [3]. R.P. Rao, J. Mater. Sci. 5 (1986) 3357.
- [4]. J. Versluys, D. Poelman, D. Wanters, R.L.V. Meirhaeghe, J. Phys. Condens. Matter 13 (2001) 5709.
- [5]. A.N. Kravtsova, I.E. Stekhin, A.V. Soldatov, Phys. Rev. B 69 (2004) 134109.
- [6]. S. Hakamata, M. Ehara, H. Kominami, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka, Applied Surface Sciences 244 (2005) 469.

Chapitre I

La Théorie de la fonctionnelle de densité

Chapitre I

Théorie de la fonctionnelle de densité

I. 1 Introduction :

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

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

où : E est l'énergie totale du système

Ψ sa fonction d'onde (fonction propre)

\hat{H} son hamiltonien.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : soit répulsion ou attraction, suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{I.2})$$

$$\hat{T}_n = \sum_I^N -\frac{\hbar^2}{2M_n} \nabla_I^2 : \text{l'énergie cinétique des noyaux}$$

$$\hat{T}_e = \sum_i^N -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 : \text{l'énergie cinétique des électrons.}$$

$$\hat{V}_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_I^N \sum_{\substack{J=1 \\ J \neq I}}^N \frac{e^2}{|R_I - R_J|} : \text{l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux}$$

$$\hat{V}_{n-e} = \sum_{i=1}^N \sum_I \frac{Z_I e^2}{|r_i - R_I|} : \text{l'énergie potentielle d'attraction noyaux - électrons}$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} : \text{l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons}$$

L'équation (I.1), équation d'*Erwin Schrödinger* (1926) avec \hat{H} s'est révélée être extrêmement difficile à résoudre, même dans les cas les plus simples. Effectivement lorsque le nombre d'atomes augmente, les difficultés du calcul augmentaient de façon exponentielle. Ainsi, lorsque l'on considère un certain nombre d'électrons N , ces fonctions d'ondes dépendent de leurs N coordonnées tridimensionnelles. Par suite, la fonction globale dépend de $3N$ variables.

I.2 Approximation de Born-Oppenheimer :

Etant donné que la masse des noyaux est beaucoup plus grande que celle des électrons, le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent [1]. A chaque instant le système électronique peut être considéré dans l'état fondamental de chaque configuration ionique instantané. Cette approximation, également connue sous le nom d'approximation adiabatique a permis de séparer les mouvements des électrons à ceux des noyaux. La fonction d'onde totale du système des électrons et des noyaux peut alors être factorisée comme produit de deux fonctions d'ondes, une pour les noyaux et l'autre pour les électrons seuls. L'hypothèse, considérée dans la plupart des cas intéressante mais il existe des situations où l'accouplement du mouvement électronique à celui des noyaux est important comme dans la théorie de polarons dans les manganites. L'approximation adiabatique échoue quand l'état fondamental électronique est presque dégénéré.

Dans l'approximation adiabatique l'équation (I.2) devient :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (\text{I.3})$$

L'approximation de *Born-Oppenheimer* est qualifiée d'*adiabatique* car elle consiste à séparer le problème électronique de celui des vibrations du réseau.

I.3 Approximation de Hartree :

Cette approximation, également connue sous le nom de champ moyen, consiste à réduire le problème de N électrons en interaction à un problème de N électrons indépendants se déplaçant dans le champ moyen dû à tous les autres électrons. Le champ est calculé à partir de la densité totale des électrons. Dans l'approximation de Hartree [2] la fonction d'onde à N corps $\Psi(r)$ est remplacée par le produit de fonctions d'onde à une particule $\Psi_i(r_i)$:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_i^N \psi_i(r_i) \quad (\text{I.4})$$

L'équation de Schrödinger devient :

$$[-\nabla_i^2 + V_i^H + V_i^{ext}(r)]\psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{I.5})$$

Où maintenant, nous utilisons les unités atomiques en Rydberg

($\hbar = 2m = e^2 = 1$). Le potentiel de Hartree est :

$$V_i^H(r) = \int \frac{n_i(r')}{|r-r'|} dr' \quad (\text{I.6})$$

Obtenu à partir de l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 V_i^H(r) = 4\pi n_i(r) \quad (\text{I.7})$$

et le potentiel ionique externe :

$$V_i^{ext}(r) = -\sum_I \frac{Z_I}{|r_i - R_I|} \quad (\text{I.8})$$

avec la densité électronique exprimée dans le potentiel de Hartree, définie par :

$$n_i(r) = \sum_{j=1, j \neq i}^{occ} |\psi_j(r)|^2 \quad (\text{I.9})$$

En principe, en calculant le potentiel de Hartree pour l'électron i sa densité ne devrait pas être incluse, comme il est explicitement écrit ($j \neq i$) dans la définition de $n_i(r)$. Dans la pratique, cette restriction rend les calculs très difficiles et la densité totale est utilisée à sa

place. En faisant ainsi introduire une fausse interaction d'un électron avec lui-même. C'est, cependant, pas le seul inconvénient principal de l'approximation de Hartree.

Enfin, maintenant nous avons les moyens de résoudre le problème électronique. Cependant nous sommes confrontés à un ensemble couple d'équations, un pour les fonctions d'onde et la seconde pour le potentiel

de Hartree. La manière de procéder est d'employer une procédure auto-cohérente : commencer par une densité d'essai $n(r)$ et calculer le potentiel $V^H(r)$ en utilisant l'équation de Poisson, puis résoudre l'équation de Schrödinger pour déterminer les fonctions d'ondes et la densité électronique. La densité de sortie (output) est comparée à celle d'essai, s'ils diffèrent sensiblement alors le cycle est continue avec la densité de sortie utilisée comme entrée (input) pour l'équation de Poisson.

La déficience principale de l'approximation de Hartree est que les fonctions d'onde calculées dans cette approximation sont loin de représenter la réalité. Les électrons sont des fermions et par conséquent ils obéissent au principe d'exclusion de Pauli. Le principe déclare que la fonction d'onde totale d'un système des fermions est antisymétrique sous la permutation de deux particules quelconques et la fonction d'onde de Hartree $\Psi(r)$ viole ce principe.

I.4 Approximation de Hartree-Fock :

Afin de remédier à la déficience de l'approximation de Hartree, Fock [3] a construit une fonction d'onde à plusieurs électrons en tenant compte de la condition d'antisymétrie dû au principe de Pauli. Dans l'approximation résultante de Hartree-Fock (HF) [3], la fonction d'onde est écrite sous forme d'un déterminant de Slater de fonctions d'onde à un électron :

$$\Psi_{e(r_1\sigma_1, \dots, r_N\sigma_N)} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1\sigma_1) & \psi_1(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_1(r_N\sigma_N) \\ \psi_2(r_1\sigma_1) & \psi_2(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_2(r_N\sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(r_1\sigma_1) & \psi_N(r_2\sigma_2) & \dots & \psi_N(r_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (\text{I.10})$$

Où r et σ sont les variables de position et de spin de l'électron, respectivement. Le principe variationnel nous permet de calculer la fonction d'onde en minimisant l'énergie totale par rapport aux fonctions d'ondes à un électron. Ce sont les paramètres de la procédure

variationnelle. Dans la pratique, les fonctions d'onde à une particule sont souvent écrites comme développements en termes d'orbitales gaussiennes ou de type Slater et les paramètres variationnels sont les coefficients de ces développements. Nous sommes alors menés à résoudre encore une équation d'onde à un électron qui est une généralisation de l'équation de Hartree :

$$[-\Delta_i + V_i^H(r) + V_i^{ext}(r) + V_i^x(r)]\psi_i(r) = \epsilon_i\psi_i(r) \quad (\text{I.11})$$

Où $V_i^H(r)$ et $V_i^{ext}(r)$ sont les mêmes potentiels définis précédemment, et le nouveau terme $V_i^x(r)$ est l'opérateur d'échange de Fock défini par son action sur la fonction d'onde $\psi_i(r)$ comme suit :

$$V_i^x(r)\psi_i(r) = -\sum_j \delta_{\sigma_i\sigma_j} \psi_j(r) \int \frac{\psi_j^*(r')\psi_i(r)}{|r-r'|} dr' \quad (\text{I.12})$$

Ce potentiel disparaît pour des électrons avec des spins antiparallèles. C'est un opérateur intégral non local qui rend l'équation de HF très difficile à résoudre. Le terme d'échange de Fock est dû à la nature que les électrons sont des fermions et est donc purement quantique. L'interaction électron-électron induit un terme additionnel, pas présent dans la théorie de HF, connu sous le nom de l'énergie de corrélation qui est la différence entre l'énergie exacte du système et l'énergie de Hartree-Fock. Les corrélations dans la théorie de HF sont calculées dans la pratique en utilisant la méthode de l'interaction de configuration (CI) [4], où une combinaison linéaire des déterminants de Slater correspondants aux états excités mixés. Les calculs deviennent cependant trop chers et peuvent être effectués seulement pour des systèmes réduits.

L'approximation de HF surestime les solutions quand la symétrie est brisée et surestime aussi le gap énergétique des semi-conducteurs et des isolants. Elle peut également donner un isolant où des systèmes sont connus pour être métalliques. Elle vaut la peine de mentionner ici une approximation locale présentée par Slater [5] pour résoudre les équations de HF qui est un précédent important à l'approximation de densité locale discutée ci-dessous. Dans cette approximation le potentiel d'échange de Fock non local est remplacé par un potentiel local égal à celui d'un gaz homogène d'électron de densité $n(r)$:

$$V_x(\mathbf{r}) = -6\alpha \left[\frac{3n(\mathbf{r})}{2\pi} \right]^{1/2} \quad (\text{I.13})$$

où α est changé pour améliorer les résultats obtenus, habituellement comparés à ceux obtenus par Hartree-Fock. Elle est devenue populaire parce que son implémentation est beaucoup plus facile que l'approximation de HF.

I.5 Théorie de la fonctionnelle de densité :

La quantité fondamentale dans la théorie de Hartree et de Hartree-Fock est la fonction d'onde électronique. Il y a une alternative, cependant qui se consiste à utiliser la densité électronique comme quantité fondamentale pour résoudre le problème électronique. L'approximation de Thomas-Fermi était la première tentative à introduire la densité comme variable fondamentale au lieu de la fonction d'onde. Dans cette approximation les électrons sont traités comme des particules indépendantes et leurs interactions mutuelles sont décrites seulement par le terme de Hartree. L'énergie cinétique est écrite en tant que fonctionnelle de la densité électronique. Cependant, elle mène aux résultats qui n'ont pas une réalité physique pour la plupart des systèmes : densité infinie près du noyau d'un atome, affaiblissement lent de la charge loin du noyau, absence de la liaison chimique et de ferromagnétisme. Cet échec est dû à l'expression trop simplifiée pour la fonctionnelle énergie cinétique en termes de densité électronique. Le concept d'utiliser la densité comme quantité fondamentale plus tard a été formulé rigoureusement par Hohenberg et Kohn qui ont créés les bases de la théorie de fonctionnelle de densité (DFT en anglais).

En DFT toutes les propriétés de l'état fondamental d'un système d'électrons sont exprimées en tant que fonctionnelles de la densité électronique de l'état fondamental. Hohenberg et Kohn [6] ont formulés deux Théorèmes de base du DFT : Pour un système de N électrons en interaction avec un état fondamental non dégénéré.

1. Le potentiel externe V^{ext} est déterminé uniquement par la densité électronique $n(\mathbf{r})$ de l'état fondamental, avec une constante additive.
2. L'énergie totale du système est minimisée par la densité électronique $n(\mathbf{r})$ de l'état fondamental.

Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de densité

Le premier des deux théorèmes est la conséquence que la connaissance de la densité d'état fondamental $n(r)$ détermine complètement l'hamiltonien du système. Ce dernier étant fixe par le potentiel qui est lui-même fixé par la densité. Une fois l'hamiltonien connu, toutes les propriétés de l'état fondamental sont complètement déterminées. Le théorème réduit ainsi le problème de N électrons à la détermination d'une fonction à trois variables, c.-à-d., la densité $n(r)$.

Le deuxième théorème permet de déterminer la densité de l'état fondamental par la minimisation de la fonctionnelle énergie, qui est tout simplement le principe variationnel.

L'énergie totale d'un système électronique en interaction dans un potentiel V^{ext} externe est écrite sous la forme :

$$E[n] = F[n] + \int V^{ext}(r)n(r)dr \quad (I.14)$$

où :

$$F[n] = T[n] + V^{ee}[n] \quad (I.15)$$

est la fonctionnelle de la seule densité d'état fondamental. Le premier terme $T[n]$, étant l'énergie cinétique et le second terme $V^{ee}[n]$, la répulsion coulombienne. La fonctionnelle $F[n]$ est universelle et indépendante du potentiel externe. Par conséquent, si une bonne approximation peut être trouvée pour $F[n]$, elle devrait être valide pour tous les potentiels externes possibles.

En minimisant $E[n]$ avec la contrainte

$$\int n(r)dr = N \quad (I.16)$$

N étant le nombre total d'électrons, ce qui donne l'énergie totale et la densité n de l'état fondamental. Malheureusement la fonctionnelle F n'est pas connue.

Kohn et Sham [7] ont suggérés l'existence d'un système fictif des électrons sans interaction, qui a la même densité d'état fondamental que le système original en interaction.

Pour le système fictif la fonctionnelle $F[n]$ est alors :

$$F[n] = T_0[n] \quad (I.17)$$

et sa fonctionnelle énergie est :

$$E[n] = F[n] + \int V^{eff}(r)n(r)dr \quad (I.18)$$

Pour le système original en interaction (Eq. I.15) la fonctionnelle $F[n]$ est écrite comme somme de l'énergie cinétique du système sans interaction et des termes additionnels dûs aux interactions électron-électron :

$$F[n] = T_0[n] + \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}[n] \quad (I.19)$$

Ceci définit la fonctionnelle échange et corrélation $E_{xc}[n]$ qui contient les interactions entre électrons non incluses dans le premier terme. Le deuxième terme du coté droit est le terme classique de Hartree V^H . La fonctionnelle énergie du système en interaction est maintenant :

$$\begin{aligned} E[n] &= F[n] + \int V^{ext}(r)n(r) dr \\ &= T_0[n] + \int n(r)[V^{ext}(r) + V^H(r)]dr + E_{xc}[n] \end{aligned} \quad (I.20)$$

En minimisant l'énergie totale par rapport à la densité, comme il est indiqué dans le deuxième théorème donne :

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(r)} = \frac{\delta T_0[n]}{\delta n(r)} + V^{ext}(r) + V^H(r) + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} = \mu \quad (I.21)$$

où μ est un multiplicateur de Lagrange qui assure que le nombre d'électrons est N . L'application du principe variationnel au système sans interaction rapporte :

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(r)} = \frac{\delta T_0[n]}{\delta n(r)} + V^{eff}(r) = \mu \quad (I.22)$$

En comparant les deux dernières équations, nous voyons que les deux systèmes sont identiques si nous avons :

$$V^{eff}(r) = V^{ext}(r) + V^H(r) + V_{xc}(r) \quad (I.23)$$

où le potentiel d'échange et de corrélation V_{xc} est défini par :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)} \quad (I.24)$$

Il suit alors, par la résolution des équations de Kohn et Sham (KS) à une particule

$$H_{KS}\Psi_i(r) = [-\Delta_i + V_i^{eff}(r)]\Psi_i(r) = E_i\Psi_i(r) \quad (I.25)$$

du système fictif, on peut déterminer la densité à une particule du système en interaction :

$$n(r) = \sum_{i=1}^{occ} |\psi_i(r)|^2 \quad (I.26)$$

C'est une simplification significative du problème de plusieurs électrons. Les équations de Kohn et Sham sont semblables à celles de Hartree que nous savons résoudre d'une façon auto cohérente (self-consistante). Cependant, le principe des valeurs propres ϵ_i et les vecteurs propres Ψ_i ne devraient pas être considérés comme des excitations élémentaires et les fonctions d'onde à un électron du système réel. Ils correspondent au système auxiliaire et devraient donc être considérés comme des constructions mathématiques qui nous aident à résoudre le problème original. Cependant, les niveaux d'énergie de KS et ceux obtenus par des travaux expérimentaux sont souvent en bon accord pour des métaux et pour des systèmes où les corrélations sont petites ou modérées.

Dans le formalisme de Kohn et Sham, l'énergie totale $E[n]$ de l'état fondamental du système électronique est donnée par :

$$E = \sum_i^{occ} \epsilon_i - \iint \frac{n(r)n(r')}{|r-r'|} dr dr' - \int n(r)V_{xc}(r)dr + E_{xc}[n] \quad (I.27)$$

où les trois derniers termes sont des corrections pour le double compte dans la somme des valeurs propres. En traitant les énergies cinétiques et électrostatiques exactes on espère que la partie d'échange et de corrélation est seulement une petite contribution et son traitement approximatif plus tard devrait être un problème mineur. Tandis que c'est le cas dans beaucoup

de systèmes, il y a d'autres, qui sont corrélés où il n'est plus possible d'ignorer les erreurs faites par l'approximation de l'échange et de corrélation.

I.6 Approximation de la densité locale :

Le formalisme de la DFT présenté jusqu'ici, traite le problème d'un système d'électrons en interaction exact. Cependant, la présence du terme d'échange et de corrélation qui est inconnu a besoin d'être approximé afin de résoudre les équations de la DFT. L'approximation la plus utilisée couramment pour la fonctionnelle énergie d'échange et de corrélation est l'approximation de densité locale (LDA en anglais). Cette approximation est valide dans le cas où la densité de charge $n(r)$ varie lentement en fonction de r . L'énergie d'échange et de corrélation est donnée, dans l'approximation LDA [7], par :

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int n(r) \epsilon_{xc}(n(r)) dr \quad (\text{I.28})$$

où $\epsilon_{xc}(n)$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme en interaction de densité n .

L'énergie $\epsilon_{xc}[n]$ peut être scindée en deux contributions :

$$E_{xc}[n] = E_x + E_c \quad (\text{I.29})$$

avec $E_x[n]$ l'énergie d'échange et $E_c[n]$ l'énergie de corrélation.

Gaz homogène d'électrons

Les systèmes simples jouent un rôle très important dans la science. Par exemple, l'atome d'hydrogène est un paradigme pour toute la physique atomique. De la même manière le gaz homogène d'électrons [8] est un paradigme pour la physique de l'état solide et également pour la théorie de la fonctionnelle de densité. Dans ce système, la densité électronique $n(r)$ est uniforme ou constante dans tout l'espace, et le nombre d'électrons est ainsi infini. La charge négative des électrons est neutralisée par un fond rigide, positif et uniforme. Nous pourrions imaginer créer un tel système près, en commençant par un métal simple, considéré comme cristal parfait formé par des électrons de valence et des ions, et puis séparer les

électrons hors les ions pour faire le fond uniforme de charge positive. En faite le sodium est un bon exemple de gaz homogène d'électrons.

La suite, on va donner les différentes expressions des énergies, cinétique, d'échange et de corrélation pour un gaz d'électrons de densité uniforme n .

• Energie cinétique

Soit $N = nv$ le nombre d'électrons dans un cube de volume v . Ces électrons occupent les N basses orbitales de Kohn et Sham, c.-à-d., ceux pour lesquelles $k < k_F$:

$$N = 2 \frac{v}{(2\pi)^3} \int_0^{k_F} dk 4\pi k^2 = v \frac{k_F^3}{3\pi^2} \quad (\text{I.30})$$

où k_F est le vecteur d'onde de Fermi. Il est clair que :

$$n = \frac{k_f^3}{2\pi^2} = \frac{3}{4\pi r_s^3} \quad (\text{I.31})$$

avec r_s le rayon de Seitz, c'est le rayon de la sphère qui contient un électron au moyenne.

L'énergie cinétique est donc :

$$t(n) = \frac{3}{5} \frac{k_f^3}{2} = \frac{3}{10} (3\pi^2 n)^{2/3} = \frac{3}{10} \frac{(9\pi/4)^{2/3}}{r_s^2} \quad (\text{I.32})$$

• Energie d'échange

L'énergie d'échange d'un gaz homogène d'électrons est donnée par :

$$e_x(n) = - \frac{3}{4\pi} k_f = - \frac{3}{4\pi} (3\pi^2 n)^{1/3} = - \frac{3}{4\pi} \frac{(9\pi/4)^{1/3}}{r_s} \quad (\text{I.33})$$

• Energie de corrélation

Les expressions analytiques exactes pour l'énergie de corrélation par électron $e_c(n)$ d'un gaz homogène, sont connues seulement dans les limites extrêmes.

○ À haute densité ($r_s \rightarrow 0$) :

$$e_c(n) = c_0 \ln r_s - c_1 + c_2 r_s \ln r_s - c_3 r_s + \dots \quad (\text{I.34})$$

Déterminée par la théorie des perturbations de N corps [9]. Les deux constantes positives $c_0= 0.031091$ [9] et $c_1= 0.046644$ [10] sont connues.

○À faible densité ($r_s \rightarrow \infty$) : l'énergie de corrélation est [11] ;

$$e_c(n) \rightarrow -\frac{d_0}{r_s} + \frac{d_1}{r_s^{3/2}} + \dots \quad (\text{I.35})$$

Les constantes $d_0= -9/10$ et d_1 peuvent être estimées par l'énergie électrostatique de Madelung et l'énergie de vibration au zéro absolu respectivement.

Une expression qui englobe les deux limites (I.31) et (I.32) est [12] :

$$e_c(n) = -2c_0(1 + \alpha_1 r_s) \ln \left[1 + \frac{1}{2c_0(\beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s + \beta_3 r_s^{3/2} + \beta_4 r_s^2)} \right] \quad (\text{I.36})$$

Avec :

$$\beta_1 = \frac{1}{2c_0} \exp\left(-\frac{c_1}{2c_0}\right) \quad (\text{I.37})$$

$$\beta_2 = 2c_0\beta_1^2 \quad (\text{I.38})$$

Les coefficients $\alpha_1= 0.21370$, $\beta_3= 1.6382$, et $\beta_4= 0.49294$ sont trouvés par ajustement des énergies de corrélation aux estimations exactes de Monte Carlo quantique [13] pour $r_s= 2, 5, 10, 20, 50$ et 100 .

I.7 Approximation des gradients généralisés :

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres cas elle a présenté des contradictions avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consistant à tenir en compte les variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé (GGA, generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (\text{I.39})$$

$f[\rho(r), \nabla\rho(r)]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient.

Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de Perdew et al. (1992) [14], et Perdew et al. (1996) [15]. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [16] et Perdew [17].

I.7 Approximation de la densité de spin locale LSDA :

Il existe également une version de la LDA qui permet de prendre en compte le spin électronique : c'est l'approximation de la densité de spin LSDA. L'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{XC}^{LSDA}(\rho\uparrow, \rho\downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho\uparrow(r), \rho\downarrow(r)) dr \quad (I.40)$$

Comme remarque importante, deux contributions forment l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électrons libres:

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho) \quad (I.41)$$

ε_{xc} est l'énergie d'échange et ε_c est l'énergie de corrélation.

Dans l'approximation de la densité locale, l'énergie totale d'échange et de Corrélation $E_{xc}[\rho]$ s'écrit:

$$E_{xc} = \frac{e^2}{2} \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] \quad (I.42)$$

L'énergie de corrélation est quant à elle surestimée, mais, dès lors qu'elle ne contribue que faiblement à l'énergie totale, l'erreur est petite. La densité électronique étant considérée comme localement uniforme, les systèmes pour lesquels la densité varie brusquement ne peuvent être décrits correctement.

I.8 La self-consistance dans le calcul de la DFT :

Le calcul d'un potentiel autocohérent, ou d'une densité électronique autocohérente, consiste en fait à résoudre les équations de Kohn et Sham de façon autocohérente (Self-consistent field). La procédure habituelle est d'écrite sur le schéma de la figure (I.1). Le point de départ du calcul est une structure cristalline, ou plus généralement des positions atomiques

dans une cellule donnée (on peut donc traiter une structure désordonnée si l'on a des positions atomiques).

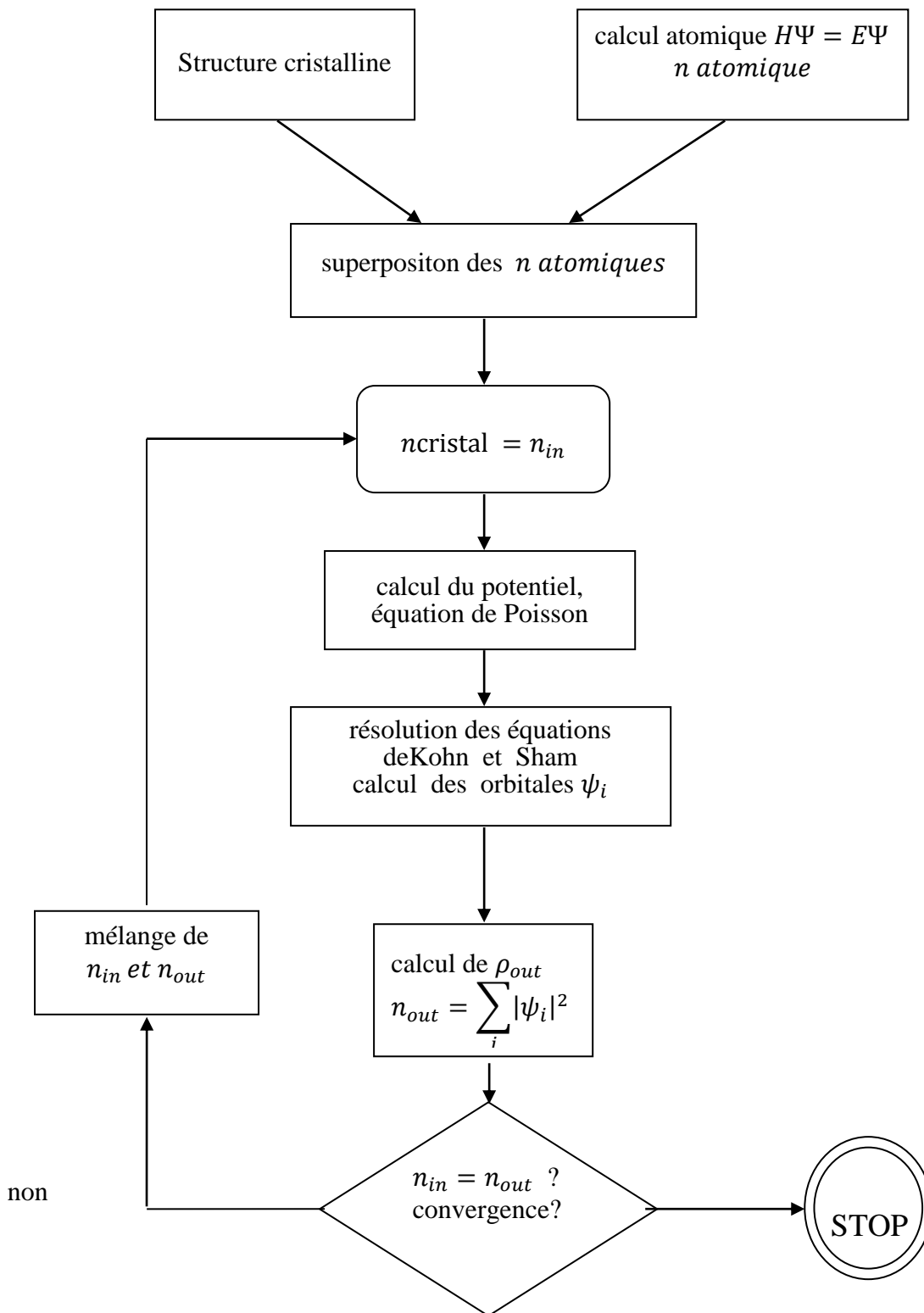


Figure (I.1) : Schéma général de la procédure d'autocohérence du calcul de la densité de charge de l'état fondamental du système.

Pour chaque type d'atome du système étudié, on calcule une densité de charge par un calcul atomique dont la résolution autocohérente de l'équation de Schrödinger. Ensuite, compte tenu de la position des atomes dans le système, on superpose les densités de charge atomiques, ce qui conduit à une densité du cristal qu'on appelle n_{in} , qui devient le point de départ du cycle d'autocohérence.

