

N° d'ordre:



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

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

THESE DE DOCTORAT

Présenté par:

Berrahal Mokhtar

Pour l'obtention le grade de

Docteur en science

Spécialité: Sciences physiques

Option: Physique et chimie des Matériaux

THÈME

Contribution à l'étude des propriétés physiques de
l'alliage Skutterudites $\text{CeRu}_4\text{P}_{12}$ par la méthode FP - LMTO

Soutenu le: 03/07/2016 devant le jury :

Prof	ZAOUI ALI	U. Djillali Liabès - SBA -	Président
Prof	AMERI MOHAMMED	U. Djillali Liabès - SBA -	Encadreur
Prof	BOUHAFS BACHIR	U. Djillali Liabès - SBA -	Examineur
Prof	DJILLALI MAHI	U.Amar Telidji Laghouat	Examineur
Dr	BENTOUAF ALI	U. de Chlef	Examineur
Dr	LIDJICI HAMZA	U.Amar Telidji Laghouat	Examineur

REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche a été réalisé au Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux Avancés (LPCMA) de la faculté des sciences exactes, département de physique de l'Université Djilalli Liabes, sous la direction de Monsieur Mohamed Ameri, Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbes.

Je remercie particulièrement mon Encadreur Professeur Mohamed Ameri, Directeur de laboratoire (LPCMA) qui m'a accueilli au sein de son laboratoire, pour les moyens importants dont il m'a permis d'en bénéficier et pour son aide qu'il m'a apporté tout au long de l'accomplissement de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Zaoui Ali Professeur à l'université Djilalli Liabes qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.

J'adresse également mes sincères remerciements à Monsieur Bouhafs Bachir Professeur à l'Université Djilalli Liabes, Monsieur Mahi Djilalli Professeur à l'Université Amar Telidji de Laghouat, Monsieur Lidjici Hamza Maître de conférences classe 'A' de l'Université Amar Telidji de Laghouat et Monsieur Bentouaf Ali Maître de conférences classe 'A' de l'Université de Chlef d'avoir accepté d'être les examinateurs de cette dissertation.

Je souhaite remercier tous les membres de mon laboratoire pour leur soutien et particulièrement, Dr. Moulay Nouredine.

Nomenclature

Pour une meilleure compréhension du manuscrit, les notations utilisées dans ce mémoire sont listées ci-dessous :

H	Hamiltonien d'un système.
T_e	Energie cinétique des électrons.
T_n	Energie cinétique des noyaux.
V	Energie potentiel Muffin-tin.
V_{nn}	Energie potentielle d'interaction entre les noyaux.
V_{ee}	Energie potentielle de répulsion entre les électrons.
V_{ne}	Energie potentielle d'attraction noyaux-électrons.
V_{eff}	Potentiel extérieur effectif.
$V_{Hartree}$	Potentiel de Hartree
V_{XC}	Potentiel d'échange et corrélation.
$V_{X\alpha}$	Potentiel local.
W	Interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal.
U_i	Répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$.
$FH-K$	Fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.
Ψ	Fonction d'onde exacte d'un système à N particules.
ψ	Fonction d'onde indépendante du temps d'un système à N particules.
φ_j	Fonction d'onde mono-particulaire relative à la particule j (orbitale de Kohn-Scham).
ρ_{fond}	Densité électronique de l'état fondamental.
∇	Opérateur gradient $\frac{\delta}{\delta x} \vec{i} + \frac{\delta}{\delta y} \vec{j} + \frac{\delta}{\delta z} \vec{k}$ (en coordonnées cartésiennes).
Δ	Opérateur Laplacien $\frac{\delta^2}{\delta x^2} \vec{i} + \frac{\delta^2}{\delta y^2} \vec{j} + \frac{\delta^2}{\delta z^2} \vec{k}$ (en coordonnées cartésiennes).
θ_D	Température de Debye
N_A	Le nombre d'Avogadro.
M	La masse molaire

ρ La densité

v_m La vitesse de son moyenne

Quelques constantes

h Constante de Planck : $6,626\ 18(4) \cdot 10^{-34} \text{J.s}$ $\hbar = h/2\pi$

m_e Masse d'électron : $9,109\ 53(5) \cdot 10^{-31} \text{Kg}$

E Charge élémentaire : $1,602\ 189\ (5) \cdot 10^{-19} \text{Coulomb}$

a_0 Rayon de Bohr : $0,529\ 177\ 1(5) \cdot 10^{-10} \text{m}$

c Vitesse de la lumière dans le vide : $2,997\ 927\ 58(1) \text{ m.s}^{-1}$

k_B Constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

Indices et exposants

PAC Piles à combustible.

PV Photovoltaïques.

DFT Théorie de la fonctionnelle de la densité.

LDA Approximation de la densité local.

GGA Approximation du gradient généralisé.

fond Relatif à l'état fondamental.

MT Muffin-Tin.

F Relatif à un vecteur d'onde ou une énergie de Fermi.

H.K Relatif à la théorie de Hohenberg et Kohn.

K.S Relatif à la théorie de Kohn et Sham.

Liste des figures

	Titre	Page
Figure 1.1	Interdépendance des équations de Kohn-Sham.	11
Figure 1.2	Le schéma du calcul self consistant de la fonctionnelle de densité.	15
Figure 2.1	Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse.	23
Figure 2.2	Figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel.	25
Figure 2.3	Une représentation qualitative des fonctions de base (LMTO) et (LAPW).	33
Figure 3.1	Figure schématique d'un thermocouple unique configuré pour la réfrigération (a) ou la génération (b).	38
Figure 3.2	Efficacité de conversion maximale théorique en génération d'électricité.	40
Figure 3.3	Influence de la concentration de porteurs de charges sur le pouvoir thermoélectrique, la conductivité électrique et le facteur de puissance.	41
Figure 3.4	Maille cubique centrée de la structure skutterudite. Le métal de transition est représenté en gris sombre et le pnictogène en gris clair.	44
Figure 3.5	Maille de la structure skutterudite.	45
Figure 3.6	Structure pérovskite (la maille élémentaire ne contient qu'un seul octaèdre ReO_6)	46
Figure 3.7	Situation des skutterudites binaires par rapport à la relation d'Oftedal et à la symétrie octaédrique.	47
Figure 3.8	Structure de bande de CoSb_3 reproduit d'après Singh et coll. [46].	47
Figure 3.9	Carte de densité électronique de CoSb_3 centrée autour des anneaux d'antimoine (gauche) et des octaèdres CoSb_6 (droite) reproduit d'après Lefebvre-Devos et coll.[48]	48
Figure 3.10	Maille de la structure skutterudite remplie. La terre-rare est représentée en rouge, le métal de transition en bleu et le pnictogène en vert.	50