Le cycle d'autocohérence se déroule alors comme suit. A partir de n_{in} , on calcule un potentiel en résolvant numériquement l'équation de Poisson. Ce potentiel est ensuite utilisé dans les équations de Kohn-Sham (Eq. I.24), à partir desquelles on détermine une nouvelle densité électronique n_{out} . On compare ensuite n_{in} à n_{out} . Si elles sont différentes (ce qui est a priori le cas à l'issue de la première itération), on détermine un nouveau n_{in} en mélangeant n_{in} et n_{out} et on recommence le cycle. Le moyen le plus simple d'effectuer ce mélange est de calculer

$$n_{in}^{n+1} = (1 - \alpha)n_{in}^n + \alpha n_{out}^n \quad (\text{I.43})$$

où l'exposant fait référence au numéro de l'itération et où α est un paramètre de mélange, qui doit être suffisamment petit pour atteindre la convergence. La procédure à de fait convergé quand n_{out} est égal à ρ_{out} . La densité de charge ainsi obtenue correspond au minimum de l'énergie totale du système.

References

- [1] M. Born and J.R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84, 1927, p 457.
- [2] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24, 1928, p 89.
- [3] V. Fock, *Z. Physik* 61, 1930, p 126.
- [4] C. F. Bender and E. R. Davidson, *Phys. Rev.* 183, 1969, p 23.
- [5] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 1951, p 385.
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, (B), 1964, p 864.
- [7] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, (A), 1965, p 1133.
- [8] P. Fulde, *Electron Correlations in Molecules and Solids*, Springer, Berlin, 1993.
- [9] M. Gell-Mann and K. A. Brueckner, *Phys. Rev.* 106, p 364, 1957.
- [10] L. Onsager, L. Mittag and M. J. Stephen, *Ann. Phys. (Leipzig)* 18, p 71, 1966.
- [11] R. A. Coldwell-horsfall and A. A. Maradudin, *J. Math. Phys.* 1, p 395, 1960. p 566
- [12] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, p 13244, 1992.
- [13] D. M. Ceperly and B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 1980, p 566.
- [14] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pedreson, D. J. Singh and C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **46**, 6671 (1992).
- [15] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [16] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [17] J. P. Perdew in *'Electronic Structure of Solids'*, Academic Verlag, Berlin, 11(1991).

Chapitre II

La méthode de calcul FP-LMTO

La méthode FP-LMTO

II.1 Introduction :

Il existe plusieurs méthodes de calculs des structures de bandes, qui sont classées en trois principaux types selon qu'ils nécessitent des résultats expérimentaux ou des données fondamentales :

- ❖ Les méthodes *empiriques* pour lesquelles les calculs nécessitent des résultats expérimentaux.
- ❖ Les méthodes *semi-empiriques* pour lesquelles les calculs nécessitent à la fois des résultats expérimentaux et des données fondamentales.
- ❖ Les méthodes *ab-initio* pour lesquelles les calculs nécessitent seulement les données fondamentales.

Ces dernières années, les chercheurs ont développés des méthodes basées sur des concepts théoriques appelées les méthodes de *premier principe*, parmi lesquelles on peut citer trois groupes de méthodes pour la résolution de l'équation de *Schrödinger* et basées sur la *théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)* :

- ❖ Les méthodes basées sur une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (*LCAO*) [1, 2], utilisables, par exemple, pour les bandes «d» des métaux de transition.
- ❖ Les méthodes dérivées des *ondes planes orthogonalisées (OPW)* [2, 3] mieux adaptées aux bandes de conduction de caractère «s-p » des métaux simples.
- ❖ Les méthodes cellulaires du type *ondes planes augmentées (APW)* [4] et la méthode de la fonction de *Green* de *Korringa, Kohn et Rostoker (KKR)* [5, 6] applicables à une plus grande variété de matériaux.

Les méthodes linéarisées mises au point par *Andersen* [7] : *Ondes planes augmentées linéarisées (LAPW)* et *orbitales «Muffin-Tin» linéarisées (LMTO)*, permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans les temps de calcul.

II.2 La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) :

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO) est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de densité [8] pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points :

1. L'utilisation des fonctions de base d'atomes centrés qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.
2. L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau. De façon générale, le raisonnement de cette approche est de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début. Pour la méthode (LMTO), l'équilibre n'est aucun doute positif si l'approximation de la sphère atomique est employée. Le potentiel d'un électron est modélisé par une superposition de potentiels sphériques à l'intérieur des sphères chevauchées. Là où cette approximation est applicable, la méthode (LMTO-ASA) est vraisemblablement le procédé le plus efficace pour résoudre les équations de la fonctionnelle de densité à un degré d'exactitude raisonnablement élevé. Cependant, le potentiel total (full-potential) dépasse (ASA) ; ceci est dû au changement de l'énergie totale liée aux déformations des phonons et aux relaxations atomiques, surtout sur une surface ou autour d'une impureté, en plus, parce que la méthode (LMTO-ASA) n'est pas efficace dans les situations à basse symétrie. Finalement, puisque les énergies liées à de telles déformations ne sont pas fiables, la question de calcul des forces sur les atomes ne se pose même pas. Cependant les forces sont des conditions nécessaires dans les calculs. Dans l'intérêt de l'efficacité, les fonctions de base de la méthode (LMTO) sont modifiées de telle sorte que l'ensemble de base peut être plus petit et l'effort pour une intégration numérique des éléments de la matrice du potentiel est réduit. En même temps, une reformulation du procédé d'augmentation est exigée, puisque le développement de la constante de structure ne peut être employé pour les fonctions modifiées. Par exemple Methfessel [9] a développé la méthode (FP-LMTO), en considérant un lissage des fonctions de Hankel (Augmented Smooth Hankel functions) qui jouent le rôle des fonctions enveloppes de la méthode (LMTO), par contre Savrasov a considéré les fonctions de Hankel avec l'introduction des transformées de Fourier pour le calcul dans les régions interstitielles. De façon générale, ses critères sont utilisés afin d'améliorer et développer la méthode (LMTO).

II.3 Instructions de base :

On suppose que l'espace cristallin est divisé en sphères d'atomes centrés et la région restante est la région interstitielle. La densité de charge et le potentiel effectif sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(\hat{r}) \quad (\text{II.1})$$

$$V_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(\hat{r}) \quad (\text{II.2})$$

L'équation de Schrödinger est résolue en termes du principe variationnel:

$$(-\nabla^2 + V - K_{k\lambda})\Psi_{k\lambda} = 0 \quad (\text{II.3})$$

$$\psi_{k\lambda}(r) = \sum_{Lk\tau} A_{Lk\tau}^{k\lambda} \chi_{Lk\tau}^k(r) \quad (\text{II.4})$$

et le problème de la valeur propre est :

$$\sum_{Lk\tau} (\langle \chi_{L'k'\tau'}^k | -\nabla^2 + V | \chi_{Lk\tau}^k \rangle - E_{k\lambda} \langle \chi_{L'k'\tau'}^k | \chi_{Lk\tau}^k \rangle) A_{Lk\tau}^{k\lambda} = 0 \quad (\text{II.5})$$

Remarque – Nous adopterons dans ce chapitre la notation ρ pour la densité de charge au lieu de n .

II.4 Fonctions de base :

L'espace est divisé en sphères muffin-tin non chevauchées (où légèrement chevauchées) S_R entourant chaque atome et la région interstitielle restante Ω_{int} . A l'intérieure des sphères, les fonctions de base sont représentées en terme de solutions numériques de l'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel multiplié par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivées d'énergie prises à un certain niveau d'énergie ϵ_{ν} . Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises ; des solutions de l'équation de Helmholtz :

$(-\nabla^2 - \epsilon)f(r, \epsilon) = 0$) avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne $\epsilon = k_v^2$. En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de $k_v^2 = 0$. Dans les développements de la méthode LMTO pour un potentiel de la forme arbitraire (full potential), plusieurs ensembles de base kappa sont normalement utilisés afin d'augmenter la liberté variationnelle des fonctions de bases tandis que les développements récents d'une nouvelle technique LMTO évite ce problème. La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total (full potential) dans le calcul est l'utilisation du principe variationnel. Quelques différentes techniques ont été développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode LMTO. Elles incluent les transformées de Fourier dans la région interstitielle, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonctions de Hankel aussi bien que des calculs directs de la densité de charge dans la représentation tight-binding. Dans les deux arrangements, le traitement des structures ouvertes, par exemple la structure diamant est compliquée et les sphères interstitielles sont habituellement placées entre les sphères atomiques. De ce fait, est développée la technique (linear-réponse LMTO) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier. Les ondes planes partielles ou les orbitales muffin-tin sont définies dans l'espace entier :

$$\chi_{Lk\tau}(r_\tau) = \begin{cases} \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) & r_\tau < S_\tau \\ H_{Lk\tau}(r_\tau) & r_\tau > S_\tau \end{cases} \quad (\text{II.6})$$

où $\Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau)$ est construite à partir de la combinaison linéaire ϕ_v et ϕ_u avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

II.4.1 Sphères muffin-tin

Les fonctions de base de la méthode LMTO s'obtiennent à partir de la somme de Bloch de ces ondes partielles :

$$\begin{aligned} \chi_{Lk\tau}^k(r_\tau) &= \sum_R e^{ikR} \chi_{Lk\tau}(r - R - \tau) \\ &= \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(r - R - \tau) \end{aligned} \quad (\text{II.7})$$

L'utilisation du théorème d'addition permet d'avoir la relation suivante :

$$\sum_R e^{ikR} H_{LK\tau}(r - R - \tau) = - \sum_{L'} J_{L'\kappa\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(\kappa) \quad (\text{II.8})$$

où $S_{L'\tau'L\tau}^k(\kappa)$ sont les constantes de structure et $\gamma_{LT} = \frac{1}{s_{\tau(2l+1)}}$, on obtient :

$$\chi_{LK\tau}^k(r_{\tau'}) = \Phi_{LK\tau}^H(r_{\tau}) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'\kappa\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(\kappa) \quad (\text{II.9})$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieure de la sphère MT montre que :

$J_{LK\tau}(r_{\tau}) \rightarrow \phi_{LK\tau}^J(r_{\tau})$, où $\phi_{LK\tau}^J(r_{\tau})$ est une combinaison linéaire de ϕ_{ν} et $\dot{\phi}_{\nu}$ avec la condition d'augmentation du lissage vers la sphère. Alors, les fonctions de base dans la sphère MT sont réécrites sous la forme suivante:

$$\chi_{LK\tau}^k(r_{\tau'}) = \Phi_{LK\tau}^H(r_{\tau}) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \Phi_{LK\tau}^J(r_{\tau}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(\kappa) \quad (\text{II.10})$$

Dans la région interstitielle les fonctions de base sont définies comme suit :

$$\chi_{LK\tau}^k(r_{\tau'}) = H_{LK\tau}(r_{\tau}) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'\kappa\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(\kappa) \quad (\text{II.11})$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi_{LK\tau}^H(r_{\tau}) = a_{lk\tau}^H \phi_{LK\tau}(r_{\tau}, E_{\nu}) + b_{lk\tau}^H \dot{\phi}_{LK\tau}(r_{\tau}, E_{\nu}) \quad (\text{II.12})$$

$$\Phi_{LK\tau}^J(r_{\tau}) = a_{lk\tau}^J \phi_{LK\tau}(r_{\tau}, E_{\nu}) + b_{lk\tau}^J \dot{\phi}_{LK\tau}(r_{\tau}, E_{\nu}) \quad (\text{II.13})$$

où :

$$a_{lk\tau}^H = +W\{\dot{\phi}_{\nu lk\tau} H_{lk\tau}\} \quad (\text{II.14})$$

$$b_{lk\tau}^H = -W\{\phi_{\nu lk\tau} H_{lk\tau}\} \quad (\text{II.15})$$

$$a_{lk\tau}^J = +W\{\dot{\phi}_{\nu lk\tau} J_{lk\tau}\} \quad (\text{II.16})$$

$$a_{lk\tau}^H = +W\{\phi_{\nu lk\tau} J_{lk\tau}\} \quad (\text{II.17})$$

avec $W_{f,g} = S^2(fg' - f'g) = Sfg(D^g - D^f)$. Les propriétés d'orthonormalisation sont :

$$\int_0^{s_{\tau}} \phi_{\nu lk\tau}^2(r_{\tau}) r_{\tau}^2 dr_{\tau} = W\{\dot{\phi}_{\nu lk\tau} \phi_{\nu lk\tau}\} \quad (\text{II.18})$$

$$\int_0^{s_\tau} \phi_{\nu l \kappa \tau}(r_\tau) \dot{\phi}_{\nu l \kappa \tau}(r_\tau) r_\tau^2 dr_\tau = 0 \quad (\text{II.19})$$

II.4.2 Transformée de Fourier de la pseudo LMTOs

Cette représentation sera employée pour la description des fonctions de base seulement à l'intérieure des régions interstitielles Ω_{int} . La partie divergente de la fonction de Hankel est substituée par une fonction lisse pour $r_R < s_R$. Cette fonction régulière sera notée comme $\tilde{H}_{\kappa LR}$. La représentation du pseudo LMTO $|\tilde{\chi}_{\kappa RL}^K\rangle$ sera définie dans tout l'espace d'après les relations suivantes

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}_{L\kappa\tau}^k(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \tilde{H}_{L\kappa\tau}(\mathbf{r}_\tau - \mathbf{R}) \\ &= \sum_{\mathbf{G}} \tilde{\chi}_{L\kappa\tau}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \end{aligned} \quad (\text{II.20})$$

qui est identique avec la vraie somme dans la région interstitielle.

La fonction de Hankel considérée est $H_{\kappa L}(r) = H_{\kappa l}(r) i^l Y_{lm}(r)$ d'énergie κ^2 qui est singulière à l'origine. La transformée tridimensionnelle de Fourier de cette fonction $H_{\kappa L}(\mathbf{K})$ est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme k^{l-2} pour des grandes valeurs de k . La partie divergente de $H_{\kappa l}(r)$ doit être remplacée à l'intérieur de certaine sphère s par une fonction régulière mais lisse. Cette fonction est choisie afin que la transformée de Fourier converge rapidement. Dans la méthode (full-potential LMTO) de Weyrich [10], la fonction augmentée est une combinaison linéaire de la fonction de Bessel $J_{\kappa L}$ et sa dérivée par rapport à l'énergie $J_{\kappa L}$ lissées toutes les deux avec la dérivée radiale du premier ordre et la fonction de Hankel à la limite de la sphère. La transformée de Fourier converge à k^{-4} , les dérivées par rapport aux énergies $J_{\kappa L}^{(n)}$ sont incluses afin d'avoir un même lissage à la limite de la sphère jusqu'à l'ordre n . Ceci a été fait en rapport avec le problème de résolution de l'équation de Poisson. Ici la transformée de Fourier converge à la valeur $k^{-(3+n)}$ mais il y'a une augmentation de la valeur $(2l+ 2n+ 3)!!$ et ceci montre bien l'obligation d'éviter les grandes valeurs de n . La même procédure a été employée dans la méthode LMTO de Wills. Par contre S. Savrasov a utilisé une approche différente basée sur la méthode Ewald. La même idée a

été mise en application par Methfessel et Mark Schilfgaard. Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour $r < s$, ils ont considéré la solution de l'équation :

$$(-\nabla^2 - \kappa^2)\tilde{H}_{\kappa L}(r) = a_l \left(\frac{r}{s}\right)^l e^{-r^2\eta^2 + \kappa^2/\eta^2} i^l Y_{lm}(r) \quad (\text{II.21})$$

La fonction de la partie droite de l'équation de Helmholtz est une fonction Gaussienne décroissante. Le paramètre a_l est une constante de normalisation telle que $a_l = \sqrt{2/\pi} (2\eta^2)^{l+3/2} s^{2l+1} / (2l-1)!!$ Le paramètre le plus important est η . Il est choisi de telle sorte qu'à $r > s$ la fonction gaussienne est approximativement égale à zero et η dépend de l ainsi que du rayon de la sphère s . La solution $\tilde{K}_{\kappa L}(r)$ est ainsi la fonction de Hankel pour une grande valeur de r , c'est une fonction régulière pour une petite valeur de r et elle est lisse ainsi que ces dérivées radiales quelque soit r . La fonction $\tilde{H}_{\kappa L}(r)$ peut être calculée suivant l'erreur comme un contour d'intégrale :

$$\tilde{H}_{\kappa l}(r) = \frac{(2s)^{l+1}}{\sqrt{\pi}(2l-1)!!} r^l \int_{0+}^{\eta} \xi^{2l} e^{-r^2\xi^2 + \kappa^2/4\xi^2} d\xi \quad (\text{II.22})$$

quand $\eta \rightarrow \infty$ l'intégrale est connue comme l'intégrale de Hankel. Le résultat le plus important est la transformée de Fourier $\tilde{H}_{\kappa L}(r)$ qui décroît exponentiellement. Elle est donnée par :

$$\tilde{H}_{\kappa l}(r) = \frac{2}{\pi} \frac{s^{l+1}}{(2l-1)!!} \int_0^{\infty} k^2 dk j_l(kr) \frac{k^l e^{(\kappa^2 - k^2)/4\eta^2}}{k^2 - \kappa^2} \quad (\text{II.23})$$

le pseudo LMTO $\tilde{\chi}_{\kappa RL}^{\mathbf{k}}$ sont les ondes de Bloch du vecteur d'onde \mathbf{k} , les coefficients de Fourier $\tilde{\chi}_{\kappa RL}(\mathbf{k} + \mathbf{G})$ sont donnés par :

$$\tilde{\chi}_{\kappa RL}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \frac{4\pi}{\Omega_c} \frac{s_R^{l+1}}{(2l-1)!!} \frac{|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^l}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 - \kappa^2} \times e^{(\kappa^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2)/4\eta_{RL}^2} Y_L(\mathbf{k} + \mathbf{G}) e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{R}} \quad (\text{II.24})$$

où Ω_c est le volume de la cellule unitaire. Dans les calculs pratiques, le paramètre η_{RL} peut être choisi à partir du rapport entre la fonction de Hankel à la sphère et la solution, c'est à dire $\tilde{H}_{\kappa L}(s_R)/\tilde{H}_{\kappa L}(s_R) = \delta + 1$. L'erreur $|\delta|$ est prise pour ne pas dépasser la valeur 0.03 qui entraîne le nombre d'ondes planes par atome variant entre 150 et 250 quand $l=2$, nécessaire pour la convergence. Pour les orbitales s et p ce nombre est de 2-3 fois plus petit. Le potentiel

d'échange et de corrélation est déterminé en utilisant la transformée de Fourier rapide et les éléments de la matrice du potentiel interstitiel sont explicitement évalués.

II.5 Hamiltonien et matrice du chevauchement :

L'Hamiltonien et la matrice du chevauchement sont séparés par les contributions suivantes :

$$H_{L'\kappa'\tau'L\kappa\tau}^{\mathbf{k}} = H_{L'\kappa'\tau'L\kappa\tau}^{\mathbf{k},MT} + H_{L'\kappa'\tau'L\kappa\tau}^{\mathbf{k},NMT} + \kappa^2 O_{L'\kappa'\tau'L\kappa\tau}^{\mathbf{k},IMT} + V_{L'\kappa'\tau'L\kappa\tau}^{\mathbf{k},INT} \quad (\text{II.25})$$

$$O_{L'\kappa'\tau'L\kappa\tau}^{\mathbf{k}} = O_{L'\kappa'\tau'L\kappa\tau}^{\mathbf{k},MT} + O_{L'\kappa'\tau'L\kappa\tau}^{\mathbf{k},INT} \quad (\text{II.26})$$

où le premier terme dans la Matrice H représente la contribution de la partie MT de l'hamiltonien d'un électron et le second terme est la correction non muffin-tin dans l'espace MT. Le troisième terme est l'élément de la matrice de l'énergie cinétique dans la région interstitielle et le quatrième terme est l'élément de la matrice du potentiel interstitiel. La matrice O est divisée aussi en contributions à l'intérieure des sphères et des régions interstitielles.

- Pour la partie MT, l'hamiltonien et la matrice du chevauchement sont définies par les équations suivantes :

$$H_{L'\kappa'\tau'L\kappa\tau}^{\mathbf{k},MT} = \langle \chi_{L'\kappa'\tau'}^{\mathbf{k}} | -\nabla^2 - V^{MT} | \chi_{L\kappa\tau}^{\mathbf{k}} \rangle \Omega_{MT} \quad (\text{II.27})$$

$$O_{L'\kappa'\tau'L\kappa\tau}^{\mathbf{k},MT} = \langle \chi_{L'\kappa'\tau'}^{\mathbf{k}} | \chi_{L\kappa\tau}^{\mathbf{k}} \rangle \Omega_{MT} \quad (\text{II.28})$$

- L'Hamiltonien de la partie NMT est donné par :

$$H_{L'\kappa'\tau'L\kappa\tau}^{\mathbf{k},NMT} = \langle \chi_{L'\kappa'\tau'}^{\mathbf{k}} | V^{NMT} | \chi_{L\kappa\tau}^{\mathbf{k}} \rangle \Omega_{MT} \quad (\text{II.29})$$

- La contribution de la région interstitielle est :

$$O_{L'\kappa'\tau'L\kappa\tau}^{\mathbf{k},INT} = \langle \chi_{L'\kappa'\tau'}^{\mathbf{k}} | \chi_{L\kappa\tau}^{\mathbf{k}} \rangle \Omega_{MT} \quad (\text{II.30})$$

II.6 Le potentiel d'échange et de corrélation :

En supposant que la partie non sphérique de la densité de charge est petite, c-à-d :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \rho_{L=0\tau}(r_{\tau})Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(r_{\tau})i^L Y_L(\hat{r}_{\tau}) = \rho_{\tau}^{sph}(r_{\tau}) + \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) \quad (\text{II.31})$$

alors :

$$V^{xc}[\rho_{\tau}(r_{\tau})] = V^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}] + \left. \frac{dV^{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho_{\tau}^{sph}} \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho} \right|_{\rho=\rho_{\tau}^{sph}} [\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 \quad (\text{II.32})$$

où :

$$[\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 \equiv \delta^2\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \delta^2 \rho_{L\tau}(r_{\tau})i^L Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad (\text{II.33})$$

En tenant compte des contributions des dérivées radiales et sphériques, le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la relation suivante :

$$V_{\tau}^{xc}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(r_{\tau})i^L Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad (\text{II.34})$$

$$V_{L\tau}^{xc} = \sqrt{4\pi}V^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}]\delta_{L0} + \mu^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}]\rho_{L\tau}(1 - \delta_{L0}) + \frac{1}{2}\eta^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}]\delta^2\rho_{L\tau}(r_{\tau}) \quad (\text{II.35})$$

avec :

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho} ; \eta^{xc} = \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho}$$

II.7 Les fonctions d'onde :

La fonction d'onde $\psi_{\mathbf{k}\lambda}(r)$ décrite par l'équation (3.4) est une combinaison linéaire des fonctions $\chi_{L\kappa\tau}^{\mathbf{k}}(r)$ avec les coefficients $A_{L\kappa\tau}^{\mathbf{k}\lambda}$. À l'intérieure de la sphère MT, elle est représentée comme une expansion à un centre :

$$\psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_{L\kappa} A_{L\kappa\tau}^{\mathbf{k}\lambda} \Phi_{L\kappa\tau}^H(\mathbf{r}_{\tau}) - \sum_{L\kappa} S_{L\kappa\tau}^{\mathbf{k}\lambda} \gamma_{L\tau} \Phi_{L\kappa\tau}^J(\mathbf{r}_{\tau}) \quad (\text{II.36})$$

et dans la région interstitielle la fonction d'onde à la forme suivante :

$$\psi_{\mathbf{k}\lambda}(r_\tau) = \sum_{L\kappa} A_{L\kappa\tau}^{\mathbf{k}\lambda} H_{L\kappa\tau}(r_\tau) - \sum_{L\kappa} S_{L\kappa\tau}^{\mathbf{k}\lambda} \gamma_{l\tau} J_{L\kappa\tau}(r_\tau) \quad (\text{II.37})$$

Où $A_{L\kappa\tau}^{\mathbf{k}\lambda}$ sont les coefficients variationnels du problème de la valeur propre de la méthode LMTO et $S_{L\kappa\tau}^{\mathbf{k}\lambda}$ sont leur convolution avec les constantes de la structure, c.-à-d. :

$$S_{L\kappa\tau}^{\mathbf{k}\lambda} = \sum_{L'\tau'} S_{L\tau L'\tau'}^{\mathbf{k}}(\kappa) A_{L'\kappa\tau'}^{\mathbf{k}\lambda} \quad (\text{II.38})$$

II.8 La densité de charge :

La densité de charge comprend deux contributions, la densité de charge totale à l'intérieure de la sphère MT et la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT. Elle est donnée en termes d'expansion en harmoniques sphériques :

$$\rho_\tau(r_\tau) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(r_\tau) i^{l''} Y_{L''}(\hat{r}_\tau) \quad (\text{II.39})$$

II.8.1 Expressions :

• La densité de charge totale à l'intérieure de la sphère MT est

$$\begin{aligned} \rho_\tau(r_\tau) &= \sum_{\mathbf{k}\lambda} 2f_{\mathbf{k}\lambda} \psi_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{r}_\tau) \psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}_\tau) \\ &= \sum_{\mathbf{k}\lambda} 2f_{\mathbf{k}\lambda} \sum_{\substack{L'\kappa' \\ L\kappa}} A_{L'\kappa'\tau}^{\mathbf{k}\lambda*} A_{L\kappa\tau}^{\mathbf{k}\lambda} \Phi_{L'\kappa'\tau}^{H*}(\mathbf{r}_\tau) \Phi_{L\kappa\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) - \\ &\quad \sum_{\mathbf{k}\lambda} 2f_{\mathbf{k}\lambda} \sum_{\substack{L'\kappa' \\ L\kappa}} A_{L'\kappa'\tau}^{\mathbf{k}\lambda*} S_{L\kappa\tau}^{\mathbf{k}\lambda} \Phi_{L'\kappa'\tau}^{H*}(\mathbf{r}_\tau) \Phi_{L\kappa\tau}^J(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{l\tau} - \\ &\quad \sum_{\mathbf{k}\lambda} 2f_{\mathbf{k}\lambda} \sum_{L\kappa} S_{L\kappa\tau}^{\mathbf{k}\lambda*} A_{L\kappa\tau}^{\mathbf{k}\lambda} \gamma_{l\tau} \Phi_{L\kappa\tau}^{J*}(\mathbf{r}_\tau) \Phi_{L\kappa\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) + \\ &\quad \sum_{\mathbf{k}\lambda} 2f_{\mathbf{k}\lambda} \sum_{\substack{L'\kappa' \\ L\kappa}} S_{L'\kappa'\tau}^{\mathbf{k}\lambda*} S_{L\kappa\tau}^{\mathbf{k}\lambda} \gamma_{l\tau} \Phi_{L'\kappa'\tau}^{J*}(\mathbf{r}_\tau) \Phi_{L\kappa\tau}^J(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{l\tau} \end{aligned} \quad (\text{II.40})$$

• À l'extérieur de la sphère MT, la densité de charge est :

$$\begin{aligned} \rho_\tau(r_\tau) &= \sum_{\mathbf{k}\lambda} 2f_{\mathbf{k}\lambda} \psi_{\mathbf{k}\lambda}^*(\mathbf{r}_\tau) \psi_{\mathbf{k}\lambda}(\mathbf{r}_\tau) \\ &= \sum_{\mathbf{k}\lambda} 2f_{\mathbf{k}\lambda} \sum_{\substack{L'\kappa' \\ L\kappa}} A_{L'\kappa'\tau}^{\mathbf{k}\lambda*} A_{L\kappa\tau}^{\mathbf{k}\lambda} H_{L'\kappa'\tau}^*(\mathbf{r}_\tau) H_{L\kappa\tau}(\mathbf{r}_\tau) - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \sum_{\mathbf{k}\lambda} 2f_{\mathbf{k}\lambda} \sum_{\substack{L'\kappa' \\ L\kappa}} A_{L'\kappa'\tau}^{\mathbf{k}\lambda*} S_{L\kappa\tau}^{\mathbf{k}\lambda} H_{L'\kappa'\tau}^*(\mathbf{r}_\tau) J_{L\kappa\tau}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{l\tau} - \\
 & \sum_{\mathbf{k}\lambda} 2f_{\mathbf{k}\lambda} \sum_{\substack{L'\kappa' \\ L\kappa}} S_{L'\kappa'\tau}^{\mathbf{k}\lambda*} A_{L\kappa\tau}^{\mathbf{k}\lambda} \gamma_{l'\tau} J_{L'\kappa'\tau}^*(\mathbf{r}_\tau) H_{L\kappa\tau}(\mathbf{r}_\tau) \\
 + & \sum_{\mathbf{k}\lambda} 2f_{\mathbf{k}\lambda} \sum_{\substack{L'\kappa' \\ L\kappa}} S_{L'\kappa'\tau}^{\mathbf{k}\lambda*} S_{L\kappa\tau}^{\mathbf{k}\lambda} \gamma_{l'\tau} J_{L'\kappa'\tau}^*(\mathbf{r}_\tau) J_{L\kappa\tau}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{l\tau}
 \end{aligned} \tag{II.41}$$

Afin de calculer la densité de charge, il faut calculer les intégrales de zone de Brillouin données par les relations suivantes :

$$T_{L'\tau'L\tau}^{\tau(1)} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} 2f_{\mathbf{k}\lambda} A_{L'\kappa'\tau}^{\mathbf{k}\lambda*} A_{L\kappa\tau}^{\mathbf{k}\lambda} = T_{L\tau L'\kappa'}^{\tau(1)*} \tag{II.42}$$

$$T_{L'\tau'L\tau}^{\tau(2)} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} 2f_{\mathbf{k}\lambda} S_{L'\kappa'\tau}^{\mathbf{k}\lambda*} A_{L\kappa\tau}^{\mathbf{k}\lambda} = T_{L\tau L'\kappa'}^{\tau(2)*} \tag{II.43}$$

$$T_{L'\tau'L\tau}^{\tau(3)} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} 2f_{\mathbf{k}\lambda} A_{L'\kappa'\tau}^{\mathbf{k}\lambda*} S_{L\kappa\tau}^{\mathbf{k}\lambda} = T_{L\tau L'\kappa'}^{\tau(3)*} \tag{II.44}$$

$$T_{L'\tau'L\tau}^{\tau(4)} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} 2f_{\mathbf{k}\lambda} S_{L'\kappa'\tau}^{\mathbf{k}\lambda*} S_{L\kappa\tau}^{\mathbf{k}\lambda} = T_{L\tau L'\kappa'}^{\tau(4)*} \tag{II.45}$$

En utilisant les propriétés de transformation des coefficients variationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple :

$$\tilde{T}_{L'\kappa'L\kappa}^{\tau(i)} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} 2f_{\mathbf{k}\lambda} A_{L'\kappa'\tau}^{\mathbf{k}\lambda*} B_{L\kappa\tau}^{\mathbf{k}\lambda} \tag{II.46}$$

puis ils sont symétrisés suivant le groupe cristallin d'après l'équation suivante :

$$T_{l'm'\kappa'lm\kappa}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m' m_1}^{l' *}(\gamma) \tilde{T}_{l' m_1 \kappa' l m_2 \kappa}^{\hat{g}^{-1} \tau(i)} U_{m m_2}^l(\gamma) \tag{II.47}$$

II.8.2 Densité du cœur :

D'après Mattheiss, la densité du cœur $\tilde{\rho}^c$ est une superposition de densités atomiques ρ^c obtenues à partir des solutions de l'équation de Schrödinger (Dirac) pour les niveaux de cœur. Elle s'écrit comme suit :

$$\tilde{\rho}_{\tau_0}^c(r_{\tau_0}) = \sum_{R\tau} \rho_{\tau}^c(r_{\tau_0} - R - \tau + \tau_0) = \rho_{\tau_0}^c(r_{\tau_0}) + \sum_{R\tau} \rho_{\tau}^c(r_{\tau_0} - \Delta) \tag{II.48}$$

Où $\Delta = R + \delta$ et $\delta = \tau + \tau_0$, aussi elle peut s'écrire en termes d'expansion en harmoniques sphériques :

$$\tilde{\rho}_{\tau_0}^c(r_{\tau_0}) = \sum_L \tilde{\rho}_{L\tau_0}^c(r_{\tau_0}) i^L Y_L(\hat{r}_{\tau_0}) \quad (\text{II.49})$$

II.9 Équation radiale de Schrödinger :

II.9.1 Cas non relativiste :

L'équation radiale de Schrödinger est donnée par :

$$-\frac{d^2\phi_l}{dr^2} - \frac{2}{r} \frac{d\phi_l}{dr} + \left(\frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right) \phi_l(r) \quad (\text{II.50})$$

Par substitution de :

$$P_l(r) = r\phi_l(r) \quad (\text{II.51})$$

$$\phi_l(r) = \frac{dP_l}{dr} - \frac{l+1}{r} P_l \quad (\text{II.52})$$

on obtient un système d'équations différentielles de premier ordre :

$$\frac{dP_l}{dr} = \phi_l(r) + \frac{l+1}{r} P_l(r) \quad (\text{II.53})$$

$$\frac{dQ_l}{dr} = [V(r) - E]P_l(r) - \frac{l+1}{r} P_l(r) \quad (\text{II.54})$$

Ainsi, les fonctions radiales se comportent comme :

$$p_l(r) = \alpha_l r^{l+1} \left(1 - \frac{Ze^2}{2(l+1)} r \right) \quad (\text{II.55})$$

$$\phi_l(r) = -\frac{Ze^2}{2(l+1)} \alpha_l r^{l+1} \quad (\text{II.56})$$

et en introduisant les logarithmiques suivants :

$$r(x) = b(e^x - 1) \quad (\text{II.57})$$

$$b = S/(e^{\Delta N} - 1) \quad (\text{II.58})$$

$$dr = be^x dx \quad (\text{II.59})$$

où Δ est un incrément et N le nombre totale des points. Le système d'équations est réécrit en fonction de ces paramètres et peut être résolu numériquement.

II.9.2 Cas relativiste :

L'équation radiale relativiste de Schrödinger peut s'écrire comme suit :

$$-\frac{d^2\phi_l}{dr^2} - \frac{2}{r} \frac{d\phi_l}{dr} + \left(\frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right) \phi_l(r) - \frac{(E-V(r))^2}{c^2} \phi_l(r) - \frac{dV}{dr} \frac{1}{c^2 + E - V(r)} \frac{d\phi_l}{dr} = 0 \quad (\text{II.60})$$

De même manière, par substitution de :

$$p_l(r) = r\phi_l(r) \quad (\text{II.61})$$

$$Q_l(r) = \left(1 + \frac{1}{c^2} [E + V(r)]\right)^{-1} \quad (\text{II.62})$$

on obtient un système d'équations de premier ordre. Le comportement des fonctions radiales est :

$$Q_l(r) = \alpha_l r^\gamma \quad (\text{II.63})$$

$$p_l(r) = \alpha_l r^\gamma \frac{(\gamma-1)}{2Z/c^2} \quad (\text{II.64})$$

Références

- [1]F. Bloch, *Z. Phys.* **52**, 555(1928).
- [2]J.C. Slater, « *Quantum Theory of Molecules and Solids* », V2, Ch. 8 (1965).
- [3]C. Herring, *Phys. Rev.* **57**, 1169 (1940).
- [4]J.C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).
- [5]J. Korryng, *Physica* **13**, 392 (1947).
- [6]F.S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* **124**, 1786 (1961).
- [7]O.K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [8] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, (A), 1965, p 1133
- [9] M. Methfessel, *Phys. Rev. B*, **38**, 1988, p 1537.
- [10] K. H. Weyrich, *Phys. Rev. B*, **37**, 1988, p 10269.

Chapitre III

Présentation des matériaux

III.1 Les matériaux II-VI :

D'une manière appropriée à l'évolution de la théorie et de la science, la technologie des semi-conducteurs a fait un grand progrès, au cours de ces dernières années. La science a été consacrée à la réalisation électronique et optoélectronique. En utilisant non seulement des matériaux listés sur le tableau périodique le domaine de la concrétisation des matériaux peut être largement agrandi, ce qui donne la possibilité de moduler le paramètre de réseau et le gap ou la composition des alliages. De nos jours, l'optoélectronique est habile de produire des diodes émettrices de lumière qui fonctionnent dans le spectre visible.

Les matériaux II-VI restent d'actualité comme des matériaux de pointe aussi pour les applications. Les semiconducteurs II-VI ont été très étudiés depuis le début des années 1980.

ZnS a un gap d'énergie de 3,6 eV [2], un indice de réfraction [3], et une transmittance élevés dans la gamme du visible [4, 5] lui permettant d'être un composé dominant pour l'utilisation dans des dispositifs optoélectroniques. Cependant, ce qui rend ce matériau plus attrayant sont ses propriétés luminescentes. ZnS exhibe non seulement la photoluminescence [6] mais aussi l'acoustoluminescence [7], la triboluminescence [8], l'électroluminescence [9], et la thermoluminescence [10], permettant à ce matériau des utilisations prometteuses dans l'affichage sur les écrans plats, des sondes, et des lasers.

La plupart des propriétés physiques du ZnO massif sont de ce fait bien connues depuis plusieurs décennies. L'attention des chercheurs a ensuite décliné, en partie à cause d'un obstacle technologique majeur en vue de l'utilisation du ZnO en optoélectronique, à savoir de la difficulté de doper le ZnO de type *p*. Le principal avantage du ZnO face au GaN est un coût plus faible, permis par la relative abondance du zinc par rapport au gallium. La poudre d'oxyde de zinc est d'ailleurs employée en tant qu'additif dans de très nombreux produits, par exemple des plastiques, des céramiques, des peintures, des pigments, des produits cosmétiques, etc. Le ZnO est un semiconducteur à large bande interdite il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge (IR). Il présente un ensemble de propriétés qui permettent son application dans un certain nombre d'applications comme par exemple les varistances c'est-à-dire dispositifs électroniques à base de céramique polycristallin incluant des particularités courant-tension non linéaires, appliquées pour bloquer les surtensions électriques.

III.2 Les skutterudite :

Les skutterudites tiennent leur nom du village minier de skutterudite (Norvège) ou elles furent découvertes en 1845 sous forme du triarséniure de cobalt CoAs_3 utilisé comme source de cobalt est abondant. Les premiers travaux portant sur les propriétés de transport des skutterudites remontent en 1959 sur le composé binaire CoSb_3 mais ce n'est véritablement que trente ans plus tard que ces matériaux ont pris leur essor lorsque l'on a mis en évidence la possibilité d'insérer des atomes dans les cages de la structure du CoSb_3 cela a conduit à d'excellentes propriétés thermoélectriques à haute température. Les travaux les plus avancés sont mettre à l'actif du Jet Propulsion Laboratory de la NASA qui emploie les skutterudites dans les générateurs thermoélectriques segmentés [11]. Le terme skutterudite regroupe des composés binaires MX_3 , où M est un atome de métal comme le cobalt (Co), le rhodium (Rh) ou l'iridium (Ir), et X un atome pnictogène comme le phosphore (P), l'arsenic (As) et l'antimoine (Sb). Ces matières peuvent également se trouver sous la forme MX_6 ou M_4X_{12} avec une structure cubique contenant deux lacunes par maille. Cela offre la possibilité d'insérer d'autres espèces dans le réseau des skutterudites, généralement des ions des terres rares. Ce processus de remplissage rend plus facile la possibilité de modifier les propriétés thermoélectriques de ces matériaux. La formule générale décrivant les skutterudites remplis est RT_4X_{12} (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb, U, Th, T = Fe, Ru, Os et X = P, As, Sb) Ces matériaux présentent aussi l'avantage d'avoir une conductivité thermique du réseau extrêmement faible, comme celle observée sur CeFeSb_{12} , essentiellement en raison d'une diffusion accentuée des phonons sur les ions. Les skutterudites sont également une famille extrêmement riche. Leurs propriétés physiques intéressent à la fois le physicien en raison de la grande diversité des phénomènes qui se manifestent à basse température (propriétés supraconducteurs, comportement de fermions lourds, ordre magnétique. Ces matériaux ont fait l'objet d'intenses travaux en raison de leur faible conductivité thermique qui signifie une des applications thermoélectriques potentiels [12,13]

III.2 Structure cristalline des skutterudites binaires et remplies

III.2.1 Structure cristalline des skutterudites binaires MX_3

Les skutterudites binaires de la forme MX_3 (avec M un métal de transition de la colonne du cobalt où le nickel, et X un pnictogène P, As, Sb) [14]. Leur structure, définissant un nouveau type, a été établie en 1928 par Oftedal. Elles cristallisent dans le groupe d'espace $\text{Im}\bar{3}$ [15]. La structure cristalline est constituée d'un sous réseau cubique simple d'atomes M occupant les

positions cristallographiques 8c ($1/4, 1/4, 1/4$), les atomes X occupant les positions cristallographiques 24g ($0, y, z$). La maille cubique centrée contient 32 atomes (figure III.1) [18].

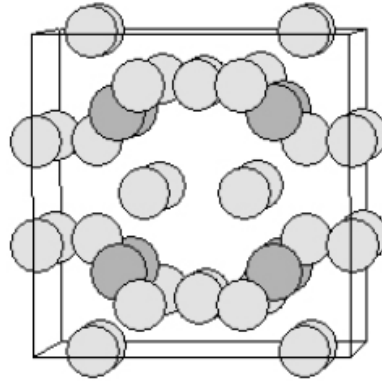


Figure (III.1): Maille cubique centrée de la structure skutterudite. Le métal de transition est représenté en gris sombre et le pnictogène en gris clair[18].

Elles se divisent en huit sous-réseaux cubiques simples de côté $a/2$ (a étant le paramètre de maille) constitués par les atomes M ou, dans six d'entre eux, viennent s'insérer les atomes X sous forme de complexes plans X_4 pratiquement carrés comme le montre la figure III.2. Deux des huit petits cubes restent donc vides donnant lieu à deux cages[19]. L'ensemble des positions prises par le métal de transition M constitue un réseau cubique simple. Au centre de six cubes sur huit se trouve un anneau rectangulaire de pnictogènes. Ces anneaux sont perpendiculaires aux trois directions cristallographiques (100), (010) et (001)[18].

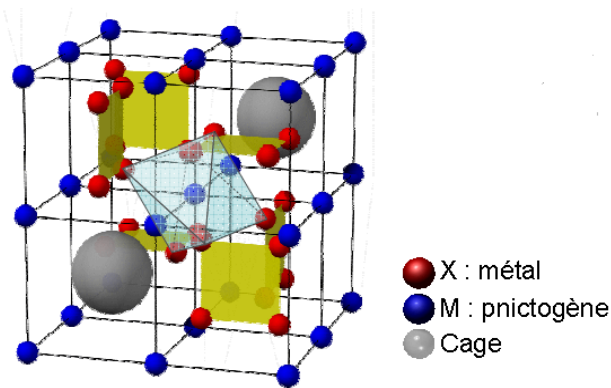


Figure (III.2): Structure cristalline d'une skutterudite, les atomes M forment huit sous-réseaux cubiques (site 8c) dans lesquels, pour six d'entre eux, viennent s'insérer les atomes X arrangés en plans rectangulaires (site 24g). Les deux cubes restants sont vides et peuvent accueillir des atomes. Les atomes M sont en coordination octaédrique[19].

III.2.1.2 Structure cristalline des skutterudites remplies RT_4X_{12}

Jeitschko et Braun[16] ont montré en 1977 qu'il est possible d'insérer une terre-rare dans le site 2a de la skutterudite binaire (entre les octaèdres MX_6) pour former une skutterudite ternaire de type « skutterudite remplie » ou « filled skutterudite »[18].

Les skutterudites remplies ont une structure cristallographique analogue à celle des skutterudites binaires : elles cristallisent dans le groupe d'espace $Im\bar{3}$, avec l'ion électropositif en site 2a du groupe d'espace [18] occupant la position (0,0,0), les quatre atomes du métal de transition T en site 8c avec les positions $(1/4,1/4,1/4)$;

$(3/4,3/4,1/4)$ $(1/4,1/4,3/4)$ $(1/4,3/4,3/4)$ et les douze pnictogène en site 24g avec les positions $0 y z$; $0 y -z$; $z 0 y$; $-z 0 y$; $y z 0$; $y -z 0$; $0 -y -z$; $0 -y z$; $-z 0 -y$; $z 0 -y$; $-y -z 0$; $-y z 0$. La

figure La maille élémentaire des skutterudite remplie contient 34 atomes avec une structure cubique de la forme cubique centrée. Chaque ion R est entouré par douze atomes de X et huit atomes de T. La figure (III.3) représente la structure cristalline des skutterudites remplies de formule RT_4X_{12} .

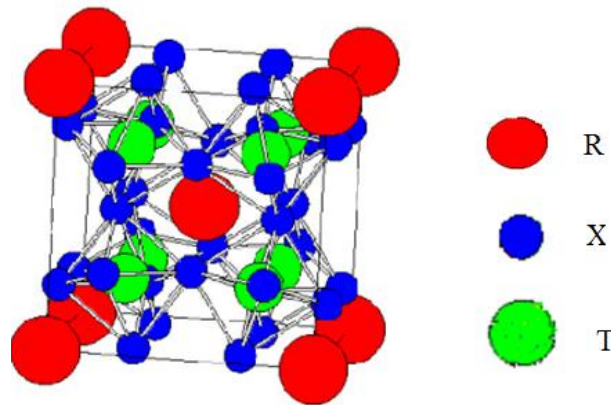


Figure (III.3): Structure cristalline des skutterudites remplies

III.2.2 Particularités des skutterudites remplies RT_4X_{12}

Les skutterudites remplies proposent des pouvoirs thermoélectriques importants, de l'ordre de $150 \mu V.K^{-1}$, et ceci même pour des densités de porteurs très élevées. Ainsi, malgré des mobilités dégradées. L'avantage offert par les skutterudites remplies est une conductivité thermique de réseau quasi-nulle, observée par Morelli et Meisner dans leurs mesures sur le $CeFeSb_{12}$ [17] principalement dû à une diffusion accentuée des phonons sur les ions, et malgré une conductivité thermique totale assez élevée[20]. Les skutterudites remplies sont des composés prometteurs pour des applications de génération d'électricité par effet thermoélectrique à haute température car la contribution des ions du réseau à la conductivité thermique est diminuée par l'effet du mouvement des ions dans leur cage (le rattling). Ces composés possèdent des facteurs de mérite thermoélectrique élevés. Ceux-ci peuvent par

ailleurs être très nettement augmentés en effectuant des substitutions (dopage) sur les sites M et X, ce qui permet d'optimiser les propriétés électriques (conductivité électrique). Il est également possible de diminuer le taux de remplissage de la cage ce qui permet d'augmenter le désordre de la structure et de diminuer la conductivité électrique. Les skutterudites remplies possèdent également une très grande variété de propriétés magnétiques et électroniques à basse température suivant la composition chimique. Nous trouvons en effet des composés présentant une grande variété d'états : ordre ferromagnétique, ordre antiferromagnétique, semi-conducteur, semi-métal, métal, transition métal-isolant, fermion lourd, non liquide de Fermi.

III.3 Propriétés magnétiques :

Un matériau magnétique est composé d'un ensemble de cristaux. Chaque cristal est une structure spatiale périodique d'ions d'éléments simples. Chacun de ces ions étant formé d'un noyau et d'un nuage d'électrons. Considérons à l'intérieur d'un atome, un électron qui tourne autour du noyau (**figure III.4**). Ceci conduit à définir deux notions élémentaires qui sont : **le moment orbital** et **le moment de spin**[21].

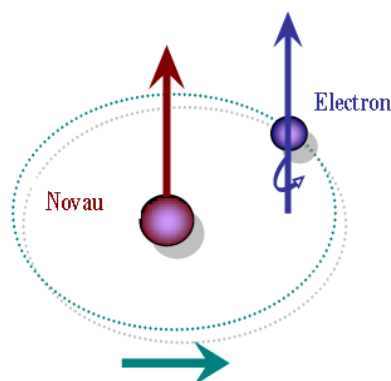


Figure (III.4): *Mouvement de l'électron*[21].

En physique l'électron décrit une orbite dont le déplacement de charge est équivalent à un courant. D'après la loi d'Ampère, ce courant crée un moment magnétique appelé « **moment orbital** »[21]. En parallèle, on décrit improprement le spin de l'électron; comme la rotation de l'électron sur lui-même qui donne un moment magnétique dit « **moment de spin** ». Enfin, le moment magnétique total de l'atome est la somme des moments orbitaux et des moments de spin. L'application d'un champ magnétique « H » modifie les propriétés électromagnétiques de l'espace qui lui est soumis, et une induction magnétique « B » apparaît [21] :

$$B = \mu_0(H + M) \quad (\text{III.1})$$

L'aimantation « M » de la substance est définie en chaque point en fonction des moments magnétiques « m » par élément de volume « V » :

$$M = \frac{dm}{dV} \quad [21] \quad (\text{III.2})$$

Nous allons maintenant présenter très sommairement les principaux types de comportements magnétiques, ces principaux types de magnétisme sont les suivants :

diamagnétisme, paramagnétisme, antiferromagnétisme, ferromagnétisme et ferrimagnétisme.

III.3.1 Diamagnétisme

Le diamagnétisme caractérise les substances qui ne comportent que des atomes non magnétiques : leur aimantation, induite par le champ, est très faible et opposée à ce dernier. La susceptibilité, pratiquement indépendante du champ et de la température, est négative et habituellement de l'ordre de 10^{-5} (**figure (III.5)**) [22].

Ce magnétisme trouve son origine dans la modification du mouvement orbital des électrons sous l'effet du champ appliqué. Selon la loi de Lenz, les courants induits donnent naissance à un flux d'induction opposé à la variation du champ appliqué. Ce magnétisme existe également dans les substances possédant des atomes magnétiques, mais il est si faible qu'il est alors totalement masqué par la contribution des atomes magnétiques. Un très fort diamagnétisme existe enfin dans les substances supraconductrices, avec une susceptibilité égale à -1 . En raison des effets physiques très particuliers qui lui sont associés et de l'importance technologique croissante des matériaux supraconducteurs [22].

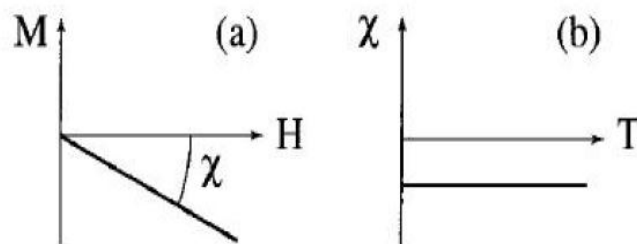


Figure (III.5): Variations sous champ magnétique de l'aimantation.
(a) et variation thermique de la susceptibilité magnétique.
(b) pour une substance diamagnétique [22].

III.3.2 Paramagnétisme:

Dans un grand nombre de cas, le magnétisme des substances paramagnétiques provient des moments magnétiques permanents portés par tout ou partie des atomes. Ces moments

n'interagissent pratiquement pas entre eux et peuvent s'orienter librement dans n'importe quelle direction, on parle alors de paramagnétisme des atomes libres (Figure III.6.a).

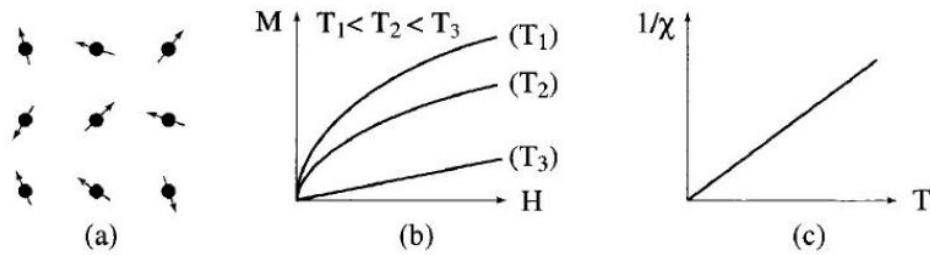


Figure (III.6): Paramagnétisme des atomes libres[22].

Sous l'action d'un champ magnétique, la valeur moyenne de l'orientation des moments est modifiée et une aimantation induite parallèle au champ apparaît. Cette aimantation est d'autant plus faible que la température est élevée, c'est-à-dire que l'agitation thermique est importante (**figure III.6.b**). Au fur et à mesure que la température augmente les variations de l'aimantation en fonction du champ deviennent de plus en plus linéaires. La susceptibilité initiale, positive, est infinie au zéro absolu et décroît lorsque la température augmente. Elle est généralement de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-5} à la température ambiante. Dans le cas idéal, l'inverse de la susceptibilité initiale varie proportionnellement à la température : c'est la loi de Curie (**figure III.6.c**) [22].

III.3.3 Antiferromagnétisme:

L'antiferromagnétisme est un magnétisme faible similaire au paramagnétisme dans le sens où la susceptibilité est faible et positive. Cependant la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité, mesurée sur une substance poly-cristalline, présente un minimum à la température dite température de Néel T_N (**figure III.7.c**) [22].

Ce maximum de susceptibilité a pour origine l'apparition, en-dessous de T_N , d'un arrangement antiparallèle des moments magnétiques présents dans la substance qui se divisent, dans les cas les plus simples, en deux sous-réseaux d'aimantations égales et opposées de sorte qu'en l'absence de champ, l'aimantation totale est nulle (**figure III.7.a**). Cet arrangement antiparallèle des moments individuels est la conséquence d'interactions entre atomes voisins appelées interactions d'échange négatives [22].

Celles-ci s'opposent à l'action du champ appliqué qui tendrait à rendre les moments parallèles. Quand la température décroît en dessous de T_N , la susceptibilité diminue car l'agitation thermique qui s'oppose à l'ordre antiferromagnétique des moments diminue. A haute

température, l'agitation thermique prend le dessus et l'on retrouve une variation thermique de la susceptibilité similaire à celle d'un paramagnétique (**figure III.7.b et c**) [22].

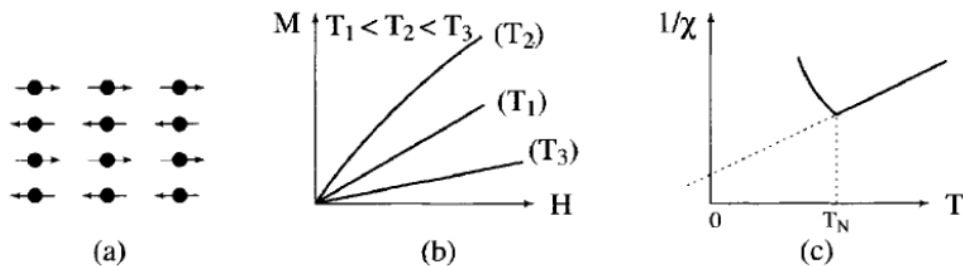


Figure (III.7): Antiferromagnétisme : (a) réseau de spins - (b) $M(H)$; (c) $x \sim 1(T)$ [22]

Nous avons présente ici le cas le plus simple d'antiferromagnétisme, constitue de deux sous-réseaux antiparallèles. Il existe en fait de nombreuses substances antiferromagnétiques qui présentent des structures magnétiques plus complexes, en particulier non colinéaires[22].

III.3.4 Ferromagnétisme:

Contrairement au cas précédent, des interactions dites d'échange positives favorisent, dans une substance ferromagnétique, le parallélisme des moments magnétiques d'atomes voisins (**figure III.8.a**) [22].

Tout se passe alors comme si un champ magnétique, appelé champ moléculaire, alignait les moments (ce champ fictif nous sera utile pour décrire le ferromagnétisme, mais en réalité ce n'est pas un vrai champ magnétique). Comme pour l'antiferromagnétisme, à haute température l'agitation thermique conduit à une susceptibilité similaire à celle d'un paramagnétique : c'est la loi de Curie-Weiss schématisée sur la (**figure III.8.c**) [22].

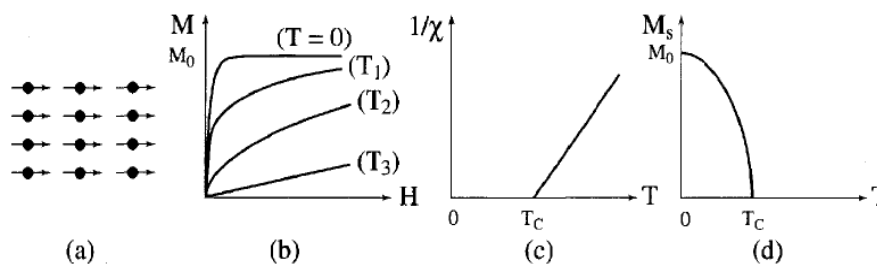


Figure (III.8): Ferromagnétisme : (a) Réseau de spins - (b) Variation sous champ de l'aimantation ($T_j < T_c < T_2 < T_3$) - (c) Variation thermique de $1/\chi$ - (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée [22]

Cependant, en raison des interactions magnétiques, la susceptibilité au lieu de devenir infinie à 0 K comme dans un paramagnétique devient infinie à une température caractéristique, appelée température de Curie T_c . En dessous de cette température, les interactions dominent

l'agitation thermique et une aimantation spontanée (M_s) apparaît en l'absence de champ appliqué, aimantation qui atteint à température nulle sa valeur maximale, M_0 , correspondant au parallélisme de tous les moments individuels (**figures III.8.b et III.8.d**)[22].