Figure 3.11	Parallélépipède rectangle de base pour l'étude théorique.	53
Figure 4.1	La structure cristalline du skutterudite $\text{CeRu}_4\text{P}_{12}$.	63
Figure 4.2	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $\text{CeRu}_4\text{P}_{12}$	64
Figure 4.3	Schématisation des trois types de contraintes mécaniques .les forces agissantes sont représentées par les flèches : (A) compression, (B) étirement et (C) une contrainte de cisaillement.	66
Figure 4.4	Variation de l'énergie totale en fonction de l'orthorhombique monoclinique contrainte appliquée pour $\text{CeRu}_4\text{P}_{12}$.	68
Figure 4.5	Evolution des C_{ij} et de B en fonction de la pression hydrostatique pour $\text{CeRu}_4\text{P}_{12}$	70
Figure 4.6	Structures de bandes du composé $\text{CeRu}_4\text{P}_{12}$ le long des lignes de haute symétrie dans la zone de Brillouin calculée à une pression allant de - 15 à +45 GPa. La position du niveau de Fermi est représentée par une ligne solide et horizontale.	72
Figure 4.7	Evolution du gap en fonction de la pression pour $\text{CeRu}_4\text{P}_{12}$	73
Figure 4.8	Variation du volume normalisé avec la pression et la température pour $\text{CeRu}_4\text{P}_{12}$. V_0 est le volume d'équilibre à $T = 0$ K.	74
Figure 4.9	Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour $\text{CeRu}_4\text{P}_{12}$	75
Figure 4.10	Variation de la capacité calorifique en fonction de la température à différentes pressions pour $\text{CeRu}_4\text{P}_{12}$.	76
Figure 4.11	Variation du coefficient de la dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pression pour $\text{CeRu}_4\text{P}_{12}$	77
Figure 4.12	Variation de la température Debye en fonction de la température à différente pression pour $\text{CeRu}_4\text{P}_{12}$	78

Liste des tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau 4.1	Paramètres utilisés dans nos calculs.	63
Tableau 4.2	tableau comparatif des paramètres du réseau a_0 (en Å°), les modules de compressibilité B (en Gpa), B' et les énergies minimales E_0 (enRyd) pour différents composés skutterudites.	65
Tableau 4.3	Quelques constantes mécaniques.	67
Tableau 4.4	Constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} (en GPa), module de compressibilité B(en GPa), module de YoungE(en GPa), module de cisaillement G (en GPa), coefficient de Poisson et le paramètre anisotrope A pour différents skutterudites en fonction de la pression.	68
Tableau 4.5	Energie de gap (eV) pour CeRu ₄ P ₁₂ le long les lignes de symétrie en fonction de la pression.	73

SOMMAIRE

<i>Nomenclature</i>	<i>i</i>
<i>Liste des figures</i>	<i>iii</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>v</i>
<i>Intoduction générale</i>	<i>1</i>
1 Théorie de la fonctionnelle de la densité	4
1.1 Calcul ab initio	4
1.2 Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité	4
1.3 Equation de Schrödinger	5
1.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer	6
1.3.2 Approximation Hartree (des électrons libres).....	6
1.4 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	8
1.4.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	8
1.4.2 Les équations de Kohn-Sham	9
1.5 Traitement de terme d'échange et corrélation.....	11
1.5.1 Approximation de la densité locale (LDA)	11
1.5.2 Approximation du gradient généralisé (GGA).....	13
1.6 Résolution des équations de Kohn-Sham	14
2 Introduction à la méthode FP-LMTO	16
2.1 Introduction	16
2.2 Instruction de base.....	17
2.3 Fonctions de base	17
2.3.1 Sphères Muffin-tin	18
2.3.2 Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs	19
2.4 Fonctions lisses de Hankel « Smooth Hankel functions »	21
2.4.1 Propriétés de base	22
2.4.2 Formalisme des fonctions de Hankel lissées	23
2.4.3 Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel.....	24
2.5 Intégrales analytiques de deux centres	26
2.6 Développement autour d'un site	27
2.7 Augmentation dans la méthode	28
2.8 Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MT)	29
2.9 La contribution d'échange et de corrélation	29
2.10 Les fonctions d'onde.....	30
2.11 Calcul de la densité de charge	31
2.12 Harmoniques sphériques	31
2.13 Augmentation LAPW et LMTO	32

2.14	Avantages et inconvénients de la méthode LMTO	33
3	<i>Propriétés des matériaux skutterudites à effets thermoélectriques</i>	36
3.1	Aspects théoriques en thermoélectricité	36
3.1.1	Introduction	36
3.1.2	Effets thermoélectriques (TE).....	37
3.1.3	Réfrigération ou génération d'électricité par effets TE	38
3.1.4	Rendements de conversion	39
3.1.5	Facteurs contrôlant ZT.....	40
3.1.5.1	Facteur de puissance	40
3.1.5.2	Conductivité thermique	41
3.1.6	Diffusion des phonons.....	43
3.2	Les skutterudites.....	44
3.2.1	Les skutterudites binaires MX_3	44
3.2.1.1	Structure cristallographique et symétrie des différents sites	44
3.2.1.2	Structure de bandes.....	47
3.2.2	Les skutterudites remplies $R_yM_4X_{12}$ ($y \sim 1$).....	49
3.2.2.1	Structure cristallographique et symétrie ponctuelle du site 2a.....	49
3.3	Propriétés élastiques.....	50
3.3.1	La déformation normale.....	50
3.3.2	loi de Hooke	51
3.3.3	Module de compressibilité.....	54
3.3.4	Modules d'élasticités de cristaux cubiques	54
3.4	Propriétés thermodynamiques	55
3.4.1	La thermodynamique	55
3.4.2	Les capacités calorifiques	56
3.4.3	Influence de la température sur les capacités calorifiques.....	57
3.4.4	Modèle de Debye de la densité d'états.....	57
3.4.5	Dilatation thermique.....	59
4	<i>Résultats et discussions</i>	61
4.1	Introduction	61
4.2	Détail de calcul	61
4.3	Propriété structurale des Skutterudites	63
4.4	Propriétés élastiques.....	65
4.5	Les propriétés électroniques	71
4.5.1	Structure de bandes	71
4.6	Propriétés thermodynamiques	74
	<i>Conclusion générale</i>	79
	<i>Références</i>	81

Introduction générale

La production annuelle d'énergie mondiale est d'environ 11 milliards de tonnes équivalent pétrole (tep). Elle est assurée essentiellement par les combustibles fossiles (pétrole, gaz et charbon) qui semblaient inépuisables et ont, en tout cas, suffi jusque-là à étancher la soif inextinguible d'énergie de nos sociétés. Toutefois, ces combustibles sont en voie d'épuisement; les dernières estimations alarmantes des réserves énergétiques mondiales qui situent l'horizon de début de la fin de l'ère pétrole à environ 50 ans. En outre, les scénarios énergétiques prévoient une augmentation de 50 à 300 % de la production mondiale d'énergie d'ici 2050. Il est d'ores et déjà évident qu'une telle augmentation ne pourra se faire sur le modèle actuel, basé essentiellement sur ces énergies fossiles, dont l'utilisation conduit par ailleurs à des émissions massives de CO₂ responsables d'un changement climatique de grande ampleur.

Ainsi, le développement de nouvelles sources d'énergie non polluantes est retenu en tant que stratégie incontournable pour relever ces défis énergétiques et environnementaux, quels que soient les efforts que la communauté internationale pourra faire dans la maîtrise de la demande énergétique. La conversion thermoélectrique comme d'autres sources alternatives (l'énergie éolienne, l'énergie solaire, l'énergie hydroélectrique, la biomasse, etc.) peut jouer un rôle important dans ce double combat. Elle permet en fait la génération d'électricité à partir de la chaleur disponible, par le biais de dispositifs de conversion thermoélectrique (effet Seebeck) et apparaît donc comme un procédé attractif de production d'énergie propre.