Malgré l'existence d'une aimantation spontanée en dessous de T_c , un morceau de matériau ferromagnétique n'est pas toujours spontanément aimanté : son moment magnétique peut être nul, on dit alors que le matériau est désaimanté. Ceci résulte du fait que l'intérieur du matériau est divisé en domaines magnétiques, appelés domaines de Weiss ; chaque domaine, qui comporte un grand nombre d'atomes, est spontanément aimanté. D'un domaine à l'autre la direction des moments, c'est-à-dire de l'aimantation spontanée locale, varie de sorte que le moment magnétique total de l'échantillon est nul. Cependant en appliquant un champ, on modifie la répartition des domaines et il en résulte la variation de l'aimantation représentée en trait plein sur la **figure III.9** et appelée courbe de première aimantation : ainsi, au niveau macroscopique, un ferromagnétique est une substance qui acquiert généralement une forte aimantation sous l'action d'un champ[22].

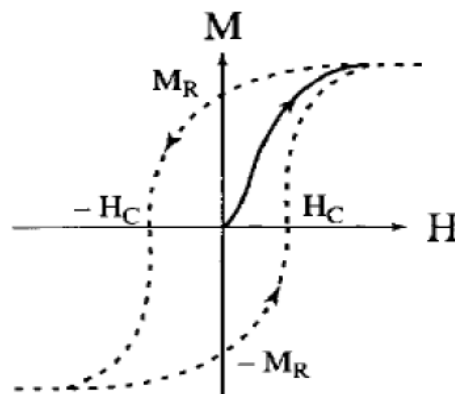


Figure III.9: Courbe d'aimantation d'un matériel! Non courbe de première aimantation (trait plein). Cycle d'hystérésis (traits discontinus)[22]

Ici les échelles de champ (1 à 10^6Am^{-1}) sont totalement différentes de celles de la **figure III.8** (de 10^7 à 10^3Am^{-1}).

Sous des champs magnétiques suffisamment élevés, l'aimantation tend à se saturer. Les lois d'approche à la saturation dont il est en principe possible de déduire l'aimantation spontanée si l'on fait ensuite varier continuellement le champ appliqué entre deux valeurs extrêmes, $\pm H_0$ la variation de l'aimantation n'est plus réversible et décrit un cycle d'hystérésis. Outre une forte aimantation, la courbe de première aimantation ainsi que le cycle d'hystérésis comptent

donner parmi les propriétés essentielles des substances ferromagnétiques. La plupart des applications technologiques sont basées sur l'existence de ce cycle[22].

III.3.5 Ferrimagnétisme:

Le ferrimagnétisme caractérise un matériau de type antiferromagnétique dans lequel les deux sous-réseaux n'ont pas la même aimantation (**Figure III.10.a**) : il n'y a alors plus compensation exacte de l'aimantation des deux sous-réseaux. Il en résulte, en dessous de la température d'ordre T_C , une aimantation spontanée de sorte que, comme le montrent les **figure III.10.b** et **figure III.10.d**, les propriétés macroscopiques d'un ferrimagnétique dans cette gamme de températures peuvent présenter une ressemblance frappante avec celles d'un ferromagnétique[22].

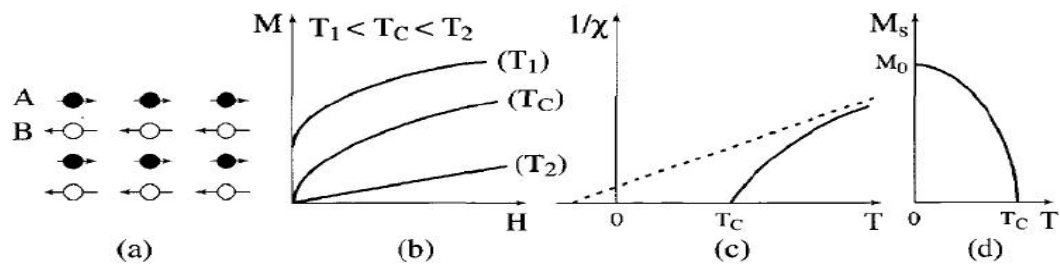


Figure (III.10): Ferrimagnétisme (a) Réseau de spins – (b) Variation sous champ de l'aimantation (c) Variation thermique de $1/\chi$ – (d) Variation thermique de l'aimantation spontanée[22]

Références

- [1] J. Gutowski, P. Michler, H.I. Ruckmann, H.G. Brunig, M. Rowe, K. Sebald and T. Voss, *Phys. Stat. Sol. B* 234, 70 (2002).
- [2] N. R. Pawaskar, S. D. Sathaye, M. M. Bhadhade and K. R. Patil, *Mater. Res. Bull.* 37, 539 (2002).
- [3] X. Jiang, Y. Xie, J. Lu, L. Zhu, W. He and Y. Qian, *Chem. Mater.* 13, 1213 (2001).
- [4] B. Elidrissi, M. Addou, M. Regragui, A. Bougrine, A. Kachoune and J.C. Bernecde, *Mater. Chem. Phys.* 68, 175 (2001).
- [5] S. Yamaga, A. Yoshikawa, and H. Kasai *J. Cryst. Growth* 86, 252 (1998).
- [6] C. Falcony, M. Garcia, A. Ortiz, and J.C. Alonso, *J. Appl. Phys.* 72, 1525 (1992).
- [7] T.V. Prevenslik, *J. Lumin.* 89, 1210 (2000).
- [8] C.N. Xu, T. Watanabe, M. Akiyama and X.G. Zheng, *Mater. Res. Bull.* 34, 1491 (1999).
- [9] W. Tang, and D.C. Cameron, *Thin Solid Films* 280, 221 (1996).
- [10] W. Chen, Z. Wang, Z. Lin and L. Lin, *Appl. Phys. Lett.* 70, 1465 (1995).
- [11] Dudkin and N. Kh. Abrikosovo, *Sov. Phys.—Solide State* 1, 126 (1959)
- [12] D. T. Morelli and G. P. Meisner, *J. Appl. Phys.* 77, 3777 (1995).
- [13] G. P. Meisner, D. T. Morelli, S. Hu, J. Yang, and C. Uher, *Phys. Rev. Lett.* 80, 3551 (1998)
- [14] A. Kjekshus and T. Rakke, Compounds with the skutterudite type crystal structure -III- Structural data for arsenides and antimonides, *Acta Chemica Scandinavia*, Vol. 28(1974), pp. 99.
- [15] I. Z. Oftung, Die Kristallstruktur von skutterudit und speiskobalt chloanthit, *Zeitschrift fuer Kristallographie*, Vol. 66 (1928), pp. 517.
- [16] W. Jeitschko and D. J. Braun, LaFe₄P₁₂ with filled CoAs type structure and isotypic Ln_xM_yP_z, *Acta Crystallographica*, Vol. 33 (1977), pp. 3401.
- [17] D. T. Morelli, G. P. Meisner, Low temperature properties of the filled skutterudites CeFe₄Sb₁₂, *J. Appl. Phys.*, Vol. 77, pp. 3777, (1995).
- [18] David Bérardan. *Etude de skutterudites de terres-rares (R) et de métaux d (M) du type RM₄Sb₁₂ : de nouveaux matériaux thermoélectriques pour la génération d'électricité*. Thèse de doctorat : Chimie des matériaux. PARIS : Université Paris XII Val de Marne, 2004, p 19, 30, 31.
- [19] CHUBILLEAU, Caroline. *Influence d'inclusion de PbTe ou de ZnO sur les propriétés thermoélectriques de matériaux skutterudites*, Thèse de doctorat : Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie. INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE, Ecole doctorale EMMA Energie, Mécanique, Matériaux – ED 409, Institut Jean Lamour – UMR 7198, École National Supérieur des Mines de Nancy, 2010, p 48,.
- [20] SAVELLI, Guillaume. *Étude et développement de composants thermoélectriques à base de couches minces*. Thèse de doctorat : GENIE ÉLECTRIQUE. GRENOBLE : UNIVERSITE JOSEPH FOURIER DE GRENOBLE École Doctorale EEATS, 2007, p 28.
- [21] DJERFAF, Fatima. *CARACTÉRISATION LARGE BANDE DIÉLECTRIQUE ET MAGNÉTIQUE DE COUCHES MINCES ET DE SUBSTRATS*. Thèse de doctorat : Électronique. SÉTIF. UNIVERSITE FERHAT ABBAS –SÉTIF UFAS, 2012, p 4-5.
- [22] ROUABHIA, Abdelkrim, *Étude ab initio des propriétés structurales et Magnétiques des antipérovskites Fe₃MC (M= Zn, Al, Ga, et Sn)*. Mémoire de magister : Physique. ORAN : Université des Sciences et de la Technologie d'Oran- Mohamed Boudiaf, 2010, p 5-9.

Chapitre IV

Résultats et discussions

IV.1-Details de calcul :

Nous avons calculé par la méthode linéaire des orbitales muffin-tin avec un potentiel total (FP-LMTO) basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Pour les composé ZnS, ZnO et l'alliage $O_xS_{1-x}Zn$ nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation de la densité local (LDA) et pour le skutterudite UFe_4Sb_{12} on à utiliser l'approximation de la densité de spin locale (LSDA). Notre méthode comporte les fonctions de base, les densités d'électrons et le potentiel qui sont calculés d'une façon auto-cohérente.

Le nombre des ondes planes utilisées (PW), L'énergie cinétique nécessaire pour assurer la convergence (Cutoff) et le rayon des sphères MT (RMT) sont donnés comme suit pour le premier composé binaire ZnS dans le **tableau (IV-1)** et pour le deuxième composé ZnO dans le **tableau (IV-2)**.

ZnS	Zinc Blende		NaCl		Wurtzite		
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	
PW	5064	12050	3942	6566	12972	28998	
E_{cut} Total(Ryd)	111.249	188.482	107.359	141.997	130.226	209.80	
RMT(u.a.)	Zn	2.144	2.197	2.315	2.378	2.144	2.207
	S	2.232	2.286	2.41	2.475	2.232	2.298

Tableau (IV.1): Paramètres constitutifs de ZnS utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO dans les phases B1, B3 et B4.

ZnO	Zinc Blende		NaCl		Wurtzite		
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	
PW	5064	12050	2974	6566	12888	27798	
E_{cut} Total(Ryd)	156.454	263.159	123.32	197.41	177.339	288.10	
RMT(u.a.)	Zn	1.993	2.049	2.2	2.264	2.05	2.049
	O	1.698	1.745	1.8	1.852	1.677	1.745

Tableau (IV.2): Paramètres constitutifs de ZnO utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO dans les phases B1, B3 et B4.

IV.2 Configuration électronique des composés :

Les composés binaires ($A^{II}B^{VI}$) : Sulfure de zinc ZnS et l'Oxyde de zinc ZnO sont des matériaux constitués de zinc qui se trouve dans la colonne II ainsi l'oxygène et le soufre (S) de la colonne VI. La configuration électronique pour chaque matériau a été prise de telle sorte que l'atome de zinc étant de type II, il contient deux électrons de valence sur une orbitale s , sa configuration électronique étant : $[Zn] = [Kr] 4d^{10} 5s^2$, l'atome de soufre est de type VI. Sa configuration électronique étant : $[S] = [Ne] 3s^2 3p^4$, il dispose de six électrons de valence sur des orbitales s et p et l'atome de l'oxygène possède six électrons de valence sur des orbitales s et p : $[O] = [Ar] 2s^2 2p^4$, et le reste sont considérés comme des états de coeur.

IV.3 Les principales structures étudiées :

Nos composés binaires cristallisent dans différentes structures tel que la Structure chlorure de sodium NaCl (B1), zinc blende ZnS et wurtzite (B4).

Structure chlorure de sodium (NaCl)

Pour la structure Rock Salt (NaCl), cette structure est formée par un réseau F d'ions Na^+ et un réseau F d'ions Cl^- (**Figure IV.1**), On retrouve bien le motif formulaire si on exprime l'entourage d'un ion Na^+ : chaque ion Cl^- est commun à 6 octaèdres. Le groupe d'espace est le F_{m-3m} de numéro 225. Elle présente la phase B1 le réseau de Bravais de cette structure est cubique à face centrée (CFC) dont la base comporte un atome de Na et un atome de Cl séparés de $a/2$. Maille élémentaire de volume $V = a^3 / 4$, on retrouve quatre fois cette base dans chaque cube élémentaire, les atomes ayant les positions suivantes :

Cl : $(0, 0, 0)$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Na : $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$; $(0, 0, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, 0)$.

L'optimisation structurale dans la phase NaCl (B1) est simple car on a que le paramètre du réseau a . Elle se réalise, en calculant l'énergie totale en fonction du volume V .

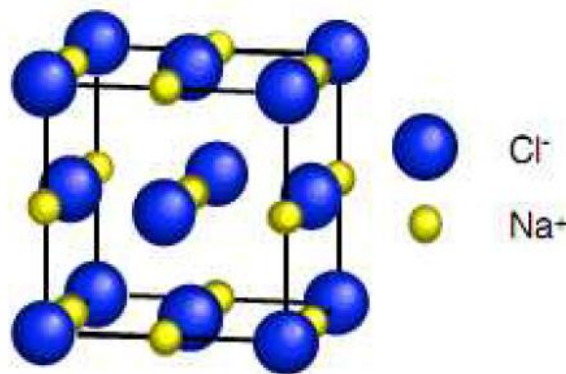


Figure (IV.1): Structure chlorure de sodium (NaCl)

Structure cubique du zinc blende (ZnS)

La structure cubique Zinc-Blende est représentée par deux cubiques à faces centrés décalés l'un par rapport à l'autre d'un quart de diagonale du cube, (**Figure IV.2**), elle présente la phase B3. Le groupe d'espace de cette structure est de $F\bar{4}3m(Td^2)$, Dans cette structure, la maille conventionnelle est cubique et contient huit atomes, Les positions des atomes sont :

Zn : $(0, 0, 0)$; $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$; $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$; $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

S : $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$; $(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4})$; $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4})$.

L'étude dans cette structure n'est basée que sur le paramètre de maille a , d'où le calcul du volume de la cellule unitaire $V = \frac{a^3}{4}$.

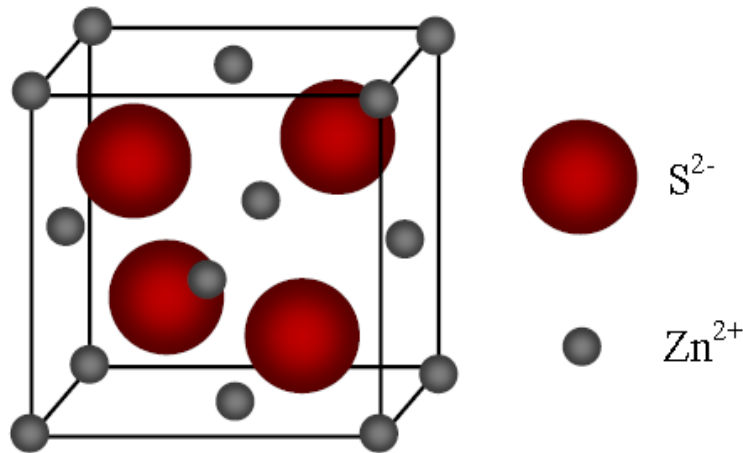


Figure (IV.2): Structure cubique du zinc blende ZnS (B3).

Structure hexagonale (Wurtzite)

Pour la phase wurtzite (B4), la cellule unité possède 4 atomes positionnés à $(0,0,0)$ et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ pour les atomes du 1^{er} type II (Zn), et $(0,0, u)$ et $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}+u)$ pour les atomes du 2^{ieme} type VI (O), avec u le paramètre interne qui est l'emplacement de l'anion par rapport au cation le long de l'axe c . De même que pour la structure cubique, un atome du type II est entouré de quatre atomes de type IV disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier (**Figure IV.3**). L'optimisation structurale s'effectue en calculant l'énergie totale en fonction des trois variables u , c/a et V . Le groupe d'espace de cette structure est le $P6_3mc$ de numéro 186.

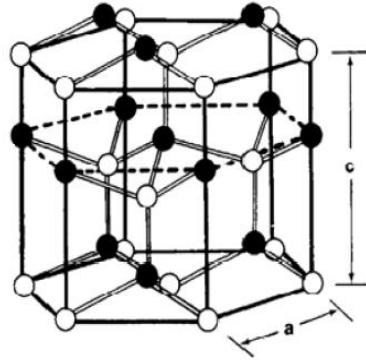


Figure (IV.3): La structure hexagonale wurtzite

IV.4 Equation d'état :

En premier lieu on va définir les propriétés structurales au voisinage de l'équilibre en procédant à un calcul auto-cohérent de l'énergie totale du système pour différentes valeurs du paramètre de réseau afin de trouver le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 . On doit ajuster la courbe énergie totale en fonction de volume $E = f(V)$ par l'équation de Murnaghan [1], donnée par :

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B_0 V}{B'_0 (B'_0 - 1)} \right] \times \left[B'_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (\text{IV-1})$$

Où E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement: l'énergie totale, le module de compressibilité et le volume à l'équilibre. B'_0 est la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression. Le module de compression B et la dérivée du module de compressibilité B'_0 sont déterminés par :

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{IV-2})$$

$$B'_0 = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{IV-3})$$

IV.5- Les propriétés structurales électroniques de ZnS et ZnO :

IV.5.1- Les propriétés structurales :

Les Figures IV.4 et IV.5 représente l'ajustement des points $E_{\text{tot}}(V)$ à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan's (IV-1) pour les composés ZnS et ZnO respectivement dans l'approximation LDA et GGA . Les résultats obtenus pour les grandeurs à l'équilibre telles que le paramètre de réseau et le module de compressibilité, est la dérivée du module de

compressibilité sont rassemblés dans les **tableaux (IV-3) et (IV-4)**. Nous avons ainsi admis dans le tableau les résultats expérimentaux et les résultats théoriques obtenus par d'autres méthodes théoriques pour comparer avec nos résultats. D'après les **figures IV.4** les courbes obtenues pour le ZnS permettent de confirmer que la structure zinc blende est la plus stable vu que l'énergie correspondante est la plus basse, les **figures IV.5** montrent que la structure la plus stable pour le composé ZnO est la structure wurtzite.

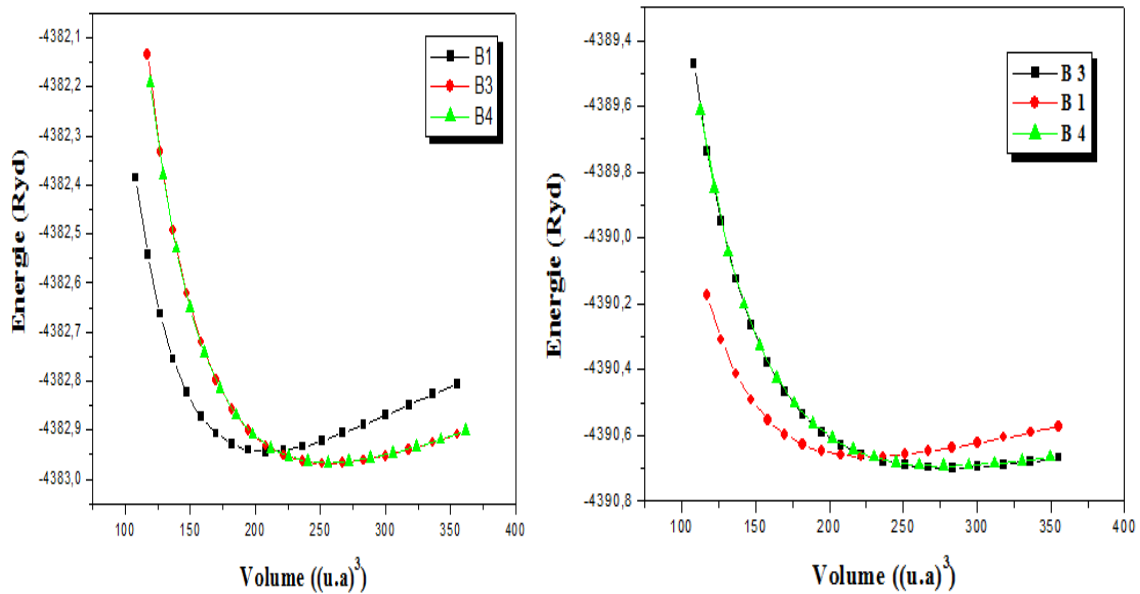


Figure (IV.4): Variation de l'énergie totale de ZnS pour les structures NaCl (B1), zinc blende (B3), wurtzite (B4) en fonction du volume en utilisant la LDA et GGA.

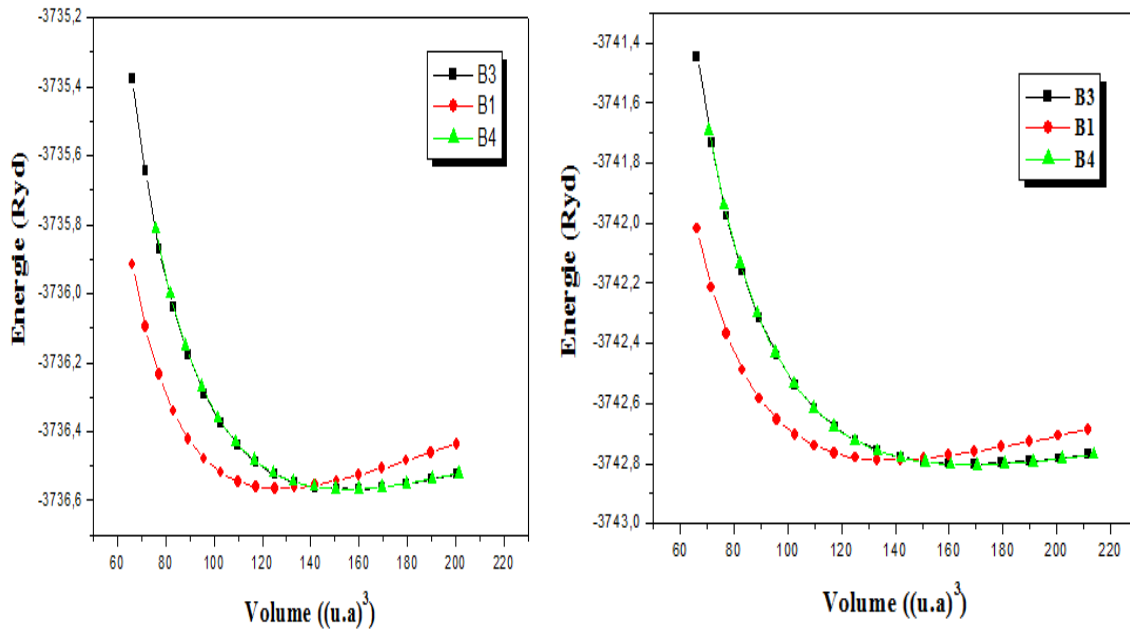


Figure (IV.5): Variation de l'énergie totale de ZnO pour les structures NaCl (B1), zinc blende (B3), wurtzite (B4) en fonction du volume en utilisant la LDA et GGA.

L'approximation LDA a tendance à sous-estimer les paramètres de réseau tandis que l'approximation GGA tend à surestimer les paramètres de maille, contrairement au paramètre de maille le module de compressibilité qui préconise un aspect différent par rapport aux approximations employées, il est surestimé par l'approximation LDA et sous-estimé par l'approximation GGA.

Nos résultats sont en bon accord avec les résultats d'autres calculs. On constate une sous (sur) estimation des paramètres de maille calculés par l'approximation LDA (GGA) par rapport à l'expérience pour les composés ZnS et ZnO. Contrairement au paramètre de réseau, le module de compressibilité B_0 par rapport à celui de l'expérimental est surestimé pour les composés binaires ZnS et ZnO.

ZnS	a(Å);[c/a]	u	B ₀ (GPa)	B' ₀
Zinc blende				
Nos calculs	5.349 ^a ; 5.479 ^b		90.424 ^a ; 79.543 ^b	3.371 ^a ; 3.263 ^b
Autres calculs	5.465 ² ; 5.338 ³ 5.458 ⁴ ; 5.336 ⁵ 5.405 ⁶		69.62 ² ; 80.573 ³ 69.353 ⁴ ; 81.20 ⁵	
Expérience	5.409 ⁷		76.9 ⁷ ;	
Wurtzite				
Nos calculs	3.7914 ^a ; [1.627] ^a 3.904 ^b ; [1.626] ^b	0.3774 ^a ; 0.3776 ^b	82.63142 ^a ; 69.104 ^b	3.547 ^a ; 3.385 ^b
Autres calculs	3.852 ⁸ ; [1.639] ⁸	0.375 ⁸ ; 0.374 ⁶	68.519 ⁸	4.135 ⁸
Expérience	3.811 ⁹ ; [1.636] ⁹ 3.823 ¹¹ ; [1.638] ¹¹	0.375 ¹⁰		
NaCl				
Nos calculs	5.003 ^a ; 5.14 ^b		94.687 ^a ; 78.808 ^b	3.97 ^a ; 3.875 ^b
Autres calculs	5.107 ⁸ ; 5.07 ¹² 5.21 ¹³ ; 5.086 ¹⁴		85.107 ⁸ ; 89.54 ¹² 83.1 ¹³ ; 95.89 ¹⁴	4.510 ⁸ ; 4.58 ¹² 10.0 ¹³ ; 4.29 ¹
Expérience	5.06 ¹⁵ ; 5.21- 5.13 ¹⁵		103.6 ¹⁵ ; 47.5-85.0 ¹⁵	4.0 ¹⁵

^aNos calculs utilisant la méthode FPLMTO avec LDA.

^bNos calculs utilisant la méthode FPLMTO avec GGA.

Tableau (IV-3) : Paramètre de réseau a , paramètre de réseau interne c/a (entre crochet), module de compressibilité B₀ et sa dérivée B'₀ du composé ZnS pour les structures zinc blende (B3), wurtzite (B4) et NaCl (B1).

ZnO	a(Å) [c/a]	u	B ₀ (GPa)	B' ₀
Wurtzite				
Nos calculs	3.2238 ^a ; [1.593] ^a 3.3035 ^b ; [1.601] ^b	0.384 ^a ; 0.381 ^b	173.055 ^a ; 144.237 ^b	3.33 ^a ; 3.31 ^b
Autres calculs	3.205 ¹⁶ ; [1.606] ¹⁶ 3.203 ¹⁷ ; [1.604] ¹⁷ 3.1832 ⁶⁵ ; [1.617] ⁶⁵ 3.2077 ¹⁸ ; [1.609] ¹⁸ 3.222 ²⁷ ; [1.612] ²⁷ 3.1841 ¹⁹ ; [1.619] ¹⁹	0.3814 ¹⁷ 0.3795 ¹⁸ ; 0.3803 ⁶⁷	164.36 ⁶⁵ ; 135.05 ⁶⁶ 168.4 ¹⁸ ; 166 ²⁷ 145.9 ¹⁹	3.77 ⁶⁵ ; 4.9 ⁶⁶ 4.34 ²⁷ ; 4.74 ²⁷ 3.72 ¹⁹
Expérience	3.25 ²⁰ ; [1.601] ²⁰	0.3823 ²⁰	183 ²⁰ ; 142.6 ²⁴ ; 140 ⁶⁸	4 ²⁰ ; 3.6 ²⁴
Zinc blende				
Nos calculs	4.511 ^a ; 4.637 ^b		175.407 ^a ; 144.825 ^b	3.38 ^a ; 3.326 ^b
Autres calculs	4.512 ²¹ ; 4.616 ²² 4.520 ¹⁸ ; 4.489 ¹⁹		166 ²¹ ; 125.345 ²² ; 165.9 ¹⁹	; 4.6 ¹⁸ ; 4.92 ²¹ ; 4.33 ¹⁹
Expérience	4.62 ²³			
NaCl				
Nos calculs	4.236 ^a ; 4.357 ^b		191.140 ^a ; 157.0291 ^b	3.91 ^a ; 3.755 ^b
Autres calculs	4.211 ¹⁷ ; 4.334 ²² 4.223 ¹⁸ ; 4.224 ²¹ 4.211 ¹⁹		170.86 ²² ; 209.6 ¹⁸ 210 ²¹	4.18 ²² ; 3.678 ²² 4.46 ¹⁸ ; 4.74 ²¹ 4.44 ¹⁹
Expérience	4.271 ²⁰ ; 4.275 ²⁴		228 ²⁰ ; 202.5 ²⁴	4 ²⁰ ; 3.54 ²⁴

^aNos calculs utilisant la méthode FPLMTO avec LDA.