En effet, une grande partie de la production mondiale d'énergie est dépensée finalement sous forme de chaleur non utilisée. Dans l'industrie automobile, par exemple, les pertes thermiques représentent plus de 60 % du volume de carburant consommé. A ce titre, les constructeurs automobiles s'inscrivent désormais dans de grands projets avec des objectifs clairement affichés d'une diminution de 10 % de la consommation de carburant d'origine fossile, au profit de la conversion thermoélectrique. Le challenge est de convertir la chaleur au niveau des points chauds du véhicule (pot d'échappement, moteur...) en énergie électrique directement utilisable pour la commande des organes mécaniques et l'alimentation de l'habitacle. La conversion thermoélectrique a déjà fait ses preuves, notamment comme production d'énergie électrique pour les sondes spatiales lointaines.

Outre cet aspect d'apport d'électricité, les matériaux thermoélectriques, à même de refroidir (effet Peltier) par pompage de chaleur, constituent un moyen important de réfrigération (réfrigérateurs thermoélectriques) avec de nombreuses applications dans le domaine de l'électronique.

Cependant, la recherche de nouvelles technologies amène à s'intéresser à des propriétés physiques qui peuvent être utilisées pour faire des générateurs sur une très grande plage de valeurs de puissance. À côté des piles à combustible (PAC) et des générateurs photovoltaïques (PV), c'est aussi le cas des phénomènes couplés thermoélectriques.

Un autre axe d'investigation dans cette problématique concerne la récupération des effluents thermiques trop nombreux et synonymes de gaspillage : on peut citer les énormes quantités d'énergies perdues par effet Joule lors de nombreux processus industriels. Dans ce contexte, les générateurs thermoélectriques représentent un moyen élégant de conversion de cette énergie thermique en énergie électrique. L'application « réciproque » des générateurs thermoélectriques, à savoir la réfrigération, trouve elle aussi des débouchés dans le cadre de problématiques particulièrement actuelles.

Enfin, pour en revenir au domaine énergétique et écologique, la demande de dispositifs de réfrigération fonctionnant sans l'emploi de gaz nocifs est elle aussi en pleine expansion. Les générateurs thermoélectriques sont des dispositifs exempts de partie mobile, silencieux, fiables et adaptables en termes de taille : ils possèdent donc de nombreux atouts. Cependant, les matériaux les constituants sont longtemps restés trop peu efficaces et coûteux : la génération thermoélectrique ainsi que la réfrigération se sont donc cantonnés à des applications de niche. Néanmoins, le milieu des années 90 a été marqué par un renouveau de l'activité autour de ces matériaux.

Ce travail s'est focalisé sur l'étude de matériaux de structure skutterudite qui possède des propriétés intéressantes d'un point de vue thermoélectrique. Le grand nombre de composés envisageables offre des opportunités d'optimiser leurs propriétés au travers de nombreuses combinaisons (substitution, formation d'alliage).

L'objectif de cette thèse est de contribuer à la compréhension des propriétés d'un matériau skutterudite non exploité en utilisant les techniques ab-initio. Nous allons concentrer notre attention sur la détermination des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques du $\text{CeRu}_4\text{P}_{12}$ comme un échantillon apte d'être un future thermoélectrique très prometteux.

Dans une première partie, ce manuscrit se propose de rappeler les principaux fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les équations de Kohn et Sham et les différentes approximations utilisés pour la détermination du potentiel d'échange et corrélation de l'énergie, qui conditionne de façon cruciale la qualité des résultats obtenus.

Ensuite, dans le deuxième chapitre nous résumerons le principe de la méthode utilisés dans nos calculs, qui est la méthode de la FP-LMTO.

Le troisième chapitre de ce mémoire introduit les bases de la thermoélectricité, nous nous focaliserons sur les matériaux à effets thermoélectriques des composés skutterudites. Nous commencerons par décrire la structure cristallographique des composés de structure skutterudites, le type de liaisons qui les caractérisent et leur structure de bande.

Une quatrième partie consacrée aux résultats et leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature. En fin nous couronnons notre travail par une conclusion générale.

1 Théorie de la fonctionnelle de la densité

1.1 Calcul ab initio

Afin de mieux comprendre les propriétés structurales, électroniques des matériaux, plusieurs et différentes méthodes de calcul des structures électroniques ont été élaborées et mise à la disponibilité de tout chercheur physicien, chimiste ou biologiste.

Ces méthodes de calcul peuvent être divisées en trois catégories :

- Les méthodes empiriques qui exigent les données expérimentales pour déterminer les valeurs des paramètres inconnus.
- Les méthodes semi-empiriques qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour la détermination des structures de bandes.
- Les méthodes ab initio (de premiers principes), dont les paramètres sont libres et basées seulement sur les interactions fondamentales entre les électrons eux même et entre électrons et noyaux

Or, il existe d'autres méthodes basées sur les Hamiltoniens modèles (comme Hamiltonien d'Hubbard ou Hamiltonien d'impureté d'Anderson), utilisées pour étudier les corrélés. Ces paramétrées d'entrés aux Hamiltonien modèles sont introduits comme point de départ des calculs compliqués dans les systèmes à N corps . Les méthodes de premiers principes visent à résoudre les problèmes complique des électrons qui se déplacent dans un champ électrostatique du noyau .Comme une première approximation, les noyaux sont considérer fixes et le problème devient seulement celui des électrons dont le mouvement est régis par l'équation de Schrödinger. Premier principe signifient que la seule information d'entée exigée est les nombres atomiques des constituants du système.

1.2 Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory) [1] fournit une méthodologie quantique alternative à la méthode Hartree-Fock. Le principal intérêt de ce formalisme réside dans le fait qu'il permet de modéliser des systèmes relativement étendus (molécules de taille importantes, solides) avec une précision excellente comparativement à la méthode Hartree-Fock qui requiert –notamment dans le cas des oxydes de métaux de transitions – un effort numérique considérable pour la prise en compte des corrélations électroniques. La théorie de la fonctionnelle de la densité présente en effet l'avantage de prendre en considération la corrélation électronique directement au sein de son formalisme cet

aspect revêt un caractère relativement important. Le développement de pseudo potentiels et de bases appropriées au traitement des solides a constitué une avancée considérable sur le plan de l'application de ce modèle théorique à l'étude des matériaux.

1.3 Equation de Schrödinger

L'Hamiltonien d'un système isolé de particules chargées correspond à la somme des énergies cinétiques de chaque particule, soit M noyaux et N électrons et des énergies potentielles d'interaction coulombienne entre toutes les particules. Ce système est décrit par une fonction d'onde Ψ , solution de l'équation stationnaire de Schrödinger :

$$\hat{H} = \hat{V}_{nn} + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_e \quad 1.1$$

Avec :

- \hat{V}_{nn} : terme d'interaction noyaux- noyaux.
- \hat{T}_n : terme d'énergie cinétique des noyaux.
- \hat{V}_{en} : terme d'interaction électrons-noyaux.
- \hat{V}_{ee} : terme d'interaction électron-électron.
- \hat{T}_e : terme d'énergie cinétique des électrons.