^bNos calculs utilisant la méthode FPLMTO avec GGA.

Tableau (IV-4) : Paramètre de réseau a, paramètre de réseau interne c/a (entre crochet), module de compressibilité B₀ et sa dérivée B'₀ du composé ZnO pour les structures zinc blende (B3), wurtzite (B4) et NaCl (B1).

IV.5.2 Propriétés électroniques :

Nous avons étudié dans cette partie les propriétés électroniques des structures périodiques des composés binaires, la détermination de la structure de bande d'un cristal c'est de trouver la correspondance entre énergie et vecteur d'onde \vec{k} en tout point de la première zone de Brillouin on utilisant les deux approximations la LDA et la GGA.. Les structures de bande des semiconducteurs diffèrent essentiellement par la bande de conduction, le gap semi-conducteur E_g est caractériser comme étant l'écart en énergie minimum entre les bandes de conduction et de valence.

Les **figures IV.6** et **IV.7** représentent les structures de bandes électroniques en utilisant la LDA et la GGA pour les composés ZnS et ZnO respectivement associées à la structure zinc blende pour le ZnS et la structure wurtzite pour le ZnO. Les **tableaux IV.5** et **IV.6** contiennent les différents gaps énergétiques des composés étudiés calculés par les approximations LDA et GGA comparés à d'autres résultats obtenus par des méthodes théoriques et expérimentales.

Nos résultats obtenus en utilisant la LDA et la GGA sont en accord avec les résultats des autres calculs utilisant les mêmes approximations. Ces valeurs de gap sont sous-estimées par rapport aux données expérimentales. Le désaccord avec l'expérience s'explique par une déficience connue de la théorie de la DFT pour les semi-conducteurs et les isolants et qui consiste en la sous-estimation du gap par la LDA et la GGA.

Pour nos composés binaires ZnS et ZnO, le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction se aux points Γ . Donc nos matériaux sont des semi-conducteurs à gap direct.

Pour les semi-conducteurs à gap direct la transition d'énergie minimale entre ces deux bandes peut avoir lieu sans modification de vecteur d'onde, ce qui permet l'absorption et l'émission de lumière plus utile que dans les matériaux à gap indirect. Donc particulièrement ces matériaux sont adaptés pour les applications optoélectroniques.

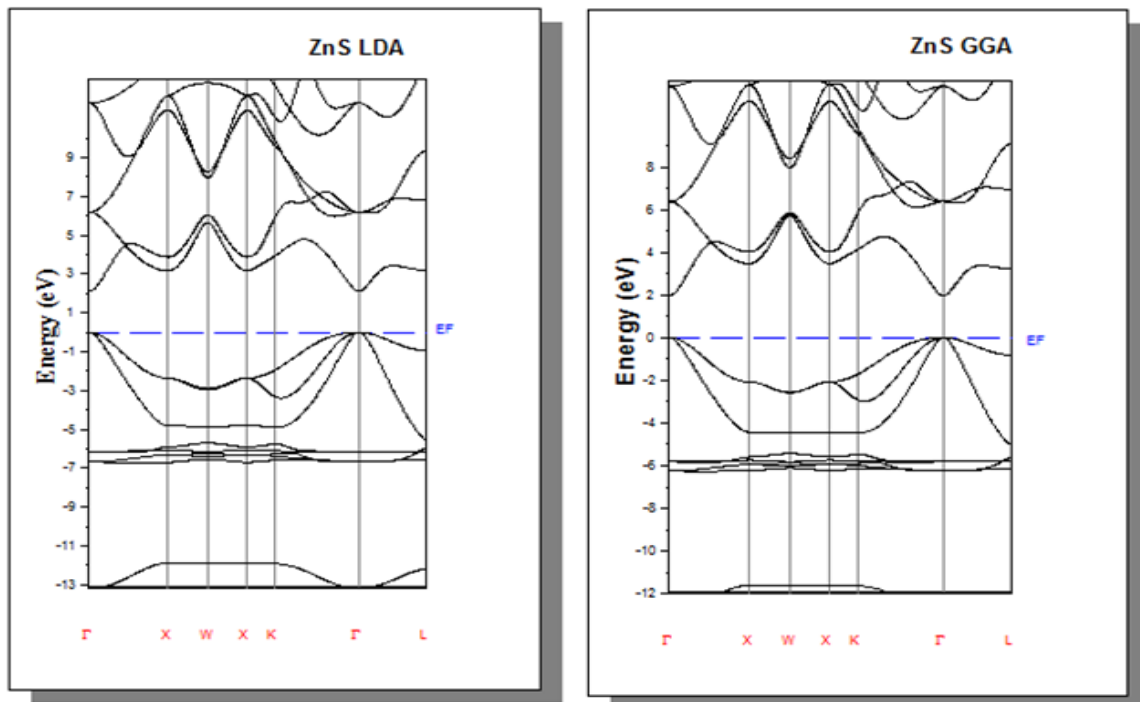


Figure (IV.6): Structure de bandes de ZnS B3 pour la LDA et GGA

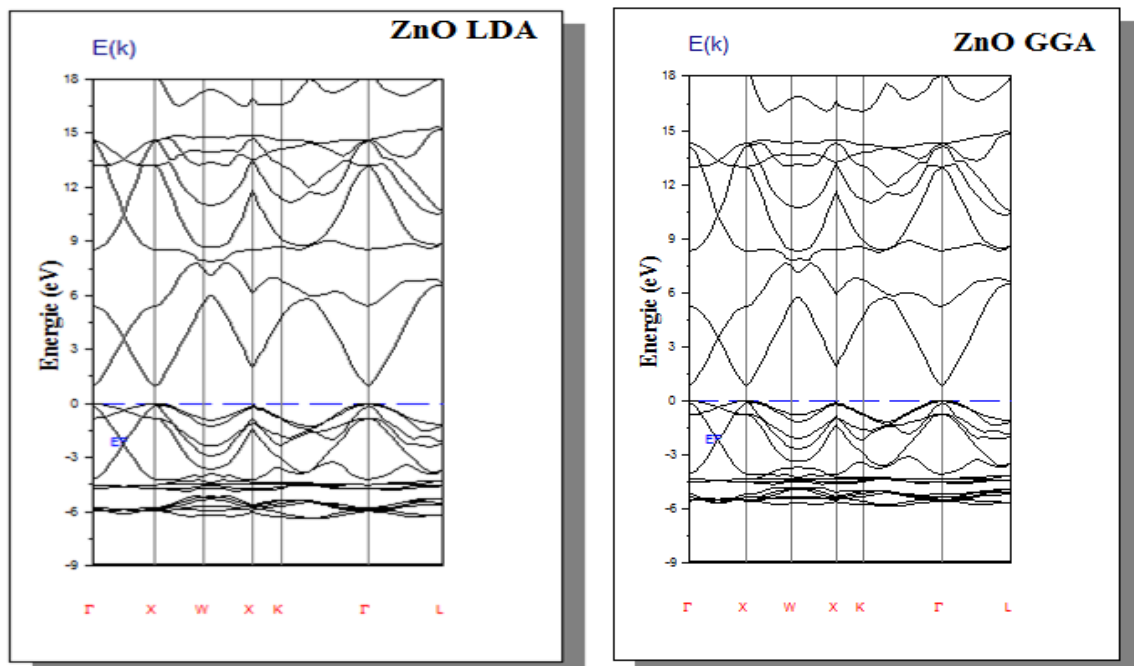


Figure (IV.7): Structure de bandes de ZnO B4 pour la LDA et GGA

ZnS B 3	Nos calculs		Autres calculs	Expt
	LDA	GGA		
Eg $\Gamma \rightarrow \Gamma$	2.12	1.97	2.16 ²⁵ , 1.96 ²⁶ , 2.8 ²⁶	3.68 ²⁹
Eg $\Gamma \rightarrow X$	3.17	3.47	3.16 ²⁵ , 3.47 ²⁶ , 4.47 ²⁶	

Tableau(IV-5): Energie du gap de l'alliage ZnS (B3) en fonction de la concentration

$E_{\Gamma}^{\Gamma}(eV)$: énergie du gap direct, $E_{\Gamma}^X(eV)$: énergie du gap indirect).

ZnO B 4	Nos calculs		Autres calculs
	LDA	GGA	
Eg $\Gamma \rightarrow \Gamma$	2.04	0.86	0.71 ²⁷ , 0.55 ²⁸ , 0.60 ²⁸
Eg $\Gamma \rightarrow X$	2.11	0.97	

Tableau (IV-6): Energie du gap de l'alliage ZnO (B4) en fonction de la concentration

$E_{\Gamma}^{\Gamma}(eV)$: énergie du gap direct, $E_{\Gamma}^X(eV)$: énergie du gap indirect).

IV.6 Définition de l'alliage :

La signification du mot alliage implique un mélange homogène de deux ou plusieurs matériaux, ce mot était destiné durant une bonne période aux métaux, cette signification s'est très vite associée à d'autres matériaux.

Le développement rapide des techniques de la croissance cristalline a permis la réalisation de plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires. Ces derniers ont été conçus pour une utilisation dans un grand nombre de domaines d'applications tel que la microélectronique et l'optoélectronique et a encouragé les chercheurs à développer la recherche théorique mais aussi le côté expérimental.

Le résultat de l'évolution fait par les chimistes, les physiciens et technologues a permis l'étude et l'élaboration de nouveaux matériaux parmi eux les alliages semi-conducteurs II-VI et IV-VI.

IV.6.1 Classification des alliages :

En combinant les éléments A et B à l'aide des techniques de croissance, on réalise un alliage binaire, ternaire ou quaternaire cristallisant dans la même structure et ayant des paramètres de maille très voisins.

Les alliages semi-conducteurs se classent suivant le nombre de constituants en :

IV.6.1.1 Alliage binaire:

- Il est de la forme AB : $A^N B^{8-N}$:

$A^I B^{VII}$: AgCl, CuBr, KBr, LiF, ...

$A^{II} B^{VI}$: CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnO, ZnSe, HgTe, HgSe, ..

$A^{III} B^V$: GaAs, InSb, BN, AlAs, InP, ...

$A^{IV} B^{IV}$: SiC, SiGe,

IV.6.1.2 Alliage ternaire:

Si deux éléments binaire $A^N B^{8-N}$ et $A^N C^{8-N}$ sont associés, le composé ainsi formé est un alliage ternaire qui peut être soit :

Un alliage ternaire anionique : $A^N B_x^{8-N} C_{1-x}^{8-N}$, les atomes de substitution sont des anions ou appartient à la même colonne.

Un alliage ternaire cationique : $A_x^N B_{1-x}^N C^{8-N}$, les atomes de substitution sont des cations. Ces alliages sont caractérisés par la présence du coefficient stœchiométrique x .

IV.6.1.3 Alliage quaternaire :

On a également dans la gamme des alliages quaternaires dont lesquels quatre composés binaires sont associés, ce type d'alliage est caractérisé par deux coefficients stœchiométrique x et y .

Une attention particulière a été portée récemment aux alliages quaternaires principalement à cause de l'utilité qu'ils offrent de concevoir des dispositifs avec les propriétés physiques souhaitées. Ces alliages peuvent être divisés en deux classes:

La première classe ce sont des solutions quadratiques de la forme $A_{1-x}^N B_x^N C_y^{8-N} D_{1-y}^{8-N}$. La deuxième classe sont des solutions triangulaires qui se scinde en deux solution, des solutions purement anioniques $A^N B_x^{8-N} C_y^{8-N} D_{1-x-y}^{8-N}$ et des solutions purement cationiques $A_x^N B_y^N C_{1-x-y}^{8-N} D^{8-N}$.

IV.7 Les Propriétés structurales et électroniques de l'alliage $O_xS_{1-x}Zn$:

Les alliages semi-conducteurs ternaires de la forme $A_xB_{1-x}C$, sont supposé uniforme, cependant la réaction des fluctuations du à la composition x sont incontournable, plusieurs paramètres varient en fonction de la composition x tel que le paramètre de maille, la structure de bande et peuvent être décrites par l'ajustement de la fraction molaire x . Ces modifications ont été développées par la méthode de zunger [30-34] celle-ci fournit un nombre illimité de grandeurs physiques avec une bonne précision par rapport aux méthodes traditionnelles, comme l'approximation du cristal virtuel (VCA) [35] et l'approximation du potentiel cohérent (CPA) [36], les alliages semi-conducteurs ternaires présentent une large gamme de propriétés physiques qui peuvent être modelées en fonction de la composition, ont attiré une estimable attention dans la fabrication des dispositifs électroniques et pour différentes applications optoélectroniques. La methode de zunger considère l'alliage dans une structure ordonnée constituée par une super cellule cubique possédant huit atomes.

Le cristal ternaire $A_xB_{1-x}C$ est constitué des molécules AC avec une fraction molaire x et des molécules BC avec une fraction $(1-x)$. Ainsi, la propriété physique $F(x)$ peut être décrite comme une simple interpolation analytique des propriétés de ses composés binaires AC et BC. La valeur moyenne de la propriété physique F étant :

$$F(x) = x F_{AC} + (1-x)F_{BC} \quad (IV-4)$$

Où : F : étant une propriété physique quelconque.

x : fraction moléculaire

Certaines propriétés suivent la loi de Végard comme le paramètre du réseau donné par [37] :

$$a(x) = a(A_xB_{1-x}C) = x a_{AC} + (1-x)a_{BC} \quad (IV-5)$$

a_{AC} : est la constante de réseau du composé AC.

a_{BC} : est la constante de réseau du composé BC.

La qualité de la composition de l'alliage dépend des conditions de croissance. En général, le gap énergétique $E_g(x)$ de l'alliage ternaire est donné par :

Par contre le gap énergétique $E_g(x)$ de l'alliage ternaire est donnée par :

$$E_g(x) = x E_{AC}(x_{AC}) + (1-x)E_{BC}(x_{BC})+bx(1-x) \quad (IV-6)$$

Avec :

E_{AC} est le gap du composé AC

E_{BC} est le gap du composé BC

b étant le paramètre de courbure (bowing) qui est souvent confirmé par l'expérience. L'origine du bowing est due au profil structural et au désordre compositionnel qui sont très importants dans les fluctuations de l'alliage ternaire.

Le paramètre de désordre (bowing b) correspond à l'addition de trois contributions b_{VD} , b_{CE} et b_{SR} :

$$b = b_{VD} + b_{CE} + b_S \quad (IV-7)$$

La première contribution b_{VD} représente la déformation volumique dont le réseau du composé ZnO est dilaté et celui du composé ZnS est comprimé de ce fait en aura un changement de la valeur du gap des deux composés binaires.

$$b_{VD} = \frac{E_{ZnO}(a_{ZnO}) - E_{ZnO}(a_{eq})}{1-x} + \frac{E_{ZnS}(a_{ZnS}) - E_{ZnS}(a_{eq})}{x} \quad (IV-8)$$

Le second paramètre décrit l'échange de charge (b_{CE}) qui indique le changement du gap correspondant au mélange des deux composés, cette expression comporte les réactions du transfert de charge par rapport aux liaisons atomiques des composés binaires ZnS et ZnO

$$b_{CE} = \frac{E_{ZnO}(a_{eq})}{1-x} + \frac{E_{ZnS}(a_{eq})}{x} - \frac{E_{O_xS_{1-x}Zn}(a_{eq})}{x(1-x)} \quad (IV-9)$$

Finalement la relaxation structurale (b_{SR}) représente la modification de la valeur du gap causé par la relaxation géométrique du système. Cette contribution prend compte de l'interaction inter-bandes attribuable à la relaxation atomique, avec :

$$b_{SR} = \frac{E_{O_xS_{1-x}Zn}(a_{O_xS_{1-x}Zn}) - E_{O_xS_{1-x}}(a_{eq})}{x(1-x)} \quad (IV-10)$$

IV.7.1 Etudes structurales de l'alliage $O_xS_{1-x}Zn$:

Nous avons employé la méthode FP-LMTO pour étudier l'alliage $O_xS_{1-x}Zn$. Ces calculs ont été effectués dans l'approximation de la densité local (LDA) et l'approximation du gradient généralisé (GGA), avec la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le **tableau (IV.7)** contient les paramètres de ce calcul : L'énergie cinétique nécessaire pour assurer la convergence (Cutoff), les nombres d'ondes planes utilisées (PW), et le rayon de la sphère MT (RMT).

Les **figures (IV.8) et (IV.9)** représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume de l'alliage $O_xS_{1-x}Zn$ pour différentes concentrations $x = 0.25, 0.50$ et 0.75 en

Chapitre IV Résultats et discussions

utilisant la LDA et GGA .Ces courbes sont ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan [1] afin de calculer le paramètre de maille (a_0), le module de compressibilité B_0 et sa dérivée première B_0' , Les résultats sont donnés dans le **tableau (IV.8)**

x	PW		E_{cut} Total (Ryd)		RMT(u.a.)		
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	
0.25	33400	65266	164.6126	242.7004	Zn	2.078	2.139
					S	2.162	2.226
					O	2.162	2.226
0.5	33400	65266	177.408	263.309	Zn	2.078	2.053
					S	2.16	2.137
					O	2.162	2.137
0.75	33400	65266	195.175	286.91	Zn	1.869	1.927
					S	2.02	2.088
					O	2.025	2.088

Tableau (IV.7): Paramètres constitutifs de l'alliage $O_xS_{1-x}Zn$ utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO .

x	a_{eq} (Å)		B_0 (GPa)		B_0'	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
0.25	5.182	5.335	86.16	68.369	4.121	4.128
0.5	4.992	5.122	100.128	98.069	3.902	3.144
0.75	4.759	4.90	120.124	94.099	3.923	4.032

Tableau (IV.8) : Calcul du paramètre du réseau a_{eq} , module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' pour l'alliage $O_xS_{1-x}Zn$.

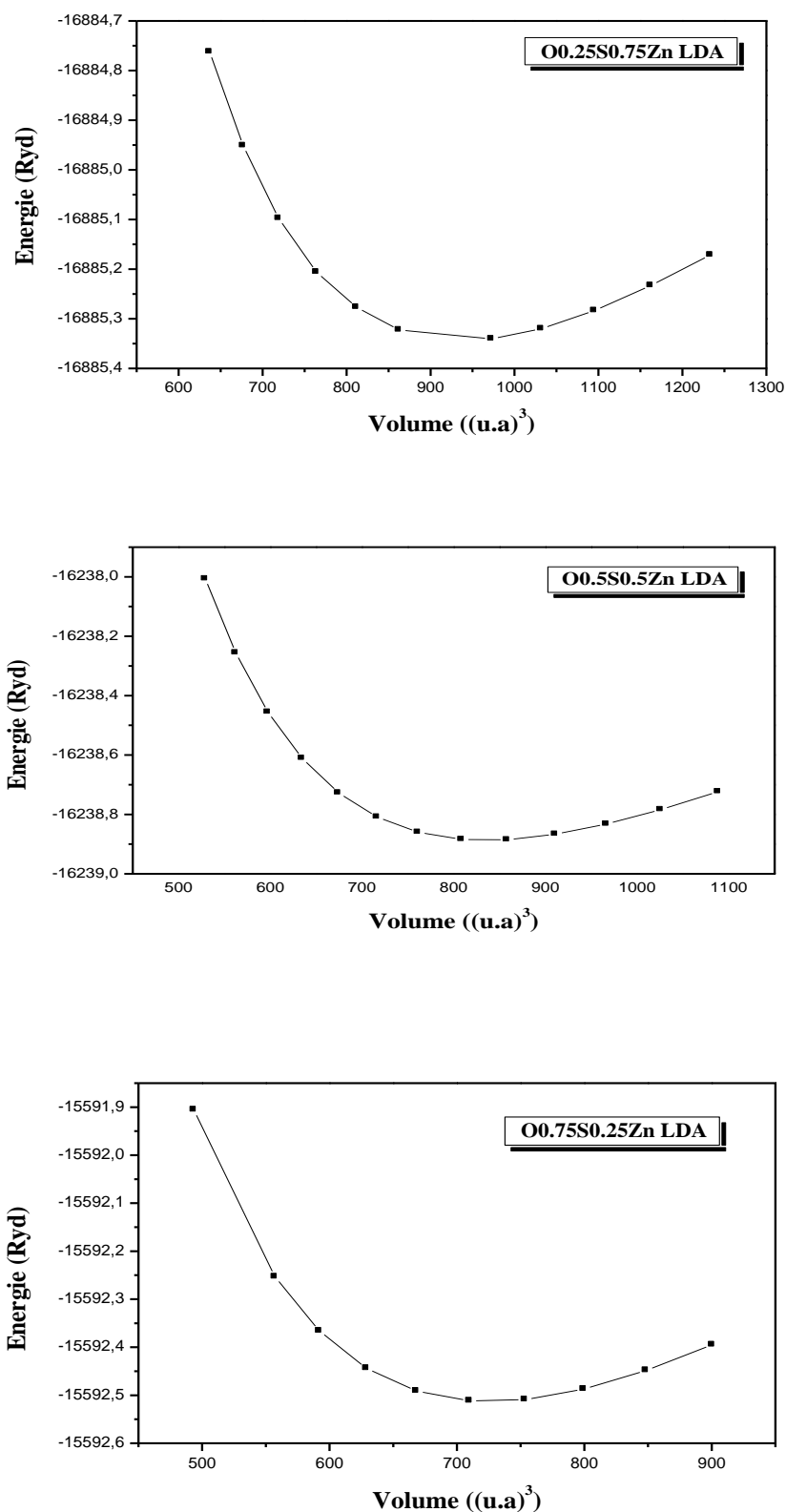
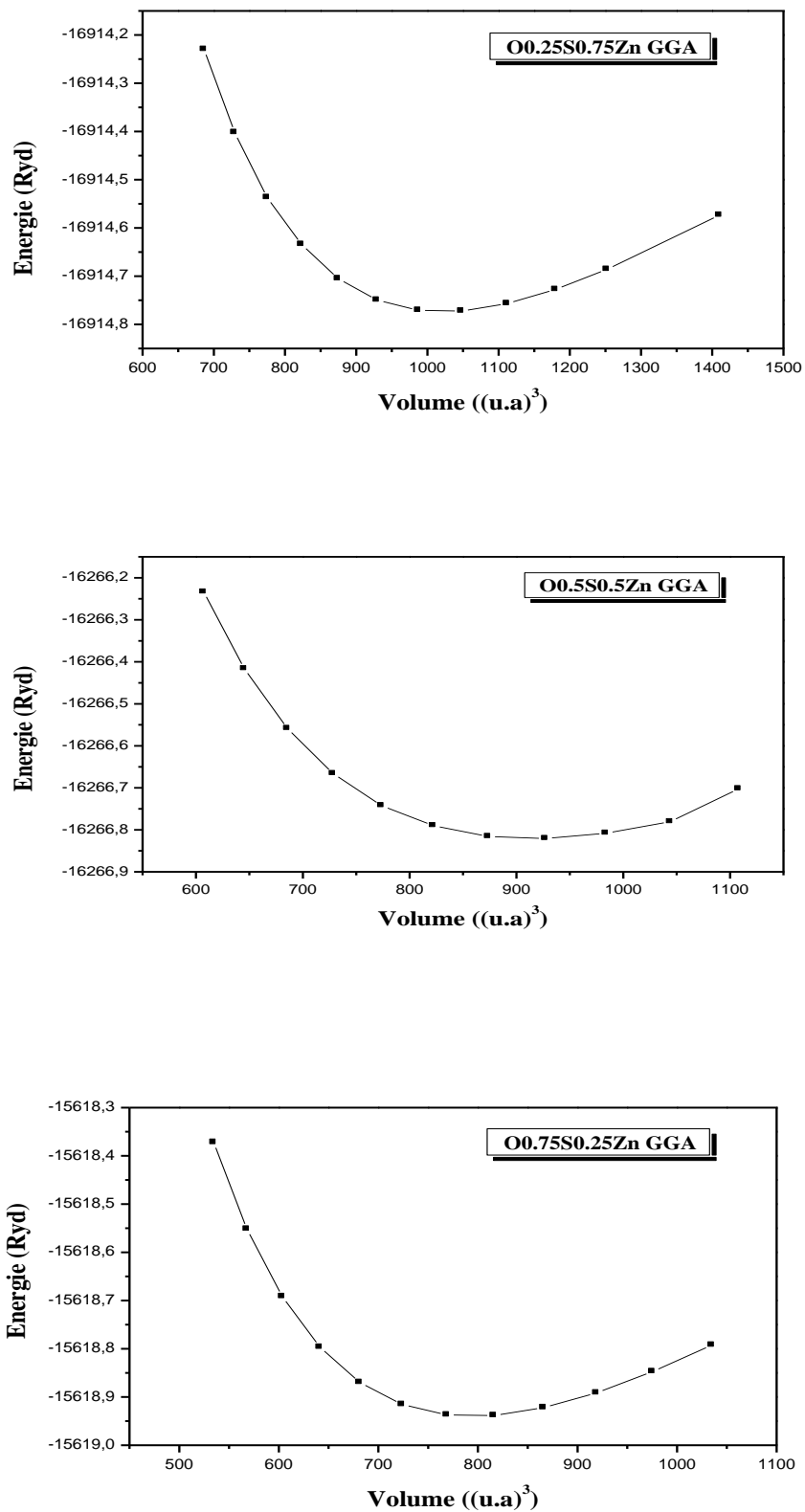


Figure (IV.8): Variation de l'énergie totale du $O_xS_{1-x}Zn$ pour $x=0.25, 0.50$ et 0.75 (Zinc blende) en fonction du volume dans l'approximation LDA



*

Figure (IV.9): Variation de l'énergie totale du $O_xS_{1-x}Zn$ pour $x=0.25, 0.50$ et 0.75 (Zinc blende) en fonction du volume dans l'approximation GGA

La **figure (IV.10)** indique la variation du paramètre du réseau en fonction de la concentration x ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) calculé par l'approximation LDA et GGA pour l'alliage $O_xS_{1-x}Zn$ comparée avec celle trouvée par la loi de Vegard.

On constate que les courbes varient presque linéairement avec les concentrations (x) montrant ainsi une adéquation entre les calculs *DFT* et la loi de *Végard* [37] supposant la variation linéaire du paramètre du réseau avec la composition x .

Une importante déviation par rapport à la loi de Vegard est clairement visible pour l'alliage $O_xS_{1-x}Zn$ avec un paramètre de désordre négatif égal à -0.2359 \AA et -0.2887 \AA obtenu par l'approximation LDA et GGA respectivement en ajustant les valeurs calculées par une fonction polynomiale, cet écart est dû à l'énorme différence au désaccord des paramètres de maille entre les composés de base formant l'alliages $O_xS_{1-x}Zn$, cela s'explique par la grande différence de taille entre l'atome O par rapport S et Zn, tel que $R(Zn)/R(O)$ et $R(Zn)/R(S)$ égaux à $0.96(LDA), 0.961(GGA)$ et $1.173(LDA), 1.174(GGA)$ respectivement, R est le rayon atomique.

La variation du module de compressibilité en fonction de la concentration x pour l'alliage $O_xS_{1-x}Zn$ et comparée à celle acquise par la loi de dépendance linéaire de la concentration (LCD) est présentée sur la **figure (IV.11)**.

Une déviation du module de compressibilité pour l'alliage $O_xS_{1-x}Zn$ avec une valeur du paramètre de désordre égale à 142.9979 pour la l'approximation LDA et 142.9981 pour la l'approximation GGA respectivement a été constatée. Cette importante déviation par rapport à la loi de dépendance linéaire de la concentration (LCD) est due aux différences existantes entre les valeurs des modules de compressibilité des composés binaires parents ZnS (90.424 GPa pour la LDA, 79.543 pour la GGA) et ZnO (175.407 GPa pour la LDA, 144.825 GPa pour la GGA).