En détail, le développement de l'Hamiltonien H du système s'écrit

$$\mathbf{H} = \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} + \sum_i -\frac{\hbar^2 \Delta_i}{m_i 2} + \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \sum_{i,k} \frac{-Z_k}{|\vec{r}_i - \vec{R}_k|} + \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{-1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_i -\frac{\hbar^2 \Delta_i}{m_i 2} \quad 1.2$$

Les termes contenant Δ_i représentent l'énergie cinétique respectivement de l'électron et du noyau. Les trois derniers termes décrivent respectivement les interactions électrostatiques électrons- électrons, noyaux-noyaux et noyaux-électron. En appliquant l'approximation de Born-Oppenheimer qui permet de négliger l'énergie cinétique des noyaux, l'équation de Schrödinger peut s'exprimer pour un ensemble de positions fixées des noyaux. On a alors à résoudre l'Hamiltonien électronique suivant :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad 1.3$$

Le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe à cause de l'existence du terme d'interaction électron-électron (dernier terme de l'équation). Cette difficulté à décrire les électrons en interaction oblige à passer par des approximations pour résoudre ce problème, comme l'approximation de Hartree [2] et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) que nous utilisons dans ce travail et que nous exposons ci-dessous.

1.3.1 Approximation de Born-Oppenheimer

Suivant Born et Oppenheimer [3], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Elle est justifiée par le fait que la masse des noyaux est plus de trois ordres de grandeur supérieure à celle des électrons. Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques. On néglige ainsi l'énergie cinétique \hat{T}_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux \hat{V}_{nn} devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'Hamiltonien total [I.1] peut alors être remplacé par l'Hamiltonien électronique suivante [3]:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad 1.3$$

L'équation de Schrödinger est donc réécrite de la façon suivante :

$$\hat{H}\psi_e = E \psi_e \quad 1.4$$

Avec ψ_e et E_e : l'état propre et l'énergie propre du système de N_e électrons.

E_{TOTALE} L'énergie totale du système est alors donnée par

$$E_{TOTALE} = E_e + E_{noy} \quad 1.5$$

Bien que le problème soit grandement simplifié, la résolution exacte de (I.5) est toujours impossible. Cependant il est possible d'accéder à l'état fondamental du système, l'énergie associée répondant à un principe variationnel. En effet l'état fondamental du système de N_e électrons est par définition l'état qui minimise l'énergie E_e . C'est dans la recherche de minimum d'énergies que les techniques ab-initio vont intervenir.

1.3.2 Approximation Hartree (des électrons libres)

L'approximation de *Hartree* [4] consiste à chercher les fonctions propres de l'Hamiltonien H sous la forme approchée :

$$\psi_{approchée} = \psi_1(\mathbf{r}_1) + \psi_2(\mathbf{r}_2) + \dots + \psi_n(\mathbf{r}_n) \quad 1.6$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse des électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes : La répulsion coulombienne totale du système électronique est surestimée. Le principe d'exclusion de *Pauli* n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de «*Hartree-Fock*» [6] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur Hamiltonien par la méthode variationnelle:

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad 1.7$$

Le calcul variationnel montre que chaque fonction d'onde $\psi_i(r)$ doit, pour rendre minimale l'énergie moyenne $\langle H \rangle$ être elle-même solution d'une équation différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule :

$$-\nabla^2 + W(r) + U_i(r)\psi_i(r) = E_i\psi_i(r) \quad 1.8$$

Le premier terme potentiel $W(r)$ d'équation (I.8) est issu directement du Hamiltonien H.

Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme potentiel $U_i(r)$ de l'équation (I.8) appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons $j \neq i$, chacun étant dans son état Ψ_j :

$$U_i(r) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(r')}{|r-r'|} d^3 r' \quad 1.9$$

Où:

$$\rho_i(r') = \sum_{j \neq i} |\psi_j(r')|^2 \quad 1.10$$

Pour chaque densité électronique au point r' , il existe N équations de la forme (I.8), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels $U(r)$. Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut résoudre l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

1.4 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Parmi les méthodes ab initio, La Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT), [5,6] est une méthode de calcul de structure électronique dans laquelle la densité électronique $n(\vec{r})$ occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock. Elle trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi à la fin des années 1920 mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de P. Hohenberg et W.Kohn [5] d'une part et W. Kohn et L.J. Sham [6] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. Il s'agit d'une théorie exacte dans son principe qui permet de calculer toutes les propriétés de l'état fondamental dont l'énergie. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables, la densité est seulement fonction de trois variables, ce qui réduit considérablement les temps de calculs et permet d'étudier des systèmes de grandes tailles hors de portée des autres méthodes basées sur la fonction d'onde

1.4.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn(1964) [7]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes :

Théorème 1: Ce théorème montre que la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système quelconque. En d'autres termes, il existe d'une correspondance biunivoque entre la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$ et le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ et donc entre $\rho_{fond}(\mathbf{r})$ et la fonction d'onde de l'état fondamental ψ_{fond} .

$$E = E[\rho_{fond}] = E_{HK}[\rho_{fond}] + \int V_{en}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad 1.11$$

Avec

$$E_{HK}[\rho_{fond}] + T[\rho] + V[\rho] \quad 1.12$$

Où : $E_{HK}[\rho_{fond}]$ La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

$T[\rho]$: L'énergie cinétique.

$V[\rho]$: L'interaction électron-électron.

Nous savons que la densité électronique de l'état fondamental est suffisante pour obtenir toutes les propriétés de cet état mais comment savoir si une densité quelconque est celle de l'état fondamental ? Ceci est l'objet du deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.

Théorème 2 : Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ est minimum quand une densité électronique quelconque $\rho[r]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{fond}(r)$

$$E\rho_{fond}(r) = Min E\rho \quad 1.13$$

C'est-à-dire, d'après le premier théorème, une densité électronique d'essai ρ_{test} définit son propre Hamiltonien et de même sa propre fonction d'onde d'essai ψ_{test} . A partir de là, nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version fonction d'onde et dans sa version densité électronique telle que :

$$\langle \psi_{test} | H | \psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E_{fond} = \langle \psi_{fond} | H | \psi_{fond} \rangle \quad 1.14$$

En résumé : toutes les propriétés d'un système défini par un potentiel externe V_{ext} peuvent être déterminées à partir de la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E(r)$ atteint sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique est celle de l'état fondamental.

Cependant, il reste un problème de taille à régler, comment réécrire une formulation analytique exacte de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$ pour un système à N électrons interagissant ?

1.4.2 Les équations de Kohn-Sham

En 1965 Walter Kohn et Lu Sham [8] proposent une méthode pratique permettant d'utiliser la théorie de la fonctionnelle de la densité. Tout d'abord ils supposent qu'il existe un système fictif de N électrons indépendants ayant la densité dans son état fondamental $\rho_{fond}(r)$. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. Puis, ils montrent que pour qu'il en soit ainsi, ces électrons doivent être plongés dans un potentiel extérieur effectif, c'est la première équation de *Kohn-Sham (K.S)* $V_{eff}[\rho(r)]$:

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{en}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad 1.15$$

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

$$V_{Hartree}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \quad 1.16$$

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

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad 1.17$$

Dans cette expression (I.18) E_{xc} est l'énergie d'échange-corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, à savoir les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme définie par :

$$E_{xc}[\rho] = E_{HK}[\rho] - T_{\text{fond}}[\rho] - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3 r' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad 1.18$$

$T_0[\rho]$ est l'énergie cinétique des électrons de *Kohn-Sham* et le second terme le terme électrostatique de Hartree.