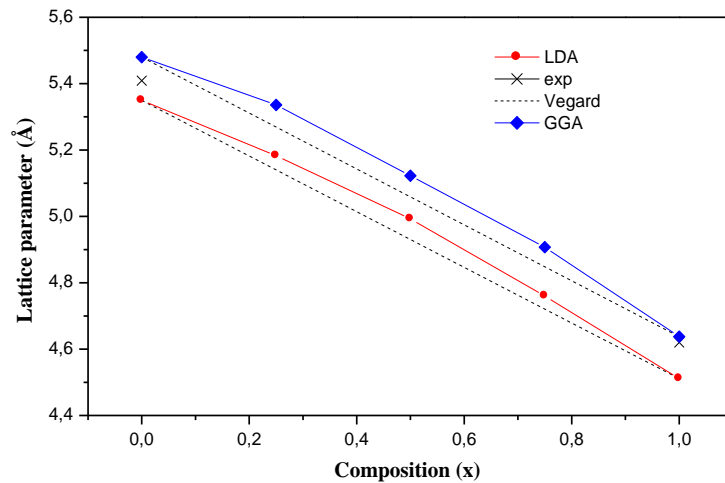
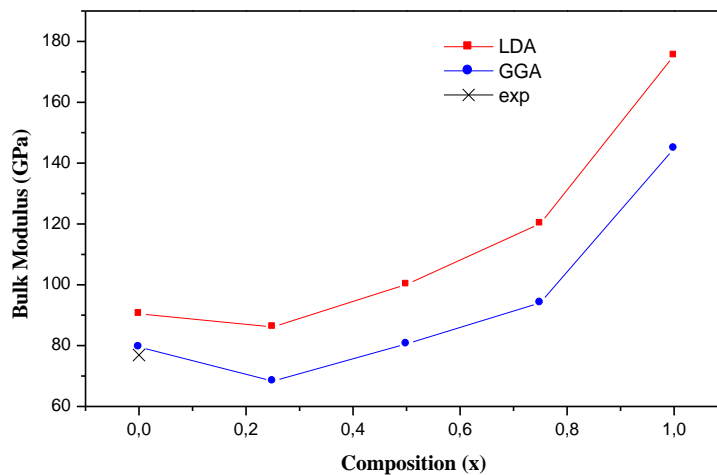


Figure (IV.10): Variation du paramètre de maille à l'équilibre de l'alliage $O_xS_{1-x}Zn$ en fonction de la concentration x en utilisant LDA et GGA comparé à l'approximation du cristal virtuel VCA.



Figure(IV.11): Variation du module de compressibilité en fonction de la concentration x dans l'alliage $O_xS_{1-x}Zn$ en utilisant LDA et GGA

IV.7.2 Etudes électroniques de l'alliage $O_xS_{1-x}Zn$:

Dans cette partie du chapitre, nous avons abordé l'étude des propriétés électroniques selon les directions de haute symétrie de la première zone de Brillouin de l'alliage ternaire $O_xS_{1-x}Zn$. Les valeurs des énergies des bandes interdites (gap) pour les concentrations $x=0.25, 0.5$ et 0.75 sont rassemblés dans le **tableau (IV-9)**. Les gaps calculés pour l'alliage $O_xS_{1-x}Zn$ dans les directions $\Gamma \rightarrow \Gamma$ et $\Gamma \rightarrow X$. Les **figures IV.12** représentent les structures de bandes électroniques selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée à la

structure zinc blende par l'utilisation respective de la LDA et la GGA. La référence zéro d'énergie est le maximum de la bande de valence. Nos calculs indiquent une topologie similaire pour l'ensemble des trois concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 . Les matériaux étudiés dans ce chapitre sont caractérisés par une bande interdite (un gap), qui sépare les derniers états occupés de la bande de valence et les états libres de la bande de conduction. L'énergie maximale de la bande de valence et l'énergie minimale de la bande de conduction se situent au point Γ , les trois concentrations sont à gap direct. A notre connaissance aucun résultat expérimental ou théorique dont lesquelles on peut faire la comparaison des gaps pour les concentrations $x = 0.25, 0.5$ et 0.75 , les résultats obtenus sont encourageants pour de futures études relatives à notre alliage.

Les **figures IV.13** présentent des gaps directs et indirects en fonction de la concentration allant de $x = 0$ à 1 en utilisant les deux approximations LDA et GGA. Les courbes correspondent à des interpolations quadratiques. Leurs expressions (IV-11) obtenues par ajustement de la fonction polynomiale de degré deux sont comme suit :

$$\begin{aligned}
 \text{O}_x\text{S}_{1-x}\text{Zn} & \begin{cases} E_{\Gamma\Gamma} = 2.053 - 1.512x + 0.317x^2 \\ E_{\Gamma X} = 3.353 + 1.832x - 0.148x^2 \end{cases} & \text{LDA} \\
 \text{O}_x\text{S}_{1-x}\text{Zn} & \begin{cases} E_{\Gamma\Gamma} = 1.92 - 1.244x + 0.065x^2 \\ E_{\Gamma X} = 3.625 + 0.308x + 1.211x^2 \end{cases} & \text{GGA}
 \end{aligned} \tag{IV-11}$$

La **figure (IV.13)** nous montre clairement que l'alliage ternaire $\text{O}_x\text{S}_{1-x}\text{Zn}$ est à gap direct pour la concentration de l'oxygène O allant de 0 à 1 .

Les valeurs obtenues pour le bowing total et les différentes contributions pour des concentrations $x=0.25, 0.5$ et 0.75 sont illustrées dans le **tableau (IV-10)**. D'après la **figure(IV.14)** on voit clairement que le paramètre du désordre est principalement causé par la contribution du transfert de charge b_{CE} . Cette dernière est liée à la différence en électronégativité des deux anions le soufre (2.58) et l'oxygène (3.44) présents dans l'alliage. Ajouté à cela la différence des facteurs d'ionicités des composés binaires parents ZnS ($f_i = 0.19$) et ZnO ($f_i = 0.55$). Nous remarquons aussi une faible valeur de la contribution de la déformation volumique qui est négative due à la large différence des paramètres de réseau des composés binaires (8.4%). Une contribution (b_{SR}) positive et clairement supérieure par rapport à la contribution de la déformation volumique et l'échange de charge pour les concentrations $x = 0.5$ et 0.75 . Cette différence est due à l'écart des anions atomiques le soufre (2.232 u.a) et l'oxygène 1.698 (u.a).

x	Gap direct(Eg) $\Gamma^c \rightarrow \Gamma^v$		Gap indirect(Eg) $X^c \rightarrow \Gamma^v$		Gap indirect(Eg) $M^c \rightarrow \Gamma^v$	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
0.25	1.554	1.526	4.102	4.0003	4.366	4.266
0.5	1.383	1.33	4.4412	4.386	4.579	4.493
0.75	1.228	1.129	4.0718	3.967	4.625	4.4506

Tableau (IV-9): Energie du gap de l'alliage $O_xS_{1-x}Zn$ (Zinc blende) en fonction de la concentration (énergie du gap direct et du gap indirect).

x		Energie (eV)	
		LDA	GGA
0.25	b_{VD}	-1.51	-1.34
	b_{CE}	2.61	1.55
	b_{SR}	0.15	0.47
	b	1.25	0.69
0.5	b_{VD}	-1.66	-29.51
	b_{CE}	1.71	29.19
	b_{SR}	0.25	0.39
	b	0.29	0.07
0.75	b_{VD}	-1.83	-1.65
	b_{CE}	1.02	0.67
	b_{SR}	0.253	0.39
	b	-0.55	-0.59

Tableau (IV.10): Décomposition du bowing optique des gaps direct $O_xS_{1-x}Zn$ ($x=0.25, 0.50$ et 0.75) : Déformation de volume (VD), échange de charge (CE) et relaxation structurale (SR).

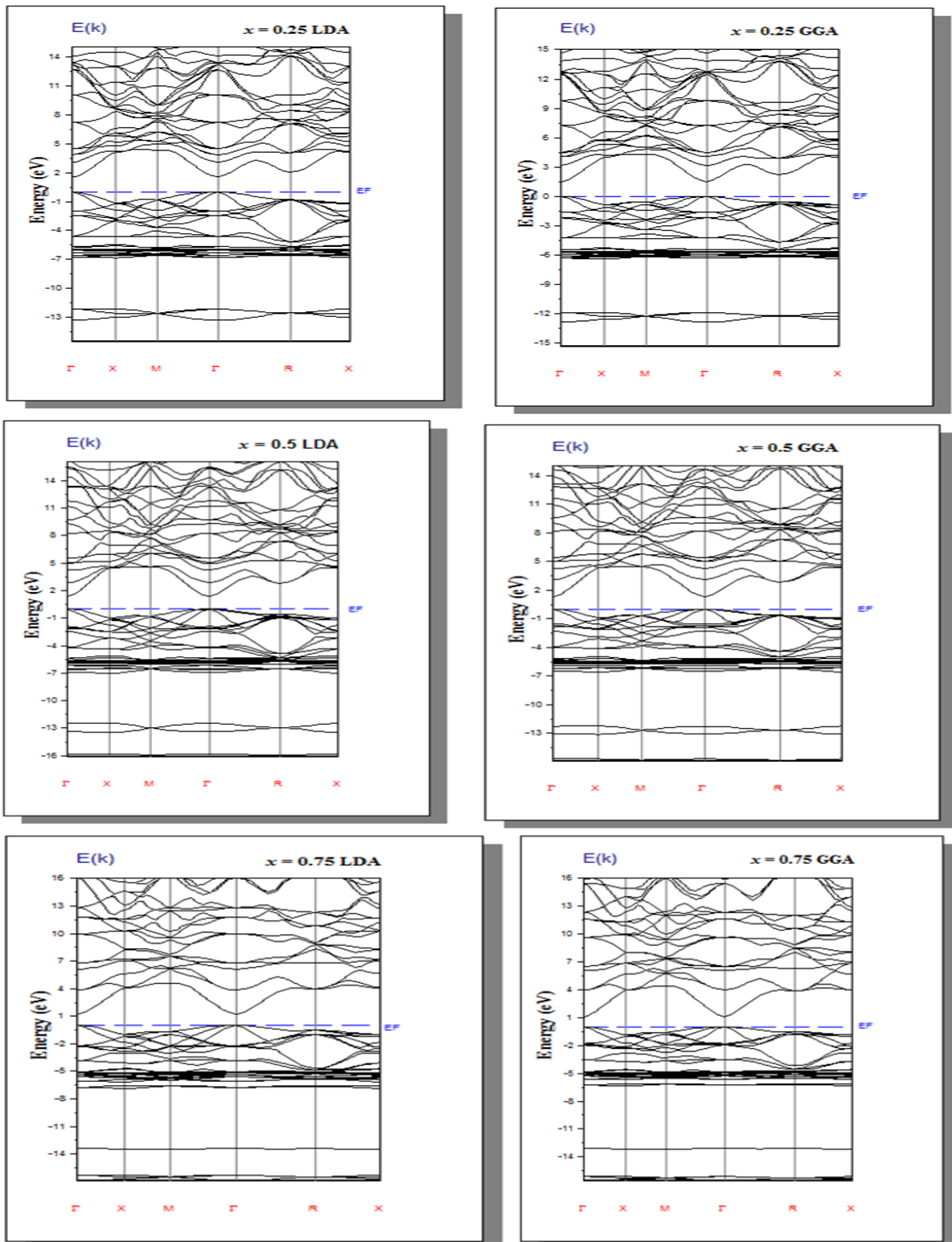


Figure (IV.12): Structure de bandes de l'alliage $O_xS_{1-x}Zn$ en utilisant la LDA et GGA

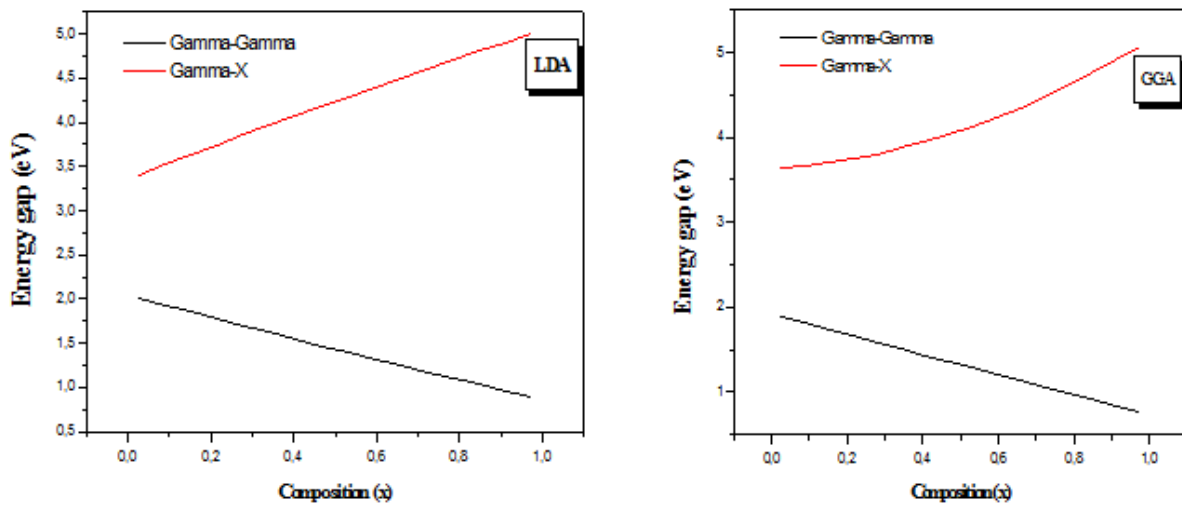


Figure (IV.13): Energie du gap direct et indirect du $O_xS_{1-x}Zn$ en fonction de la concentration x en utilisant la LDA et GGA.

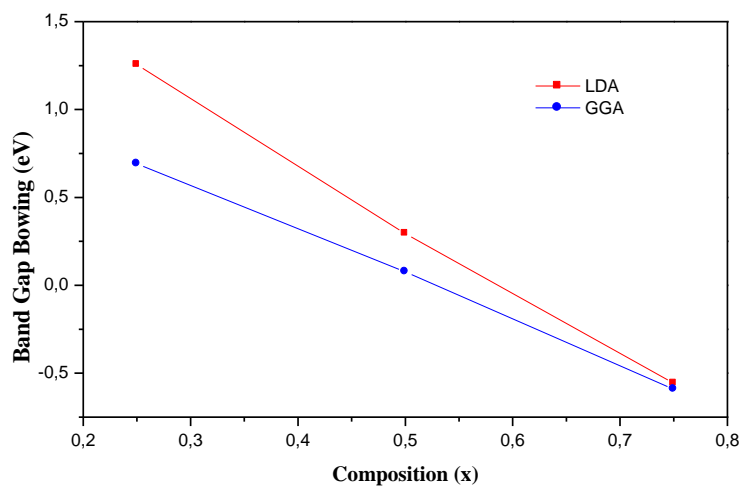


Figure (VI.14): variation du paramètre de courbure en fonction de la concentration de l'alliage $O_xS_{1-x}Zn$ en utilisant la LDA et GGA

IV.8 Masse effective :

Un électron dans la bande de conduction est défini par une fonction d'onde qui est une somme de Bloch d'orbitales antiliantes. En termes corpusculaires, c'est une particule dans un potentiel cristallin. On exprime cette particule quasi-libre de charge $-e$ et de masse m_0 , par une quasi-particule libre de charge $-e$ et de masse m_e qu'on cite *masse effective* de l'électron [38].

Les fonctions d'ondes électroniques représente les électrons peuvent se mettre sous l'aspect d'une combinaison d'ondes progressives [39].

$$\Psi_k(r) = u_k(r)e^{ikr} \quad (\text{IV.12})$$

Les paquets d'ondes construits à partir de fonctions d'onde proches d'un k particulier ont une vitesse de groupe classique attribuée par la relation de dispersion $v_g = d\omega/dk$ soit pour les ondes électroniques de la structure de bande :

$$v_g = \frac{1}{\hbar} \nabla_k E \quad (\text{IV.13})$$

Le travail effectué par une force extérieure F pendant un temps t est :

$$dE = -Fv_g dt \quad (\text{IV.14})$$

Or le changement d'énergie du paquet d'onde a aussi pour résultat la variation de la position moyenne du paquet d'ondes dans la structure de bande donnée par :

$$dE = -\nabla_k E dk = \hbar v_g dk \quad (\text{IV.15})$$

Par identification, on voit donc que le centre du paquet d'onde soumis à une force F représente la structure de bandes en suivant la dynamique :

$$F = \hbar \frac{dk}{dt} \quad (\text{IV.16})$$

On remarque ainsi que, si aucun mécanisme dissipatif ne vient contrecarrer la force F , le paquet d'ondes va se mettre à circuler dans la structure de bandes, c'est-à-dire oscillé de part et d'autre de la zone de Brillouin : ce sont les oscillations de Bloch.

En absence de tout processus dissipatif, un électron soumis à une force F homogène va donc procurer un mouvement uniforme dans l'espace des k et va être accéléré dans l'espace réel, avec une accélération donnée par :

$$\frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \nabla_k E = \frac{1}{\hbar} (\nabla_k \nabla_k E) \frac{dk}{dt} \quad (\text{IV.17})$$

donc :

$$\frac{dv_g}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} [\nabla_k \nabla_k E] F = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_k [F \nabla_k E] \quad (\text{IV.18})$$

Ecrivant :

$$F \nabla_k E \sum_{i=x,y,z} \frac{\partial E}{\partial k_i} F_i \quad (\text{IV.19})$$

On obtient la composante i ($i = x, y, z$) de l'accélération

$$a_i = \frac{1}{\hbar^2} \sum_{j=x,y,z} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} F_j \quad (\text{IV.20})$$

La masse effective est un tenseur naturellement défini à partir de a comme suit :

$$\frac{1}{m_{ij}^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \quad (\text{IV.21})$$

La masse effective est un paramètre utile à connaître pour analyser les différentes propriétés physiques surtout dans les phénomènes de transport dans les solides, est un des principaux facteurs évaluant le coefficient de Seebeck et la conductivité électrique des thermoélectriques et interfère dans les propriétés optiques et électriques du matériau et qui reste délicat à quantifier spécifiquement. Ce paramètre peut être acquis directement de la structure de bandes du matériau : l'approximation la plus commode correspond à la dépendance parabolique de $E(k)$.

Les bandes de valence des quatre composés sont typiquement triples, deux bandes sont dégénérées au centre et correspondent aux trous légers (lh : light hole) et aux trous lourds (hh : heavy hole). La **figure (IV.15)** représente le gap d'un semiconducteur ainsi la bande de trous lourds, les trous légers et celle du split off.

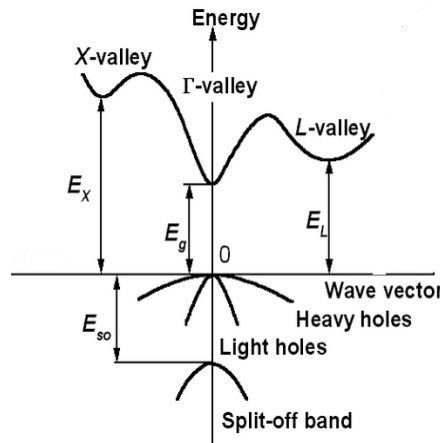


Figure (IV.15): Schéma représentant le gap, la bande de trous lourds, de trous légers et celle du split off

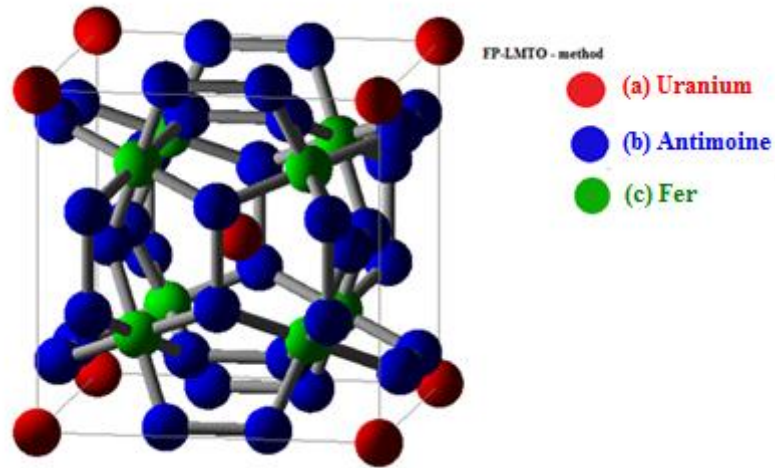
La masse effective des électrons et celle des trous de l'alliage $O_xS_{1-x}Zn$ ont été déterminées par lissage de la bande de conduction pour les électrons et la bande de valence (pour les trous) au voisinage du point Γ afin de garantir la parabolicité des courbes $E(k)$, moyennant l'équation parabolique $E(k) = \hbar^2 k^2 / 2m^*$. Les résultats obtenus dans le cadre deux approximations GGA et LDA pour les composés binaires ZnS, ZnO et le ternaire $O_xS_{1-x}Zn$ sont rassemblées sur le **tableau (IV.11)**.

x	m_e^*			m_{hh}^*		m_{lh}^*				
	This work		Exp	Other works		Other works				
	LDA	GGA		LDA	GGA	LDA	GGA			
0	0.195	0.205	0.341 ⁴²	0.205 ⁴¹ , 0.185 ⁴⁰		0.632, 0.754		0.26 ³ , 1.174 ⁴⁰	0.304, 0.305	0.0651 ³ , 0.167 ⁴⁰
				0.245 ⁴⁰ , 0.150 ⁴¹				1.283 ⁴⁰ , 0.775 ⁴¹		0.215 ⁴⁰ , 0.224 ⁴¹
				0.185 ⁴ , 0.244 ⁴				1.766 ⁴¹ , 2.755 ⁴¹		0.188 ⁴¹ , 0.188 ⁴¹
								1.163 ⁴ , 1.272 ⁴		0.167 ⁴⁴ , 0.214 ⁴
0.25	0.229	0.224			2.344, 2.891				1.060, 1.316	
0.5	0.203	0.215			1.666, 1.735				1.031, 1.100	
0.75	0.192	0.196			1.254, 2.946				1.254, 1.477	
1	0.112	0.129		0.110 ⁴¹	0.68, 0.834		0.390 ⁴¹ , 0.571 ⁴¹		1.018, 0.468	1.520 ⁴¹ , 1.10 ⁴¹
							0.385 ⁴¹			1.330 ⁴¹

Tableau (IV.11): Masse effectives de l'électron (m_e^*), trou léger (m_{lh}^*) et trou lourd (m_{hh}^*) de ZnS, ZnO et de l'alliage $O_xS_{1-x}Zn$ ($x = 0.25, 0.50$ et 0.75) en utilisant la LDA et GGA.

IV.9-Propriétés structurales du skutterudite UFe_4Sb_{12} :

Le composé skutterudite UFe_4Sb_{12} cristallise dans le groupe cube de l'espace $Im\bar{3}$ [47-49]. L'atome de U est situé à (0, 0, 0), l'atome Fe à (1/4, 1/4, 1/4) et l'atome de Sb (0, y, z). La structure cristalline de UFe_4Sb_{12} est représenté sur la **figure (IV.16)**. La structure skutterudite est décrite par la constante de réseau a_0 et deux paramètres internes y et z, qui ne sont pas fixées par la symétrie. Les paramètres internes y et z des positions atomiques sont déterminées par la minimisation de l'énergie totale.



Figure(IV.16): Structure cristalline du skutterudite UFe_4Sb_{12} .

L'objectif de déterminer les propriétés structurales à l'équilibre, à savoir le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B et sa dérivée par rapport à la pression B'_0 , et d'effectuer un calcul auto-cohérent de l'énergie totale pour plusieurs paramètres du réseau a au voisinage du paramètre théorique qui varie entre -10% et 10%, et d'interpoler ces valeurs à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan[1]. La **figure (IV.17)** représente la variation de l'énergie totale en fonction du volume. Les grandeurs structurales à l'équilibre calculées à l'aide d'approximation LDA sont illustres dans le **tableau (IV.12)**

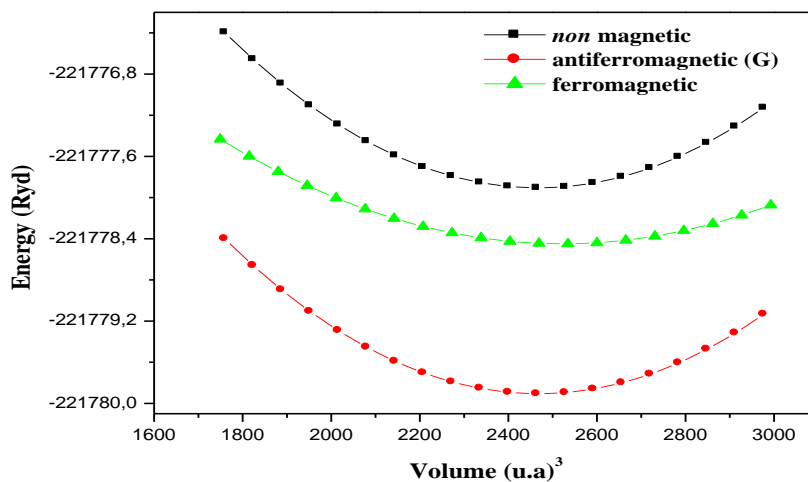


Figure (IV.17):La variation des énergies totales avec les volumes pour les états non-magnétiques, ferromagnétiques (FM) et anti-ferromagnétiques (AFM) pour UFe_4Sb_{12} .

	a_0	y	z	B_0	B'	E_0
UFe₄Sb₁₂	9.03321	0.3503	0.1491	106.45	4.130	-221778.44053
Autres calculs						
CeOs ₄ Sb ₁₂	9.292 ⁴⁴	0.341 ⁴⁴	0.156 ⁴⁴	123 ⁴⁴	3.867 ⁴⁴	-311370.9325 ⁴⁴
CeFe ₄ Sb ₁₂	8.958 ⁴⁵			117.0 ⁴⁵	5.33 ⁴⁵	
CeFe ₄ As ₁₂	8.146 ⁴⁵			161.27 ^b	5.73 ⁴⁵	
UFe ₄ P ₁₂	7.651 ⁴³	0.3503 ⁴³	0.1491 ⁴³	199.227 ⁴³	3.585 ⁴³	
PrFe ₄ P ₁₂	7.6776 ⁴⁶	0.3525 ⁴⁶	0.151 ⁴⁶	186.7916 ⁴⁶	3.6965 ⁴⁶	-36821.45838 ⁴⁶

Tableau (IV.12) : Paramètre de réseau a_0 (en Å), positions atomiques y and z de l'atome Sb, module de compressibilité B_0 et sa dérivée B'_0 ainsi l'énergie total à l'équilibre E_0 (en Ryd) de UFe₄Sb₁₂.

IV.10 Les propriétés élastiques du skutterudite UFe₄Sb₁₂ :

Les propriétés élastiques des matériaux ont un intérêt capital en science et technologie. Ces propriétés représentent le comportement mécanique des matériaux, leur étude est cruciale pour le domaine de la science de l'ingénierie. Les constantes élastiques sont des grandeurs macroscopiques reliant, dans les solides homogènes, les contraintes aux déformations. Le domaine dans lequel la relation entre force et déformation est linéaire et changeable est dit domaine d'élasticité où les déformations sont petites et le solide revient à sa forme initiale. Ce comportement observé pour tous les matériaux est dit élastique. Si la déformation dépasse un certain seuil, on constate deux type de matériaux fragiles ou ductiles, pour le premier modèle la rupture est évidente, elle suit des plans cristallographiques, on parle de rupture par clivage on cite comme exemple les cristaux cubiques à basse température, pour les matériaux ductiles se déforment de manière irréversible. Ceci est la conséquence du glissement des plans atomiques les uns sur les autres. Ce glissement de plans atomiques se fait à l'aide du déplacement de défauts linéaires appelés dislocations. La relation entre les contraintes et les déformations dans les cristaux s'identifier à partir des constantes élastiques. Donc l'objectif de cette partie de ce chapitre est de déterminer les constantes élastiques et de présenter l'évolution de ces constantes sous l'effet de la pression et la température.

Afin de calculer les constantes élastiques d'un matériau, on déforme la maille élémentaire en changeant le vecteur du réseau de Bravais de la cellule unitaire non déformée $R = (a, b, c)$ en une autre, déformée, $R' = (a', b', c')$. Pour une structure cubique on a seulement trois constants élastiques tels que C_{11} , C_{12} , et C_{44} nous adoptons une approche fondée sur les

travaux de Mehl [50,51], Par ailleurs, le module de compressibilité B est lié aux constantes élastiques C_{11} et C_{12} par la formule suivante :

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3. \quad (\text{IV.22})$$

La stabilité mécanique d'un système cubique faite par Born et Huang suscite que les trois constantes élastiques C_{11} , C_{12} , et C_{44} se conforment aux conditions suivantes :

$$C_{44} > 0; \quad (C_{11} + 2C_{12}) > 0; \quad \text{et } C_{11} > |C_{12}|.$$

Les constantes élastiques C_{11} - C_{12} d'un matériau sont déterminées à compter du calcul de l'énergie à volume conservé par l'application du tenseur de contraintes orthorhombiques données par la relation suivante :

$$\begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{1-\delta^2} \end{pmatrix} \quad (\text{IV.23})$$

où δ est la contrainte appliquée.

L'application de cette contrainte a un effet sur l'énergie totale :

$$E(\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12}) V_0 \delta^2 + O(\delta^4) + \dots, \quad (\text{IV.24})$$

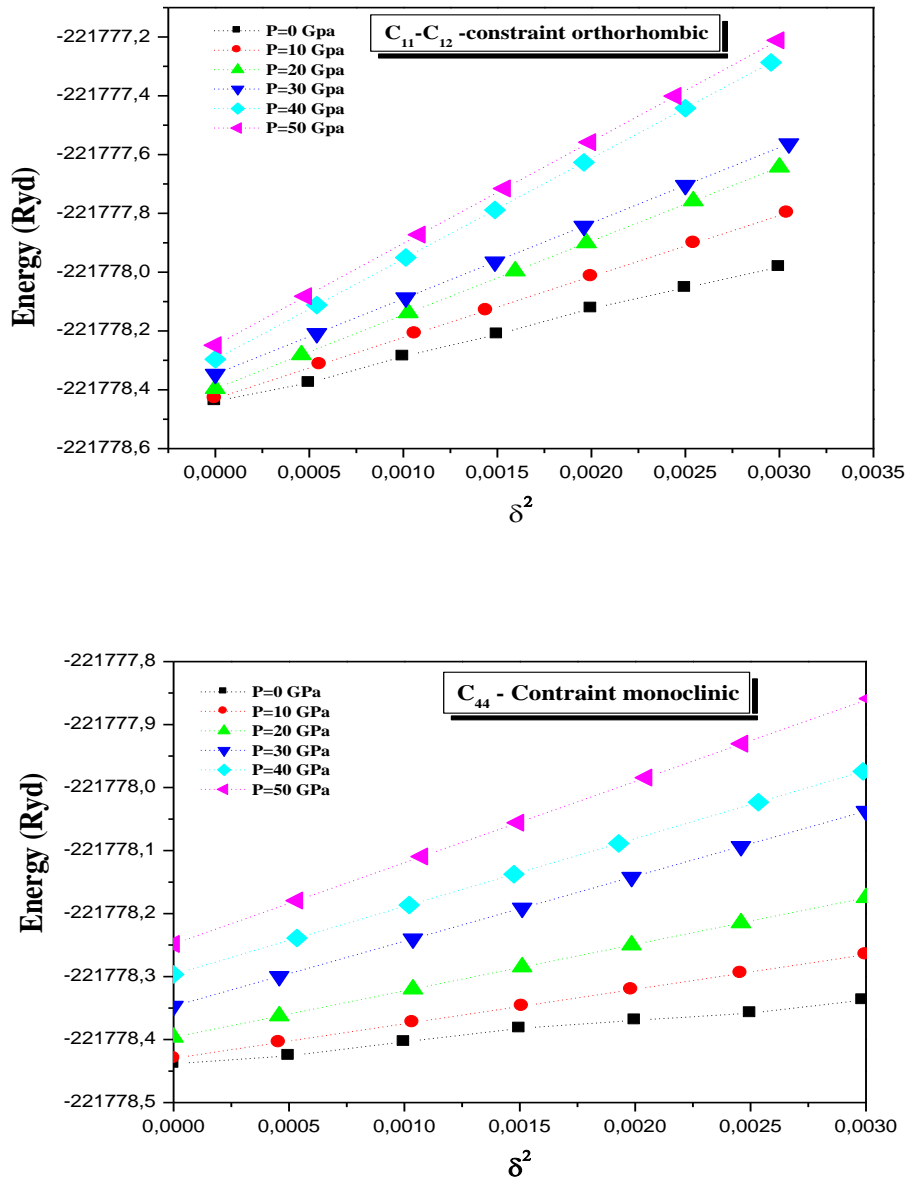
avec $E(0)$ l'énergie du cristal sans contrainte et V_0 le volume du cristal avant l'application de la contrainte.

Pour le module d'élasticité C_{44} est estimée par un tenseur de contraintes monocliniques à volume conservé par l'expression suivante :

$$\begin{pmatrix} 0 & \frac{1}{2}\delta & 0 \\ \frac{1}{2}\delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{4-\delta^2} \end{pmatrix} \quad (\text{IV.25})$$

L'énergie totale devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2} C_{44} V_0 \delta^2 + O[\delta^4] \quad (\text{IV.26})$$



Figure(IV.18): Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte orthorhombique et monoclinique pour 0, 10, 20, 30, 40 et 50 GPa.

Nous reportons les valeurs calculées des constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} et le module de compressibilité, le module de cisaillement G , le module de Young E , coefficient de Poisson ν , paramètre anisotropie A et le rapport B/G de UFe_4Sb_{12} en fonction de la pression dans le **tableau (IV.13)**.

P	C_{11}	C_{12}	C_{44}	$B = (C_{11} + 2C_{12})/3$	G	E	ν	A	B/G
0	488,52	-85,41	250,114	105,9	264.854	433.320	-0.182	0.87	0.399
10	657,596	-108,103	404,95	147,13	396.109	626.288	-0.209	1.05	0.371
20	806,06	-120,655	544,88	188,25	512.271	805.848	-0.213	1.17	0.367
30	913,158	-135,563	684,624	229,38	620.519	978.873	-0.211	1.30	0.369
40	1042,97	-149,74	795,81	270,64	666.596	1098.174	-0.176	1.33	0.406
50	1164,31	-166,436	952,793	311,89	837.825	1326.073	-0.208	1.43	0.372

Tableau (IV.13): Les constantes élastiques C_{11}, C_{12}, C_{44} (GPa), modules de compressibilité, modules de cisaillement G (GPa) et de Young E (GPa), coefficients de Poisson ν et le paramètre d'anisotropie A et le rapport B/G pour UFe_4Sb_{12} calculée à 0, 10, 20, 30, 40 et 50 GPa.

Pour un système cubique, le facteur d'anisotropie est donné par la relation suivante :

$$A = 2C_{44}/(C_{11} - C_{12}). \quad (\text{IV.27})$$

Un facteur d'anisotropie égal à 1 caractérise une isotropie élastique. Tandis que l'écart par rapport à 1 indique que le matériau est anisotrope. D'après les valeurs calculées pour le coefficient d'anisotropie A mentionnées dans le **tableau (IV.13)** pour différentes valeurs de pressions, on remarque que sont des valeurs supérieures ou inférieures à l'unité ceci explique que UFe_4Sb_{12} est un matériau anisotrope.

D'autres grandeurs mécaniques sont obtenues à partir des constantes élastiques telles que le module de cisaillement G , le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν . Les expressions de ces grandeurs sont données par les relations suivantes [52,53]:

$$G = \frac{1}{5}(3C_{44} + C_{11} - C_{12}), \quad (\text{IV.28})$$

$$E = \frac{9BG}{3B+G}, \quad (\text{IV.29})$$

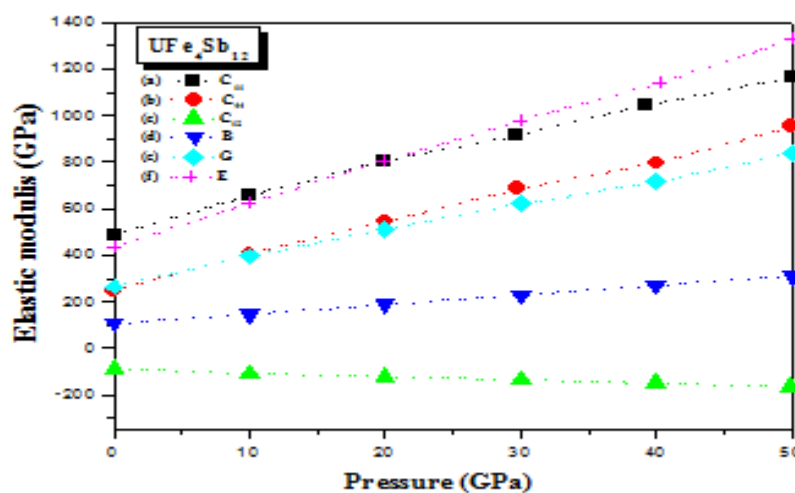
$$\nu = \frac{1}{2} \left(\frac{1-E}{3B} \right), \quad (\text{IV.30})$$

Pugh propose le rapport B/G comme un critère de comportement à l'usage [54]. La valeur critique 1.75 sépare les caractères ductiles et fragiles des matériaux d'une autre manière une valeur de $B/G > 1.75$ peut dire que le matériau est ductile en dessous de cette valeur le matériau se présente comme fragile. Les valeurs calculées pour des pressions de 0, 10, 20, 30, 40 et 50 GPa présentent un rapport inférieur à 1,75. Ceci nous fait valoir que UFe_4Sb_{12} se comporte de façon fragile.

Le module de cisaillement G correspond la résistance à la déformation plastique, est lié à la flexion des liaisons, il fait partie de la nature de ces liaisons. Le module de compressibilité B donne la résistance à la fracture, c'est-à-dire il représente l'élasticité en volume, Les valeurs de G et B de sont reportées dans le **tableau (IV.13)**.

Pugh propose le rapport B/G comme un critère de comportement à l'usage [54]. La valeur critique 1.75 sépare les caractères ductiles et fragiles des matériaux d'une autre manière une valeur de $B/G > 1.75$ peut dire que le matériau est ductile en dessous de cette valeur le matériau se présente comme fragile. Les valeurs calculées pour des pressions de 0, 10, 20, 30, 40 et 50 GPa présentent un rapport inférieur à 1,75. Ceci nous fait valoir que UFe_4Sb_{12} se comporte de façon fragile.

La valeur de ν est petite pour les matériaux covalents ν approchant 0.1, tandis que pour les matériaux ioniques, une valeur caractéristique de ν est 0.25 [55]. L'ensemble des valeurs du coefficient se situent dans l'intervalle de -0.182 et -0.208 inférieur à 0.25 donc on constate pour UFe_4Sb_{12} possède un caractère covalent, les valeurs du coefficient de poisson ν sont données dans le **tableau (IV.13)**.



Figure(IV.19): Variation des constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} et le module de compressibilité, le module de cisaillement G , le module de Young E et le coefficient de Poisson ν de UFe_4Sb_{12} en fonction de la pression

La variation des constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} et le module de compressibilité, le module de cisaillement G , le module de Young E , coefficient de Poisson ν et paramètre anisotropie A schématisées sur la **figure(IV.19)**. Les différentes lignes qui s'affichent dans les figures en question sont obtenues à l'aide d'un lissage quadratique des valeurs calculées à différente pression. Pour notre matériau UFe_4Sb_{12} on remarque l'augmentation de C_{11} et C_{44} est linéaire et que C_{11} est plus supérieure à C_{44} et plus supérieur de 6 à 10 fois à C_{12} pour différentes pressions, ce qui nous à signifier que le skutterudite UFe_4Sb_{12} étudié est plus résistif à la compression comparée au cisaillement. Sur la **figure (IV.19)** on constate une augmentation quasi-linéaire des paramètres B , G et E en fonction de la pression.

Le module de compression B est défini comme le rapport de la pression hydrostatique au changement fractionnaire du volume produit par cette pression (l'élasticité en volume).

Le deuxième module G est la résistance à la déformation produite par une contrainte de cisaillement appliquée sur le plan (110) suivant la direction [110]. Pour des pressions allant de 0 à 50 GPa, les valeurs du module de cisaillement G sont plus élevées comparé aux valeurs du module de compressibilité B . Donc on peut dire pour notre composé UFe_4Sb_{12} il plus résistif à la compression c'est-à-dire aux variations du volume qu'aux variations de cisaillement soit aux évolutions de la forme.

IV.11 Température de Debye et les vitesses des ondes élastiques du skutterudite UFe_4Sb_{12} :

La température de Debye d'une importance fondamentale étroitement lié à plusieurs propriétés physiques tel que la chaleur spécifique et la température de fusion, elle est utilisée pour différencier les limites des basses et hautes températures pour un solide. On peut calculer facilement la température de Debye à partir du module de rigidité B , le module de cisaillement G , et la densité cristalline d'un solide, À la basse température l'excitation vibratoire dépend seulement des modes acoustiques, et par conséquent, la température de Debye est calculée à partir des constantes élastiques est identique que celle estimée à partir des valeurs de la chaleur spécifique.

Chapitre IV Résultats et discussions

Une méthode standard pour déterminer la température de Debye à partir des constantes élastiques d'un solide. La température de Debye Θ_D peut être calculée à partir de la vitesse moyenne des ondes élastiques par la relation suivante [56] :

$$\Theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi V_a} \right]^{1/3} v_m \quad (\text{IV.31})$$

où h est la constante de Planck, k_B est la constante de Boltzmann, n est le nombre d'atomes par unité de volume et V_a est le volume atomique moyen. La vitesse moyenne des ondes élastiques dans nos composés est donnée par l'équation :

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_s^3} + \frac{1}{v_l^3} \right) \right] \quad (\text{IV.32})$$

où v_l et v_s sont respectivement les vitesses de propagation des ondes élastiques longitudinales et transversales du son obtenues en utilisant le module de cisaillement G et le module de compressibilité B à partir des équations de Navier [57] :

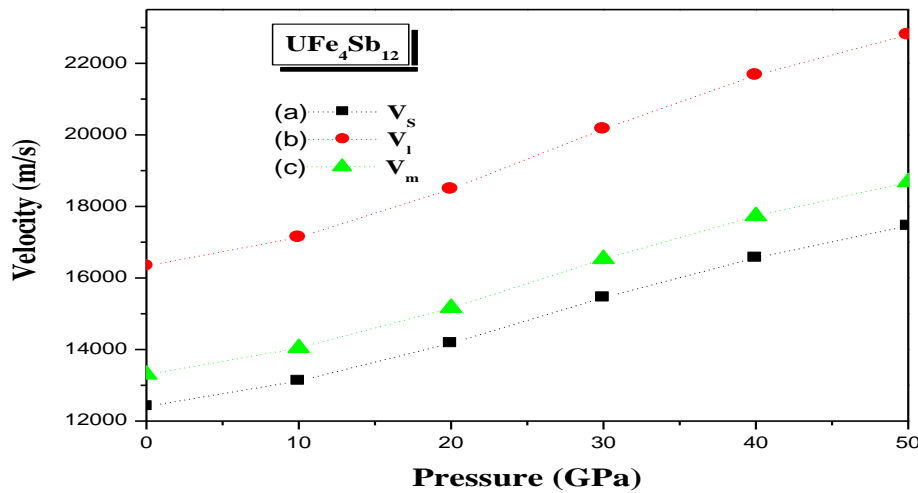
$$v_l = \left(\frac{3B+4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{IV.33})$$

$$v_s = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{IV.34})$$

Les résultats de nos calculs pour Θ_D , v_m , v_l et v_s sont indiquées dans le **tableau (IV.14)**.

<i>Pressure (GPa)</i>	<i>v_s(m/s)</i>	<i>v_l(m/s)</i>	<i>v_m(m/s)</i>	<i>Θ_D(K)</i>
0	12409.07	16336.56	13296.98	319.995
10	13123.33	17134.71	14041.25	372.274
20	14173.59	18484.53	15161.75	416.04
30	15448.67	20160.31	16527.66	456.475
40	16563.23	21667.51	17727.97	490.253
50	17454.62	22795.46	18676.33	525.554

Tableau (IV.14): Vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne (v_l , v_s et v_m , en 10^3 m/s) et la température de Debye (θ_D en K) pour $UF_{e4}Sb_{12}$, calculée à 0, 10, 20, 30, 40 et 50 GPa



Figure(IV.20): Variation de la Vitesse du son longitudinale, transversale et moyenne (v_l, v_s et v_m en 10^3 m/s) pour UFe_4Sb_{12} , à des pressions différentes.

La figure (IV.20) représente les variations des vitesses d'ondes élastiques v_l , v_l et v_m en fonction de la pression. Il est exprimé qu'avec l'augmentation de la pression, les valeurs des vitesses moyennes d'ondes élastiques sont nettement supérieures par rapport aux valeurs des vitesses d'ondes élastiques longitudinales et transversales autre remarque on constate que les vitesses d'ondes augmentent avec la pression.

IV.12 Propriétés thermodynamiques du skutterudite UFe_4Sb_{12} :

Les propriétés thermodynamiques sont déterminées à partir d'un programme de calcul appelé GIBBS. Ce programme a été conçu par Blanco et ces collègues. Ce programme le utilise le modèle quasi-harmonique de Debye. Cette dernière garde la simplicité du comportement harmonique, tout en apportant des effets anharmoniques, par le biais des effets externes, telle que la pression, pour évaluer la température de Debye Θ (V), acquiert la fonction de Gibbs non-équilibre $G^*(V; P, T)$, et minimise G^* pour dériver l'équation d'état thermique (EOS) $V(P, T)$ et le potentiel chimique $G(P, T)$. Du point de vue théorique, le calcul de ces grandeurs par des approches du premier principe, représente un des objectifs principaux de la physique et chimie du solide. Lorsqu'un système est prédisposé à une température T, et subit une pression hydrostatique constante P, l'état d'équilibre de la phase cristalline désigne alors à la minimisation de l'énergie de Gibbs (hors équilibre) :

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}(\Theta_D(V); T) \quad (\text{IV.35})$$

où

$E(V)$ est l'énergie totale du cristal, PV correspond à la condition de la pression hydrostatique constante, $\Theta(V)$ est la température de Debye et A_{vib} est le terme de vibration, qui peut être écrit selon le modèle de Debye de la densité d'état de phonon [58,60] :

$$A_{\text{vib}}(\Theta; T) = nkT \left[\frac{9}{8} \frac{\Theta_D}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\Theta/T}) - D(\Theta_D/T) \right] \quad (\text{IV.36})$$

Où n est le nombre d'atomes par unité de volume, $D(\Theta/T)$ représente l'intégrale de Debye définit comme suit

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (\text{IV.37})$$

La température de Debye d'un solide est reliée à la vitesse moyenne du son, puisque dans la théorie de Debye, les vibrations d'un solide sont considérées comme des ondes élastiques. pour un solide isotrope, la température de Debye est définie par [55,56]:

$$\Theta_D = \frac{\hbar}{k} \left[6\pi^2 V^{1/2} n \right]^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (\text{IV.38})$$

où M est la masse moléculaire du composé, B_S est le module de compressibilité adiabatique, qui est évalué par la compressibilité statique:

$$B_S \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (\text{IV.39})$$

$f(\sigma)$ est déduite à partir des Refs [60-64], facteur de Poisson est σ qui a été trouvé à partir des constantes élastiques dans la partie précédente. Ainsi, la fonction de Gibbs $G^*(V; P, T)$ peut être minimisée par rapport au volume V .

Elle est donnée par la relation suivante :

$$\left[\frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (\text{IV.40})$$

Résoudre l'équation (18) permet d'obtenir l'équation d'état (EOS) $V(P, T)$. La capacité calorifique C_V et le coefficient de dilatation thermique α sont exprimés comme suit [64]:

$$C_V = 3nk \left[4D(\Theta_D/T) - \frac{3\Theta_D/T}{e^{\Theta_D/T} - 1} \right] \quad (\text{IV.41})$$

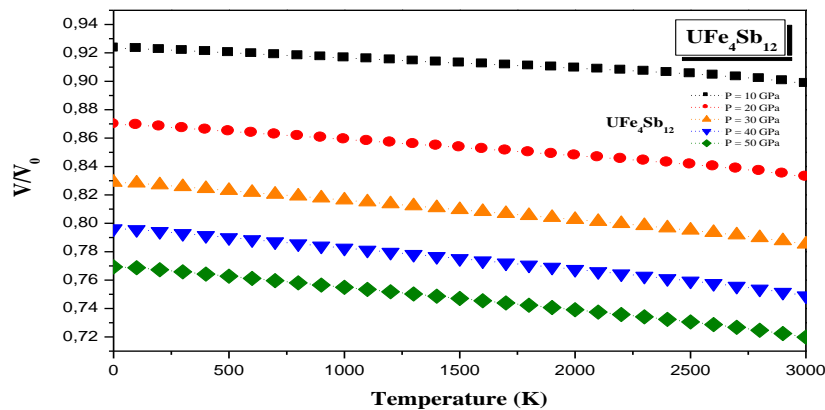
$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (\text{IV.42})$$

Où γ est le paramètre de Grünesen, qui est défini par :

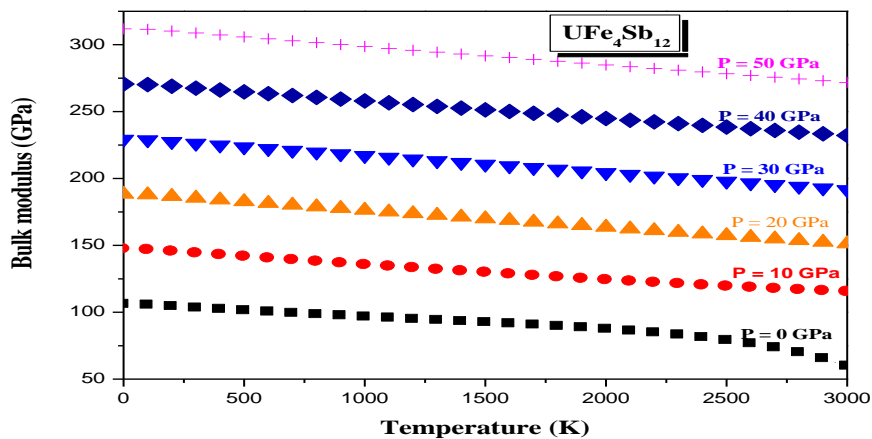
$$\gamma = - \frac{d \ln \theta_D(V)}{d \ln V} \quad (\text{IV.43})$$

L'utilisation du modèle quasi-harmonique de Debye combiné à l'approche quasi harmonique est un moyen simple de traiter les vibrations du réseau sans avoir recours à des calculs de dynamique du réseau, jugés compliqués et coûteux en temps machine.

Nous avons déterminé les propriétés thermiques du skutterudite $\text{UFe}_4\text{Sb}_{12}$ pour différentes températures allant de 0 jusqu'à 700 K pour les pressions 0, 10, 20, 40 et 50 GPa.



Figure(IV.21): Variation du volume relatif V/V_0 de $\text{UFe}_4\text{Sb}_{12}$ en fonction de la température à différentes pression ; 0, 10, 20, 30, 40 et 50 GPa.



Figure(IV.22): Variation du module de compressibilité B de $\text{UFe}_4\text{Sb}_{12}$ en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 10, 20, 30, 40 et 50 GPa.

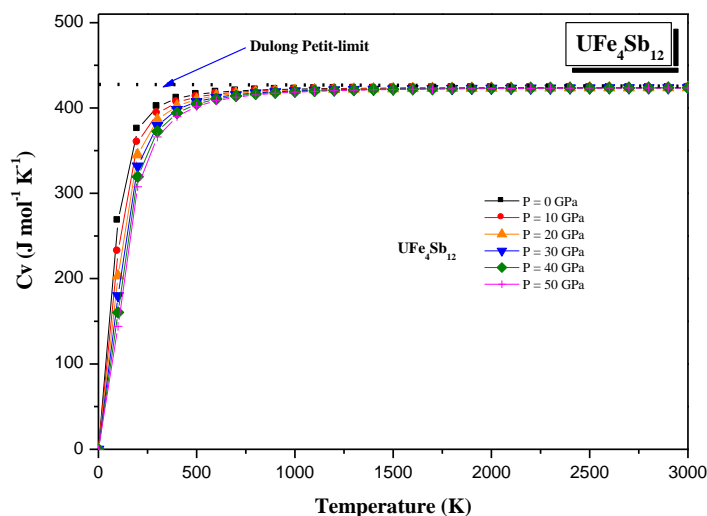
Le graphique de la **figure (IV.21)** représente la dépendance en température de la variation du volume relatif V/V_0 pour les pressions allant de 0 à 50 GPa. Comme la montre la

figure (IV.21), le volume relative V/V_0 diminue quasi-linéairement avec la hausse de la température pour les différentes pressions considérées. On remarque qu'il est à peu près constant de 0 à 427 K et diminue linéairement avec l'augmentation de la température c'est-à-dire au-dessus de 427 K.

Par ailleurs, on constate que le taux de croissance du volume relative V/V_0 avec la température décroît significativement quand la pression augmente, la température peut favoriser compression et la pression peuvent supprimer ce résultat.

Le module de compressibilité est une propriété qui définit la résistance au changement du volume lorsqu'il est comprimé. La **figure (IV.22)** indique qu'à basse température (pour $T < 427K$), le changement dans la valeur de B est très faible, au-delà de cette valeur la décroissance de B est importante, A pression nulle, B décroît plus rapidement en température qu'à haute pression. On peut déduire que le module de compressibilité augmente avec la hausse de température à une pression donnée et diminue avec la pression à une température donnée. On peut constater de la **figure (IV.22)** que l'influence de la pression sur le module de compressibilité B est plus importante à celle de la température. La décroissance du module de compressibilité avec l'accroissement de la température se justifie par l'augmentation du volume du skutterudite UFe_4Sb_{12} étudié conséquence de l'augmentation de la température. Ce qui vérifie entre autre la proportionnalité inverse entre le module de compressibilité et le volume ainsi la température.

La chaleur spécifique C_p exprime l'énergie ou le nombre de phonons indispensables pour augmenter la température d'un matériau d'un degré de Kelvin. Du point de vu expérimental, c'est la chaleur spécifique à pression constante C_p qui est déterminée pour les solides. Cependant il y'a une légère dissemblance de la chaleur spécifique à volume constant C_v qui est une grandeur fondamentale. Elle exprime la variation en température de l'énergie d'excitation thermique U , associée aux vibrations du réseau. Cependant à basse température, les prédictions de l'approche mécanique classique étaient en discord complet avec les résultats expérimentaux. Le modèle de Debye rend mieux compte de la réalité grâce à une description du spectre de fréquence par la relation de dispersion.



Figure(IV.23): la dépendance de la capacité calorifique (C_V) de UFe_4Sb_{12} en température à différentes pressions; 0, 10, 20, 30, 40 et 50 GPa.

Le comportement la chaleur spécifique C_V en fonction de la température de 0 à 50 GPa est représenté sur la **figure (IV.23)**, à basse température C_V est proportionnelle à T^3 , C_V confirme la loi trouvée expérimentalement pour les basses températures. A haute température la valeur de chaleur spécifique obéisse à la limite classique de Dulong-Petit. La valeur de saturation de la chaleur spécifique $C_V \approx 3nR = 6R$ est $422.85 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. C_V calculée à $T = 300 \text{ K}$ et $P = 0 \text{ GPa}$ est égal à $401,527 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Le procédé de variation en température de la chaleur spécifique est attribué au fait que lorsque l'on élève la température d'un cristal, on débute par exciter des modes de phonons de faible énergie. Lorsque la température s'accroît, on excite des modes de plus en plus énergétiques. Lorsqu'on atteint une température acceptable, les modes d'énergie maximale, correspondant à une longueur d'onde minimale λ_{\min} dans le cristal, sont excités. Cette longueur d'onde minimale est équivalente à deux fois la distance inter-atomique.

La température de Debye Θ_D est étroitement liée à cette longueur d'onde ou à la fréquence correspondante ν_m par la relation $\Theta_D = h \nu_m / k_B$, d'où l'importance donner à cette grandeur qui indique alors la température à partir de laquelle, on ne peut pas exciter des modes de plus haute énergie. Ainsi, à basses températures, l'énergie moyenne des phonons ε s'accroît en T et la densité des phonons N croît en T^3 . A hautes températures, il n'est plus facile d'accroître l'énergie des phonons, celle-ci reste constante et égale au produit $k_B \times \Theta_D$. La **figure (IV.24)**

présente la dépendance de la température de Debye θ_D pour des températures et de pressions différentes. On peut voir que la température θ_D est presque constante de 0 à 427 K et elle diminue linéairement avec la température augmente lorsque $T > 427$ K. Les valeurs calculées de la température de Debye à $T=300$ K et $P=0$ GPa du skutterudite est égal à 319.341 K.