Pour calculer la densité électronique ρ_{fond} et l'énergie E du système, ils ont ainsi remplacé le problème de départ :

$$E \left\{ \begin{array}{l} H\psi_j = E\psi_j \\ \rho_{\text{fond}}(\vec{r}) = \int d^3 r_2 \dots \dots \dots d^3 r_N |\psi_{\text{fond}}(\vec{r}, \vec{r}_2 \dots \dots \dots \vec{r}_N)|^2 \end{array} \right. \quad 1.19$$

Par le problème plus simple.

$$E' \left\{ \begin{array}{l} H_{KS}\varphi_j(\vec{r}) = \epsilon_j\varphi_j(\vec{r}) \Leftrightarrow \left(\frac{-\hbar^2\nabla^2}{2m} + V_{\text{eff}} \right) \varphi_j(\vec{r}) = \epsilon_j\varphi_j(\vec{r}) \\ \rho_{\text{fond}}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\varphi_j(\vec{r})|^2 \end{array} \right. \quad 1.20$$

Le problème E' est plus simple que le problème E car :

- On résout une équation de Schrödinger à une seule particule (mono-électronique) utilisant le potentiel V_{eff} qui permet d'obtenir la seconde équation de Kohn-Sham à Ne états φ_j .
- On donne l'expression de la densité électronique en fonction des N_e fonctions d'onde φ_j . C'est la troisième équation de Schrödinger.

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental (Figure 1-1). Tous les calculs de type DFT sont basés sur la résolution itérative de ces équations. Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de Kohn-Shamne sont que des intermédiaires de calcul. Néanmoins, ils sont utilisés dans de nombreux travaux scientifiques, pour calculer certaines grandeurs comme les structures de bande.

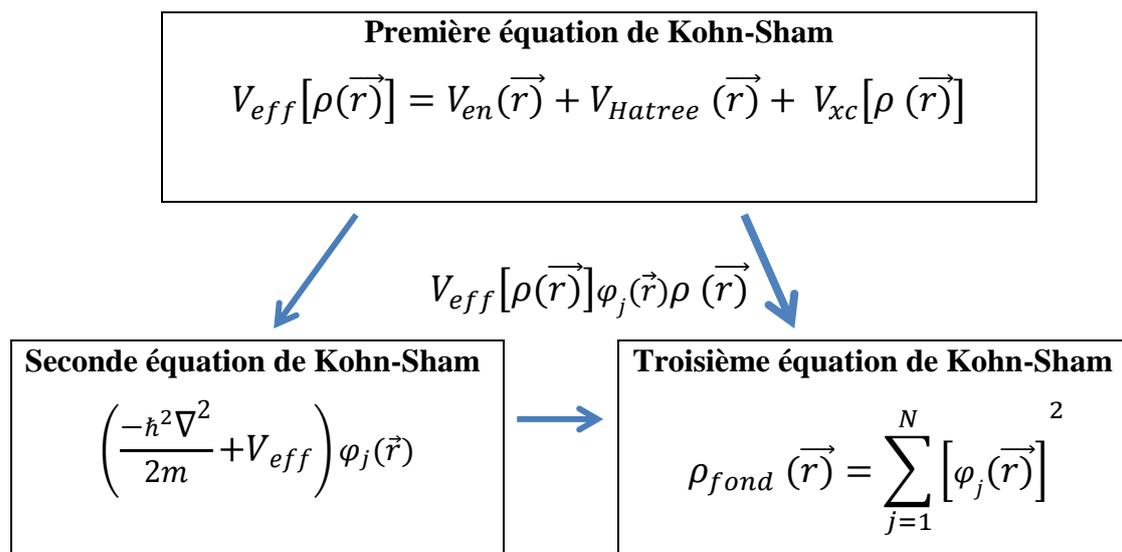


Figure 1.1: Interdépendance des équations de Kohn-Sham.

1.5 Traitement de terme d'échange et corrélation

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitale de Kohn-Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle $E[\rho]$ a été réduite à une fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$ et finalement à une énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation qui repose sur un certain nombre d'approximations :

1.5.1 Approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale ou LDA [9] considère le potentiel d'échange et corrélation comme une quantité locale, définie en un point \mathbf{r} , dépendant faiblement des variations de la densité autour de ce point \mathbf{r} [10, 11]. Ainsi, en un point \mathbf{r} auquel correspond une densité $\rho(\mathbf{r})$, il sera associé un potentiel d'échange et corrélation comparable à celui d'un gaz homogène d'électrons de même densité $\rho(\mathbf{r})$. L'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}^{LDA}(\rho)$ s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\vec{r} \quad 1.21$$

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

$$E_{xc} = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad 1.22$$

Le terme d'échange $\varepsilon_x(\rho)$, appelé échange de Dirac [12], est connu exactement par la relation suivante :

$$E_{xc} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{3}{4}} \quad 1.23$$

La partie corrélation $\varepsilon_c(\rho)$ ne peut être exprimée de manière exacte. L'approximation de ce terme est basée sur l'interpolation de résultats de calculs Monte-Carlo quantique de Ceperley et Alder (1980) [13]. Aujourd'hui, il existe dans la littérature des paramétrisations, numériques ou analytiques de $\varepsilon_c(\rho)$ comme celle de Hedin et Lundqvist (1971) [14] ou Perdew et al [15].

En utilisant la LDA (I.22) pour une molécule ou un solide on suppose implicitement que l'on peut obtenir l'énergie d'échange-corrélation pour un système inhomogène en considérant le gaz d'électrons comme homogène dans des portions infinitésimales de celui-ci. On peut alors appliquer localement à ces régions les résultats du gaz homogène et la sommation de ces contributions individuelles $\rho(r)\varepsilon_{xc}\rho(\vec{r}) d\vec{r}$ donne une valeur approchée de l'échange-corrélation du système inhomogène.

Il va de soi que la validité de LDA suppose des systèmes où la densité électronique ne varie pas trop rapidement. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1977 avec les travaux de Zunger et Freeman [16,17], ainsi que ceux de Moruzzi et al (1978) [18].

Enfin, notons qu'un précurseur de la LDA a été introduit par Slater en 1951 [19] où il proposa la méthode X_α comme une simplification de la méthode Hartree-Fock. Cette simplification aboutit à l'équation suivante :

$$\left(-\frac{\hbar^2}{m_i} \nabla_j^2 + V_{en} + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{x\alpha}^{LDA}(\vec{r}) \right) \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}) \quad 1.24$$

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

$$V_{xc}(\rho) = -\frac{3}{4} \alpha \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad 1.25$$

Dans l'équation (I.26), α désigne un paramètre qui a été initialement pris comme étant égal à 1. Par la suite il a été évalué pour tous les atomes neutres par Schwarz [20]. Il faut aussi noter que Kohn et Sham ont réalisé que l'équation X_α était équivalente à la LDA, si la corrélation était ignorée et si en plus $\alpha=2/3$. La méthode X_α peut donc être considérée

comme un formalisme de fonctionnelle de densité, qui néglige la corrélation et dont l'énergie est donnée par ;

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{8}\alpha \left[\frac{3}{4}\right]^{\frac{1}{3}} \int \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}} d\mathbf{r} \quad 1.26$$

1.5.2 Approximation du gradient généralisé (GGA)

La plus grande source d'erreur de la LDA provient de l'énergie d'échange qui est souvent sous-estimée tandis que l'énergie de corrélation est souvent surestimée même.

Si, en valeur absolue, sa contribution à l'énergie totale est plus petite. Ces deux erreurs ont tendance à s'annuler. Pour améliorer la précision des calculs DFT, nous avons besoin de meilleures approximations pour la fonctionnelle d'échange-corrélation. Certains auteurs ont eu l'idée de définir une fonctionnelle de la densité qu'ils ont associée à ses dérivées propres dans le but de prendre en compte l'inhomogénéité du système. Dans un premier temps, la LDA fut traitée comme le premier terme d'un développement en série de Taylor :

$$E_{xc}^{GEA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GEA}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int C_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{\frac{3}{4}}(\mathbf{r})} d\mathbf{r} + \dots \quad 1.27$$

Cette forme de fonctionnelle est l'approximation du gradient (GEA ou Gradient Expansion Approximation en anglais). Malheureusement, ceci donne de plus mauvais résultats que la LDA. En effet, le trou d'échange-corrélation ne satisfait plus les conditions qui assuraient à la LDA un certain sens physique. Afin de corriger ces problèmes, la fonctionnelle ci-dessus a été modifiée pour la forcer à respecter les principales conditions aux limites. Nous obtenons alors l'approximation du gradient généralisé (GGA ou Generalized Gradient Approximation en anglais) à l'origine du succès de la DFT :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = \int \varepsilon_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + \varepsilon_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad 1.28$$

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

$$E_x^{GGA}(\rho; \nabla\rho) = \varepsilon_x^{LDA} - \int F(s(\mathbf{r})) \rho^{3/4}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad 1.29$$

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

$$s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{3/4}(\mathbf{r})} \quad 1.30$$

En revanche, il existe plusieurs façons d'inclure le gradient de la densité [21, 22]. Dans ce travail, on a systématiquement préféré la formulation de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [23] de la construction est transparente et libre de paramètres.

1.6 Résolution des équations de Kohn-Sham

La résolution des équations de Kohn-Sham (I-20) nécessite le choix d'une base pour les fonctions d'onde que l'on peut prendre comme une combinaison linéaire d'orbitales appelées orbitales de Kohn-Sham écrites sous forme:

$$\psi_j(\vec{r}) = \sum C_{j\alpha} \varphi_\alpha \quad 1.31$$

Où: les $\varphi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et les $C_{j\alpha}$ sont les fonctions de l'expansion.

Puisque l'énergie totale est variationnelle dans la DFT, la solution auto-cohérente des équations de KS revient à déterminer les $C_{j\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de KS pour les points de symétrie dans la première zone de Brillouin permet de simplifier les calculs. Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itération auto-cohérent illustré par l'organigramme de la figure (I.2). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire:

$$(\mathbf{H} - \epsilon_j \mathbf{S}) \mathbf{C}_j = \mathbf{0} \quad 1.32$$

Avec : \mathbf{H} représente la matrice Hamiltonienne et \mathbf{S} la matrice de recouvrement.

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

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

$$\rho_{in}^{j+1} = (1 + \alpha) \rho_{in}^j + \alpha \rho_{out}^j \quad 1.33$$

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

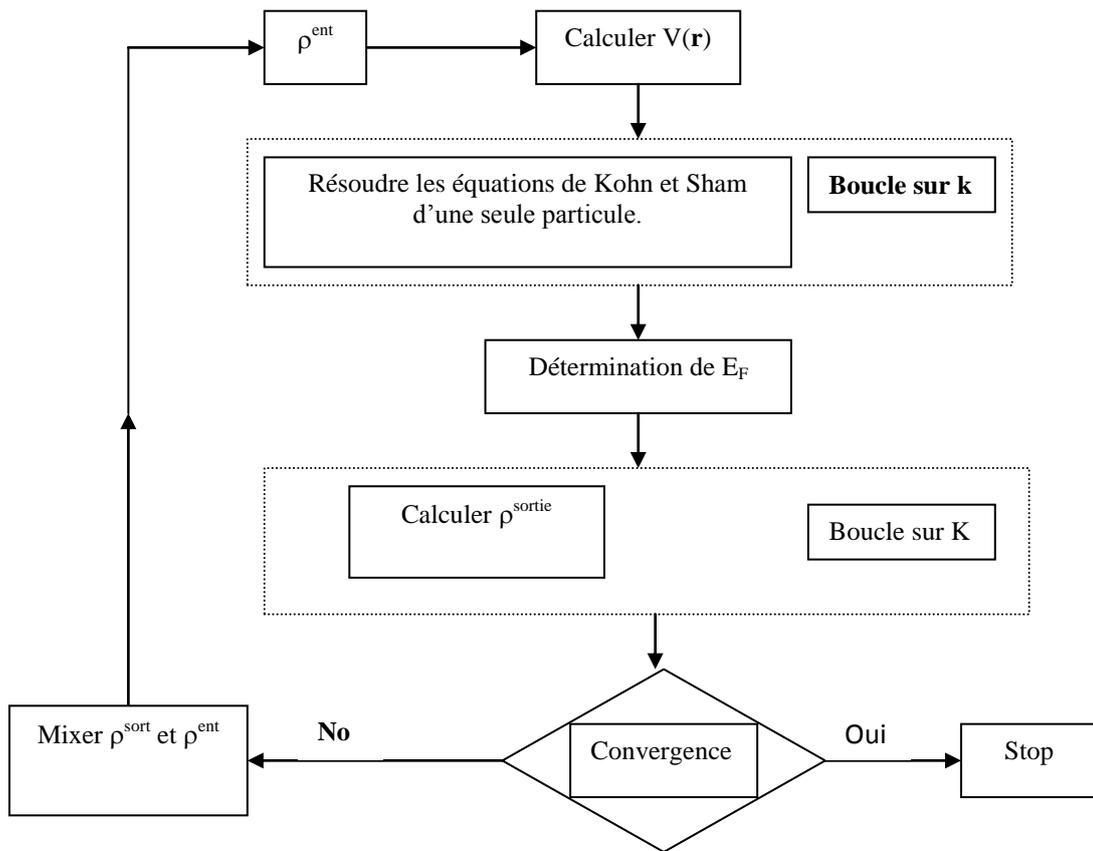


Figure 1.2:Le schéma du calcul self consistant de la fonctionnelle de densité.

2 Introduction à la méthode FP-LMTO

2.1 Introduction

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 la densité pour un système de matière condensée. Cette approche est caractérisée par deux points :

- L'utilisation des fonctions de base d'atome centré qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.
- 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 la 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 [24] 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 transformée de Fourier pour le calcul dans les régions interstitielles.

De façon générale, ces critères sont utilisés afin d'améliorer et développer la méthode (LMTO) ; nous allons décrire ces développements et montrer la différence avec d'autres méthodes telle que la méthode (FP-LAPW).