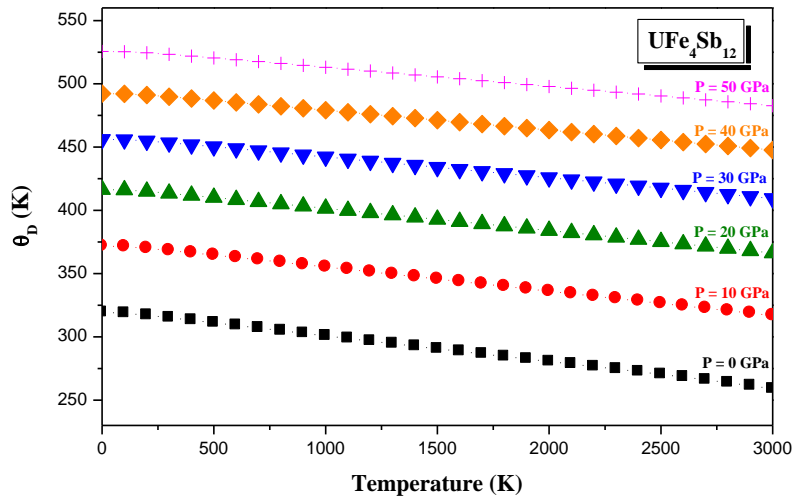


Figure (IV.24): la variation de la température de Debye en fonction de la température à des pressions différentes de UFe_4Sb_{12} .

Lorsqu'un atome gagne de l'énergie thermique, il commence à vibrer car il a un plus grand rayon atomique. Par conséquent, la distance moyenne entre les atomes et les dimensions globales du matériau augmentent. Cela provoque l'expansion thermique. Le modèle de Debye, traitant les vibrations du réseau de manière harmonique, est inadéquat pour calculer ce coefficient. Néanmoins, la dilatation thermique dépend des effets anharmoniques, donnant ainsi accès au coefficient α . La variation du coefficient d'expansion thermique α en fonction de la température est représentée dans la **figure (IV.25)**. Nous remarquons que le coefficient α augmente plus rapide en température à pression nulle, tandis que le taux de leur croissance avec la température décroît considérablement quand la pression augmente, nous remarquons aussi qu'à une pression donnée d'expansion thermique α augmente brusquement avec l'augmentation de température jusqu'à la température 427 K. Par contre au-delà de 427 K, la variation de l'expansion thermique en température s'approche graduellement de la variation linéaire. À 300 K et 0 GPa, le coefficient de l'expansion thermique α prend la valeur $3.304 \cdot 10^5 K^{-1}$.

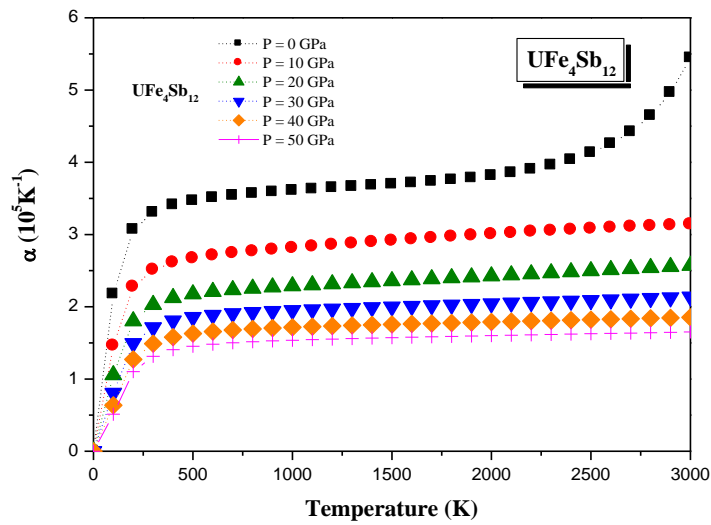
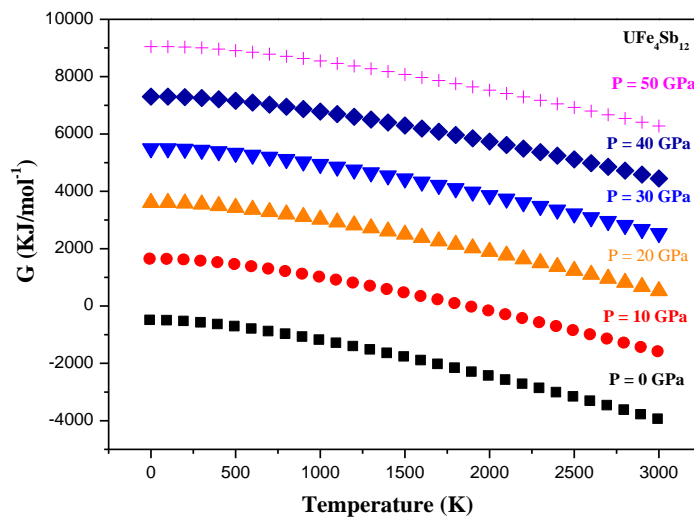


Figure (IV.25): Variation du coefficient d'expansion thermique α de $\text{UFe}_4\text{Sb}_{12}$ en fonction de la température à différentes pressions ; 0, 10, 20, 30, 40 et 50 GPa.



Figure(IV.26): Effet de la température sur l'énergie de Gibbs à différentes pressions pour $\text{UFe}_4\text{Sb}_{12}$.

Nous exposons sur la **figure (IV.26)** la variation l'énergie libre de Gibbs en fonction de la température et de la de pression allant de 0 à 50 GPa. L'énergie libre de Gibbs est presque définie par enthalpie et l'entropie. On voit clairement que l'énergie de Gibbs est presque constante de 0 à 427 K et diminue avec l'augmentation de la température $T > 427$ K, et cette variation est plutôt linéaire.

IV.13 Propriétés électroniques et magnétiques du skutterudite UFe_4Sb_{12} :

Pour comprendre la structure électronique d'un matériau il est nécessaire d'étudier la structure de bande électronique. Nous avons calculé la structure de bandes du skutterudite UFe_4Sb_{12} le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin à l'aide de l'approximation LSDA. D'après la **figure (IV.27)** on constate que les bandes de valence et de conduction chevauchent entre elles, ceci explique le caractère métallique pour le composé UFe_4Sb_{12} .

La stabilité magnétique du skutterudite UFe_4Sb_{12} est exposée dans cette section. Nous avons vérifié la stabilité magnétique en étudiant les phases non magnétiques (NM), ferromagnétiques (FM) et antiferromagnétique (AFM) à travers l'ajustement de l'équation d'état de Murnaghan (EOS) de l'énergie totale en fonction du volume. La figure (IV.17) représente les énergies totales obtenues par rapport au volume en effectuant des calculs sans et avec polarisation de spin dans la structure cubique. Nous avons remarqué que le composé UFe_4Sb_{12} est stable dans la phase antiferromagnétique. Le moment magnétique total et atomique du composé UFe_4Sb_{12} sont répertoriés dans le **tableau (IV.15)**.

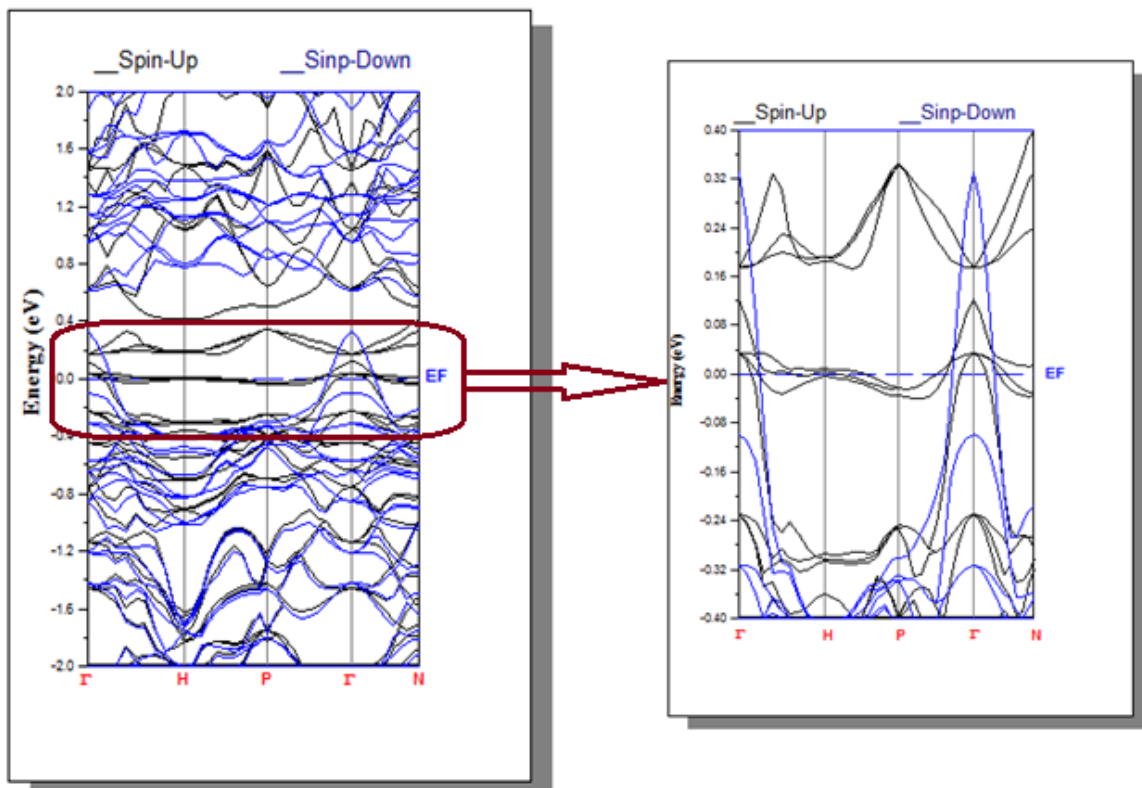


Figure (IV.27): Structure de bande (Spin up et Spin down) pour UFe_4Sb_{12}

Composé	M^{Tot}	m^U	m^{Fe}	m^{Sb}
UFe_4Sb_{12}	2.0506	2.856	-0.1788	-0.00751

Table (IV.15): Le moment magnétique total (μ_B) et atomique (μ_B) de Fe, Sb et U pour UFe_4Sb_{12} calculés par la LSDA.

Références

- [1] F D Murnaghan *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **30 244** (1944)
- [2] Z. Charifi, F. El Haj Hassan, H. Baaziz, S. Khosravizadeh, S. J. Hashemifar and H. Akbarzadeh, “Structural and Electronic Properties of the Wide-Gap $Zn_{1-x}Mg_xS$, $Zn_{1-x}Mg_xSe$ and $Zn_{1-x}Mg_xTe$ Ternary Alloys,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 17, No. 44, 2005, pp. 7077-7088. [doi:10.1088/0953-8984/17/44/001](https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/44/001)
- [3] M. Ameri, D. Rached, M. Rabah, F. El Haj Hassan, R. Khenata and M. Doui-Aici, “First Principles Study of Structural and Electronic Properties of $Be_xZn_{1-x}S$ and $Be_xZn_{1-x}Te$ Alloys,” *Physica Status Solidi (B)*, Vol. 245, No. 1, 2006, pp. 106-113. [doi:10.1002/pssb.200743128](https://doi.org/10.1002/pssb.200743128)
- [4] H. Baaziz, Z. Charifi, F. El Haj Hassan, S. J. Hashemifar, and H. Akbarzadeh, “FP-LAPW Investigations of $Zn_{1-x}Be_xS$, $Zn_{1-x}Be_xSe$ and $Zn_{1-x}Be_xTe$ Ternary Alloys,” *Physica Status Solidi (B)*, Vol. 243, No. 6, 2006, p. 1296.
- [5] H. Y. Wang, J. Cao, X. Y. Huang and J. M. Huang, “Pressure Dependence of Elastic and Dynamical properties of Zinc-Blende ZnS and $ZnSe$ from First Principle Calculation,” *Condensed Matter Physics*, Vol. 15, No 1, 2012, pp. 1-10.
- [6] X F Fan, Z X Shen, Y M Lu and Jer-Lai Kuo “A theoretical study of thermal stability and electronic properties of wurtzite and zinblende ZnO_xS_{1-x} , ”*New Journal of Physics*,11 (2009) 093008.[doi:10.1088/1367-2630/11/9/093008](https://doi.org/10.1088/1367-2630/11/9/093008)
- [7] O. Madelung, Ed., “Londolt-Bornstein,” New Series III, Vol. 22, Springer, Berlin, 1987.
- [8] M. Bilge, S.O. Kart, H.H. Kart, B3-B1 Phase Transition and Pressure Dependence of Elastic Properties of ZnS , *Materials Chemistry and Solids*, 2008.
- [9] Y.N Xu, W.Y. Ching, Electronic, optical, and structural properties of some wurtzite crystals, *Physics Review B* 48 (1993) 4335-4355.
- [10] W.M. Yim, *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 2617.
- [11] R.R. Reeber, G.W. Powell, Thermal expansion of ZnS from 2° to 317°K. *Journal of Applied Physics* 38 (1967) 1531-1538.
- [12] R. Chen, X.F. Li, L.C. Cai, J. Zhu, Pressure induced phase transition in ZnS *Solid State Communications* 139 (2006) 246-249. j[15]J.E. Jaffe, R. Randey, M.J. Seel, Ab initio high-pressure structural and electronic properties of ZnS , *Physics Review B* 47 (1993) 6299-6303.
- [13] J.E. Jaffe, R. Randey, M.J. Seel, Ab initio high-pressure structural and electronic properties of ZnS , *Physics Review B* 47 (1993) 6299-6303.

Références

- [14] R. Gangadharan, V. Jayalakshmi, J. Kalaiselvi, S. Mohan, R. Murugan, B. Palanivel, Electronic and structural properties of zinc chalcogenides ZnX ($X=S, Se, Te$), *Journal of Alloys Compounds* 359 (2003) 22-26.
- [15] J. Zhao, First-principles study of atomic nitrogen solid with cubic gauche structure, *Physics Letters A* 360 (2007) 645-648.
- [16] X F Fan, Z X Shen, Y M Lu and Jer-Lai Kuo “A theoretical study of thermal stability and electronic properties of wurtzite and zinblende ZnO_xS_{1-x} , ”*New Journal of Physics*,11 (2009) 093008.[doi:10.1088/1367-2630/11/9/093008](https://doi.org/10.1088/1367-2630/11/9/093008)
- [17] X F Fan, H D Sun, Z X Shen, Jer-Lai Kuo and Y M Lu, ”A first-principal analysis on the phase stabilities, chemical bonds and ban gaps of wurtzite structure $A_xZn_{1-x}O$ alloys ($A = Ca, Cd, Mg$) ,” *Journal of Physics Condensed Matter*, 20 (2008) 235221 (9pp). [doi: 10.1088/0953-8984/20/23/235221](https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/23/235221)
- [18] B. Amrani, I. Chiboub, S. Hiadsi, T. Benmessabih and N. Hamdadou, “Structural and Electronic Properties of ZnO under High Pressures,” *Solid State Communications*, Vol. 137, No. 7, 2006, pp. 395-399. [doi:10.1016/j.ssc.2005.12.020](https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.12.020)
- [19] Shouxin Cui, Wenxia Feng, Haiquan Hu, Zhenbao Feng, Yuanxu Wang, ” Structural and electronic properties of ZnO under high pressure,”*Journal of Alloys and Compounds*, 476 (2009) 306–310.
- [20] H. Karzel, W. Potzel, M. Köfferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. Kalvius, D. Mitchell, T. Das, P. Blaha, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 11425.
- [21] Y. Z. Zhu, G. D. Chen and H. G. Ye, “Electronic Structure and Phase Stability of MgO, ZnO, CdO, and Related Ternary Alloys,” *Physical Review B*, Vol. 77, No. 24, 2008.[doi:10.1103/PhysRevB.77.245209](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.245209)
- [22] A. S. Mohammadi, S. M. Baizae and H. Salehi, “Density Functional Approach to Study Electronic Structure of ZnO Single Crystal,” *World Applied Sciences Journal*, Vol. 14, No. 10, 2011, pp. 1530-1536.
- [23] W. H. Bragg and J. A. Darbyshire, *Joint Management Entrance Test*, Vol. 6, 1954, p. 238.
- [24] S. Desgreniers, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 14102–14105.
- [25] H. Okuyama, Y. Kishita, and A. Ishibashi, “Quaternary alloy $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ ”, *Phys. Rev. B* 57, 2257-2263 (1998).
- [26] M. Ameri, D. Rached, M. Rabah, F. El Haj Hassan, R. Khenata, and M. Doui-Aici, “First principles study of structural and electronic properties of $Be_xZn_{1-x}S$ and $Be_xZn_{1-x}Te$ ”, alloys basic *solid state physics* B 245 (2007) 106-113.

Références

- [27] Y. Z. Zhu, G. D. Chen, and Honggang Ye, Aron Walsh, C. Y. Moon, and Su-Huai Wei, “Electronic structure and phase stability of MgO, ZnO, CdO, and related ternary alloys”, *Phys. Rev. B* **77**, 245209 (2008).
- [28] Azam Soltani Mohammadi, Seyed. Mahdy Baizae and Hamdollah salehi, “Density functional Approach to Study Electronic Structure of ZnO Singal Cristal”, *World Applied Sciences Journal* 14 (10): 1530-1536, 2011.
- [29] H. Okuyama, Y. Kishita, and A. Ishibashi, “Quaternary alloy $Zn_{1-x}Mg_xS_ySe_{1-y}$ ”, *Phys. Rev. B* **57**, 2257-2263 (1998).
- [30] G.P. Srivastava, J.L. Martins and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **31**, 2561 (1985).
- [31] J.E. Bernard and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **34**, 5992 (1986).
- [32] S-H. Wei, L.G. Ferreira, J.E. Bernard and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **42**, 9622 (1990).
- [34] S-H. Wei and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **43**, 1662 (1991)
- [35] R.H. Parmenter, *Phys. Rev.* **97**, 587 (1955).
- [36] S. Krishnamurthy, A. Sher and A.B. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 320 (1985).
- [37] L. Vegard, *Z. Phys.* **5** (1921) 17.
- [38] H. Mathieu, « Physique des semiconducteurs et composants électroniques » édition Dunod, Paris (2001).
- [39]: H. T. Diep, « Physique de la matière condensée » édition Dunod, Paris (2003).
- [40] Z Charifi, F ElHaj Hassan, H Baaziz, Sh Khosravizadeh, S J Hashemifar and H Akbarzadeh, “Structural and electronic properties of the wide-gap $Zn_{1-x}Mg_xS$, $Zn_{1-x}Mg_xSe$ and $Zn_{1-x}Mg_xTe$ ternary”, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**(2005) 7077–7088.
- [41] S.Zh. Karazhanov, P. Ravindrana, A. Kjekhus, H. Fjellvag, U. Grossner, B.G. Svensson, “Electronic structure and band parameters for ZnX (X= O, S, Se, Te) ”, *Journal of Crystal Growth* **287** (2006) 162–168.
- [42] H. Kukimoto, S. Shionoya, T. Koda, and T. Hioki, *J.Phys.Chem. Solids* **29**, 935 (1968).
- [43] M Ameri *et al. Materials Science in Semiconductor Processing* **27** 368 (2014)
- [44] M Ameri *et al. Materials Science in Semiconductor Processing* **16** 1508 (2013)
- [45] M Hachemaoui *et al. Current Opinion in Solid State and Materials Science* **13** 105 (2009)
- [46] M Ameri *et al. Molecular Simulation* **1236** **59** (2013)
- [47] F Grandjean, A Gérard, D J Braun and W Jeitschko *J. Phys. Chem. Solid* **45** 877 (1984)
- [48] W Jeitschko and D J Braun *Acta Cryst* **33** 3401(1977)
- [49] K Takegahara, H Harima and A Yanase *J. Phys. Soc. Jpn.* **70** 1190 (2001)
- [50] M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 2493

Références

- [51] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos, et al. *Phys. Rev. B* **41** (1990) 10311.
- [52] S Y Hong and C L Fu *Intermetallics* **7** 5 (1999)
- [53] M J Mehl, J E Osburn, D A Papaconstantopoulos and B.M. Klein *Phys. Rev.* **B41** 10311(1999)
- [54] S F Pugh *Philos. Mag.* **45** 823 (1954)
- [55] V V Bannikov, I R Shein and A L Ivanovskii *Phys. Status Solidi. Rapid Res. Lett* **3** 89 (2007)
- [56] L Orson Anderson *Phys. Chem. Solids* **24** 909 (1963)
- [57] K B Panda and K S R Chandran, *Comput. Mater. Sci.* **35** 137 (2006)
- [58] M A Blanco, E Francisco and V Luana *Comput. Phys. Commun.* **158** 57 (2004)
- [59] M A Blanco, A M Pendas and E Francisco *J. Molec. Struct (Theochem)* **368** 245 (1996)
- [60] M Flórez, J M Recio, E Francisco, M A Blanco and A M Pendás *Phys. Rev.* **B66** 144112 (2002)
- [61] M A Blanco, A M Pendas and E Francisco *J. Molec. Struct (Theochem)* **368** 245 (1996)
- [62] E Francisco, J M Recio, M A Blanco and A M Pendas *J. Phys.Chem.* **102** 1595 (1998)
- [63] E Franciscon, M A Blanco and G Sanjurjo *Phys. Rev.* **B63** 094107 (2001)
- [64] R Hill *Proc. Phys. Soc. Lond.* **A65** 349 (1952)
- [65] D. Maouche, F. S. Saoud and L. Louail, "Dependence of Structural Properties of ZnO on High Pressure," *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 106, No. 1, 2007, pp. 11- 15. doi:10.1016/j.matchemphys.2007.05.029
- [66] A. S. Mohammadi, S. M. Baizae and H. Salehi, "Density Functional Approach to Study Electronic Structure of ZnO Single Crystal," *World Applied Sciences Journal*, Vol. 14, No. 10, 2011, pp. 1530-1536
- [67] Shouxin Cui, Wenxia Feng, Haiquan Hu, Zhenbao Feng, Yuanxu Wang, "Structural and electronic properties of ZnO under high pressure," *Journal of Alloys and Compounds*, 476 (2009) 306–310
- [68] J. Jaffe, A. Hess, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 7903

Conclusion générale

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques, des composés binaires ZnS et ZnO et l'alliage ternaire $O_xS_{1-x}Zn$. Les calculs ont été effectués par la méthode ab-initio dite méthode linéaire des orbitales muffin-tin avec un potentiel total (FP-LMTO) dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Notre travail est réparti en trois parties. La première partie concerne une étude détaillée des propriétés structurales, électroniques, optiques et thermiques des composés binaires ZnS et ZnO.

Les résultats structuraux tels que le paramètre du réseau et le module de compressibilité sont en bon accord avec les valeurs théoriques et expérimentales disponibles dans la littérature.

L'étude des structures de bandes électroniques nous a permis de conclure que le gap est direct pour ZnS et ZnO. Les valeurs calculées des gaps de ces composés en utilisant LDA et GGA concordent bien avec les données théoriques.

Dans la seconde partie, nous avons présenté une étude de l'alliage $O_xS_{1-x}Zn$ avec différentes concentrations x ($x= 0.25, 0.5$ et 0.75). Une importante déviation par rapport à la loi de Vegard. Ce comportement est dû aux grands écarts entre les paramètres cristallins des composés binaires constituant ces alliages.

Le comportement du module de compressibilité a montré que ces alliages enregistrent une importante déviation par rapport à la loi de la dépendance linéaire de la concentration (LCD).

Nous avons étudiés les bandes interdites en des points de haute symétrie (Γ, X, L) de la zone de Brillouin et la masse effective. Nos résultats ont été comparés à l'expérience, dans la mesure du possible, et ils sont en un accord, généralement, satisfaisant.

Dans la dernière partie nous avons calculé les constantes élastiques calculés du skutterudite UFe_4Sb_{12} croissent linéairement sous l'effet de la pression. Ces constantes confirment les critères généralisés de la stabilité mécanique. L'étude des propriétés élastiques a été complétée par le calcul des vitesses de propagation des ondes élastiques longitudinales et transversales et la température de Debye. Pour les propriétés thermodynamiques du skutterudite UFe_4Sb_{12} ont été étudiées avec le programme GIBBS qui est basé sur le modèle quasi-harmonique de Debye. Afin d'explorer le caractère des propriétés thermodynamiques sous l'effet de la température à différentes valeurs de la pression, nous avons déterminé le module de compression, capacité calorifique, le coefficient d'expansion thermique et la température de Debye. Enfin les propriétés électroniques et magnétiques

Conclusion générale

montrent que notre skutterudite à un caractère métallique antiferromagnétique. En outre, de nombreuses avancées et recherches devront faire l'objet d'une attention particulière dans l'étude d'autres propriétés.

Résumé

Notre travail consiste à étudier les propriétés structurales et électroniques des composés binaires ZnS, ZnO et leur alliage $O_xS_{1-x}Zn$, ainsi les propriétés structurales, élastiques, thermodynamiques, électroniques et magnétiques du skutterudite UFe_4Sb_{12} . Dans ce contexte les calculs ont été réalisées par la méthode FP-LMTO (Full Potential Linear muffin-tin orbitals) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'approximation de la densité locale (LDA), l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation de la fonctionnelle de la densité locale de spin (LSDA). Pour les propriétés électroniques des binaires montrent que ces matériaux sont des semiconducteurs et possèdent un gap direct. Les propriétés physique de l'alliage $O_xS_{1-x}Zn$ ont été calculées toute en introduisant l'approche de Zunger pour déterminer le paramètre de courbure (bowing). Les constants élastiques calculés du skutterudite UFe_4Sb_{12} croissent linéairement sous l'effet de la pression. Pour les propriétés thermodynamiques du skutterudite UFe_4Sb_{12} ont été étudiées avec le programme GIBBS qui est basé sur le modèle quasi-harmonique de Debye. Enfin les propriétés électroniques et magnétiques montrent que notre skutterudite à un caractère métallique antiferromagnétique. En outre, de nombreuses avancées et recherche devront faire l'objet d'une attention particulière dans l'étude d'autres propriétés.

Mots clefs: DFT, FP-LMTO, ZnS, ZnO, alliage ternaire, skutterudite UFe_4Sb_{12} .

Abstract

Our work is to study the structural and electronic properties of binary compounds ZnS, ZnO and $O_xS_{1-x}Zn$ alloy, and the structural, elastic, thermodynamic, electronic and magnetic properties of the filled skutterudite UFe_4Sb_{12} . In this context the calculations were performed by the FP-LMTO method (Full Potential Linear muffin-tin orbitals) based on the functional theory of density (DFT) with the local density approximation (LDA), the generalized gradient approximation (GGA) and local spin density approximations (LSDA). For the electronic properties of binary show that these materials are semiconductors and have a direct gap. The physical properties of the $O_xS_{1-x}Zn$ alloy have been calculated by introducing the Zunger approach to determine the bowing parameter. The calculated elastic constant increase linearly under the effect of the pressure. For thermodynamic properties of skutterudite UFe_4Sb_{12} have been studied with the GIBBS program which is based on the quasi-harmonic model of Debye. Finally the electronic and magnetic properties for UFe_4Sb_{12} confirming the metallic and antiferromagnetic character of these. Moreover, many advanced and research must be given particular attention in the study of other properties.

Keywords: DFT, FP-LMTO, ZnS, ZnO, ternary alloy, skutterudite UFe_4Sb_{12} .

ملخص:

لقد قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية للمركبات الثنائية ZnS, ZnO والثلاثية $O_xS_{1-x}Zn$ وكذلك الخصائص البنيوية، المرنة، الحرارية، الإلكترونية والمغناطيسية للمركب UFe_4Sb_{12} . في هذا السياق الحسابات أجريت باستخدام طريقة FP-LMTO باستعمال النظرية التقريبية (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) والتقريبية (LSDA). أما الخصائص الإلكترونية للمركبات الثنائية فهي أشباه موصلات ذات فجوة مباشرة. لدراسة الخصائص الفيزيائية للمركب $O_xS_{1-x}Zn$ إستعملنا وقانون زونقار (ZUNGER) لحساب معامل الإنحناء. لتعيين الخصائص الحرارية للمركب UFe_4Sb_{12} تم إستعمال برنامج GIBBS الذي يقوم على أساس نموذج شبه التوافقي Debye. أخيرا خصائص الإلكترونية والمغناطيسية للمركب UFe_4Sb_{12} أكدت المعدنية و الطابع antiferromagnetic. وعلاوة على ذلك، فإن العديد من الأبحاث لهذه المركبات يجب أن تعطى اهتماما خاصا في دراسة الخصائص الأخرى.

الكلمات المفتاحية: ternary alloy, DFT, FP-LMTO, ZnS, ZnO, مركب ثلاثي، skutterudite UFe_4Sb_{12} ,