2.2 Instruction de base

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

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad 2.1$$

$$V_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(r) \quad 2.2$$

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

$$(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda}) \psi_{k\lambda} = 0 \quad 2.3 \quad \psi_{k\lambda}(r) = \sum_{Lk\tau} A_{Lk\tau}^{k\lambda} \chi_{Lk\tau}^k(r) \quad 2.4$$

et le problème de la valeur propre est

$$\sum_{Lk\tau} \langle \chi_{Lk\tau}^k | -\nabla^2 + V | \chi_{Lk\tau}^k \rangle - E_{k\lambda} \langle \chi_{Lk\tau}^k | \chi_{Lk\tau}^k \rangle A_{Lk\tau}^{k\lambda} = 0 \quad 2.5$$

2.3 Fonctions de base

L'espace est divisé en sphères muffin-tin non chevauchées (où légèrement chevauchées) S_R entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle Ω_{int} . A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en termes de solutions numériques de l'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel multipliées par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie ε_v . 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 : $(-\nabla^2 - \mathcal{E})f(r, \mathcal{E}) = 0$ avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne $\varepsilon_v = k_v^2$. 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 variationnelle. Quelques différentes techniques ont été

développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode LMTO. Elles incluent les transformée 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-response 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 :

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \quad r_\tau < S_\tau \quad 2.6$$

et

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \quad r_\tau > S_\tau \quad 2.7$$

Où $\Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau)$ est construite à partir de la combinaison linéaire ϕ_v et $\dot{\phi}_v$ avec la condition de l'augmentation du lissage de la sphère.

2.3.1 Sphères Muffin-tin

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

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}) = \sum_R e^{ikR} \chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}-R-\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(\mathbf{r}-R-\tau) \quad 2.8$$

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

$$\sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(\mathbf{r}-R-\tau) = - \sum_{L'} J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{L'\tau} S_{L'\tau L\tau}^k(k) \quad 2.9$$

pour que les constantes de la structure $S_{L'\tau L\tau}^k(k)$ se stabilisent et la valeur de $\gamma_{L'\tau} = \frac{1}{S_\tau(2l+1)}$,

alors la relation 2.8 devient :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{L'\tau} S_{L'\tau L\tau}^k(k) \quad 2.10$$

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

$J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \rightarrow \Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_\tau)$, où $\Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_\tau)$ est une combinaison linéaire de ϕ_v et $\dot{\phi}_v$ 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 :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau} - \sum_L \Phi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{L\tau} S_{L\tau L\tau}^k(k) \quad 2.11$$

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

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_\tau) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau} - \sum_L J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{L\tau} S_{L\tau L\tau}^k(k) \quad 2.12$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi_{Lk\tau}^k(r_\tau) = a_{lk\tau}^H \phi_{Lk\tau}^H(r_\tau, E_\nu) + b_{lk\tau}^H \dot{\phi}_{Lk\tau}^H(r_\tau, E_\nu) \quad 2.13$$

$$\Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau) = a_{lk\tau}^J \phi_{Lk\tau}^J(r_\tau, E_\nu) + b_{lk\tau}^J \dot{\phi}_{Lk\tau}^J(r_\tau, E_\nu) \quad 2.14$$

Où

$$a_{lk\tau}^H = +W \left\{ \dot{\phi}_{vlk\tau}^H H_{lk\tau} \right\} \quad 2.15$$

$$b_{lk\tau}^H = -W \left\{ \phi_{vlk\tau}^H H_{lk\tau} \right\} \quad 2.16$$

$$a_{lk\tau}^J = +W \left\{ \dot{\phi}_{vlk\tau}^J J_{lk\tau} \right\} \quad 2.17$$

$$b_{lk\tau}^J = -W \left\{ \phi_{vlk\tau}^J J_{lk\tau} \right\} \quad 2.18$$

avec $W_{f,g} = S^2(f'g - fg')$ et les coefficient $a_{lk\tau}$ et $b_{lk\tau}$ fournissent un lissage similaire avec $\dot{\phi}_{lk\tau}$.

Les propriétés d'orthonormalisation sont :

$$\int_0^{S_\tau} \phi_{vlk\tau}^2(r) r_\tau^2 dr_\tau = W \left\{ \dot{\phi}_{vlk\tau} \phi_{vlk\tau} \right\} = 1 \quad 2.19$$

$$\int_0^{S_\tau} \dot{\phi}_{vlk\tau}(r_\tau) \phi_{vlk\tau}(r_\tau) r_\tau^2 dr_\tau = 0 \quad 2.20$$

2.3.2 Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs

Cette représentation sera employée pour la description des fonctions de base seulement à l'intérieur 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}_{kRL} .

La représentation du pseudo LMTO $\left| \tilde{\chi}_{kRL}^K \right\rangle$ sera définie dans tout l'espace d'après les relations suivantes :

$$\tilde{\chi}_{kRL}^K(\mathbf{r}) = \sum_R e^{iKR} \tilde{H}_{LK\tau}(\mathbf{r}-R) = \sum_G \tilde{\chi}_{lk\tau}(k+G) e^{i(K+G)r} \quad 2.21$$

Cette représentation est identique avec la vraie somme dans la région interstitielle.

La fonction de Hankel considérée est $H_{kl}(r) = H_{lk}(r) i^l Y_{lm}(r)$ d'énergie k^2 qui est singulière à l'origine. La transformée tridimensionnelle de Fourier de cette fonction $H_{kl}(r)$ est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme k^{1-2} pour des grandes valeurs de k . La partie divergente de $H_{lk}(r)$ doit être remplacé 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 [25], la fonction croissante est la fonction de Bessel J_{kL} et la dérivée de son énergie \dot{J}_{kL} ainsi que sa dérivée radiale du premier ordre sont assorties avec la fonction de Hankel à la limite de la sphère. La transformée de Fourier converge à k^{-4} , les dérivées de l'énergie $J_{kL}^{(n)}$ 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 [26]. Par contre S. Savrasov [27] a utilisé une approche différente basée sur la méthode Ewald. La même idée a été mise en application par Methfessel et Mark Schilfgaard [28]. Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour $r < s$, ils ont considéré la solution de l'équation :

$$(-\nabla^2 - k^2) \tilde{H}_{kL}(\mathbf{r}) = a_l \left(\frac{r}{s} \right) e^{-r^2 \eta^2 + k^2 / \eta^2} i^l Y_{lm}(\mathbf{r}) \quad 2.22$$

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 $a_l = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (2\eta^2)^{+3/2} s^{2l+1} / (2l-1)!!$. Le paramètre le plus important est η . Il est choisi de telle sorte qu'à $r > s$ la fonction gaussienne est approximativement égale à zéro et η dépend de l et ainsi que du rayon de la sphère s . La solution $\tilde{K}_{kL}(\mathbf{r})$ 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 quel que soit r . La fonction $\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r})$ peut être calculée suivant l'erreur comme un contour d'intégrale :

$$\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r}) = \frac{(2s)^{l+1}}{\sqrt{\pi}(2l-1)!!} r^l \int_{0+}^{\eta} \xi^{2l} e^{-r^2\xi^2 + k^2/4\xi^2} d\xi. \quad 2.23$$

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

$$\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r}) = \frac{2}{\pi} \frac{s^{l+1}}{(2l-1)!!} \int_0^{\infty} k^2 dk j_l(kr) \frac{k^l e^{(K^2 - k^2)/4\eta^2}}{k^2 - K^2}. \quad 2.24$$

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

$$\tilde{\chi}_{kRI}(k+G) = \frac{4\pi}{\Omega_c} \frac{s^{l+1}}{(2l-1)!!} \frac{|k+G|^l}{|k+G|^2 - K^2} \times e^{(K^2 - |k+G|^2)/4\eta_{RI}^2} Y_L(k+G) e^{-i(k+G)R} \quad 2.25$$

Où Ω_c est le volume de la cellule d'unité. Dans les calculs pratiques, le paramètre η_{RI} peut être choisi à partir du rapport entre la fonction de Hankel à la sphère et la solution, c'est à dire

$\tilde{H}_{kl}(s_R) / \tilde{H}'_{kl}(s_R) = 1 + \delta$. 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.

2.4 Fonctions lisses de Hankel « Smooth Hankel functions »

La fonction enveloppe de la méthode LMTO standard est une fonction de Hankel de paramètre d'énergie est (habituellement) nul ou négative multiplié par une harmonique sphérique. Cette fonction est désignée comme « fonction de Hankel du solide ». La résolution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant, décroît exponentiellement à des grandes distances si le paramètre est négatif multiplié par une harmonique sphérique et a une singularité à l'emplacement où il est centré. L'essentiel de la modification c'est d'enlever la

singularité. La fonction de Hankel est lisse et analytique dans toutes les parties de l'espace. Quand une telle fonction est utilisée pour construire la base, les paramètres peuvent (où doivent) être choisis de sorte que les fonctions deviennent des variantes non lisses en dehors de la sphère atomique centrale. Ceci accélère le calcul pour deux raisons :

- 1- La base peut être plus petite
- 2- L'intégral numérique peut être fait en utilisant une maille plus brute.

2.4.1 Propriétés de base

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel peut être prise de la figure 2.1. Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard correspondante, qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à $\exp(-ikr)$, spécifiée par le paramètre d'énergie négatif $\epsilon = -k^2$.

Pour des petits rayons, la fonction est courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement r^l près de $r=0$. Une fois multiplié par l'harmonique sphérique $Y_L(\hat{r})$, le résultat est analytique dans toutes les parties de l'espace. De même importance est R_{sm} , désigné comme le rayon lisse associé à la fonction. Il s'avère que la fonction standard de Hankel et sa variante lisse sont égales où le gaussien $\exp(-r^2/R_{sm}^2)$ est négligeable, c'est à dire pour $r > 3R_{sm}$, quand R_{sm} est croissant, la déviation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de r et la fonction résultante est fortement lissée. Spécifiquement, les valeurs près de $r=0$ deviennent petites. De façon générale, deux paramètres distincts déterminent la forme de chaque fonction. L'énergie donne une décroissance à des grands rayons, et le rayon lissé détermine comment la fonction est fortement lissée. Pour optimiser la base pour un type d'atome donné, les deux paramètres devraient être ajustés. Comme un ensemble de base, ces fonctions combinent plusieurs avantages des fonctions de Hankel et gaussiennes. Grâce au comportement de la fonction d'onde exponentielle à de grande valeur de r , leurs utilisations montrent que les calculs sont plus stables que ceux qui emploient les fonctions gaussiennes. Près de l'origine, elle a une forme non singulière lissée. Plusieurs quantités importantes peuvent être évaluées analytiquement pour ces fonctions.

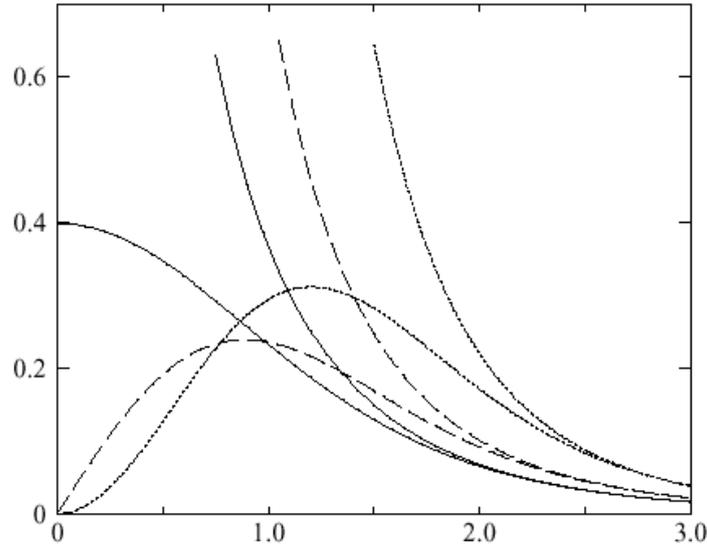


Figure 2.1 : Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l=0$ (lignes continues), $l=1$ (tiret) et $l=2$ (lignes pointillées). L'énergie $\varepsilon=-1$ et le rayon lisse $R_{sm}=1.0$. Pour des grands rayons les fonctions lisses et standards coïncident. Près de l'origine, la fonction lisse se courbe graduellement en se comportant comme r^l tandis que la fonction standard a une singularité proportionnelle à $1/r^{l+1}$.

2.4.2 Formalisme des fonctions de Hankel lissées

Les fonctions de Hankel lissées sont définies de la manière suivante. La fonction de Hankel habituellement pour le moment angulaire nulle est $h_0(r)=e^{-kr}/r$ où \mathbf{k} définit la décroissance à des grands rayons. Comme une fonction de $\mathbf{r}=|\mathbf{r}|$ dans l'espace tridimensionnel, h_0 satisfait l'équation :

$$(\Delta+\varepsilon) h_0(r)=-4\pi\delta(r) \quad 2.26$$

Où $\varepsilon=-k^2$ est l'énergie liée à la fonction, la valeur est toujours prise pour être négative. Ainsi, la valeur $\Delta+\varepsilon$ appliquée à h_0 est partout nulle excepté à $r=0$, où la fonction delta résulte une singularité $1/r$ de h_0 . Exprimée différemment, $h_0(r)$ est la réponse de l'opérateur $\Delta+\varepsilon$ pour un terme de source spécifique, à savoir une fonction delta. Pour changer cette fonction standard de Hankel en fonction de Hankel lissée, la forme de la fonction de delta est infiniment pointue et en dehors prend la forme d'une Gaussienne :

$$(\Delta+\varepsilon)h_0(r)=-4\pi g_0(r) \quad 2.27$$

Une normalisation convenable est donnée par $g_0(r)=C \exp(-r^2/R_{sm}^2)$, la fonction de Hankel lissée s'approche de la fonction standard pour une grande valeur de r . Pour r plus petit et atteint la rangée où $g_0(r)$ est non négligeable, la fonction se courbe plus lissement et se

comporte comme une constante r^l pour $r \rightarrow 0$. Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base de l'état s, p, d etc. Ceux-ci peuvent être obtenus immédiatement en appliquant un opérateur différentiel $Y_L(-\nabla)$, défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique $y(r)=r^l Y_L$ est un polynôme en x, y, et z, par exemple $C(x^2-y^2)$. En substituant les dérivées partielles $-\partial_x$, ∂_y et ∂_z pour x, y et z respectivement, l'opérateur recherché est obtenu d'une manière directe. L'application de cet opérateur à la fonction delta donne un dipôle, quadripôle ainsi de suite, en l'appliquant aussi à $g_0(r)$ donne des courbes en dehors de la forme gaussiennes. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre L sont $H_L(r)=y_L(-\nabla) h_0(r)$ et satisfont l'équation différentielle :

$$(\Delta+\varepsilon)H_L=-4\pi G_L(r)=-4\pi y_L(-\nabla) g_0(r) \quad 2.28$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, par exemple l'intégral du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie cinétique entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité.

2.4.3 Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel

La première raison de l'utilisation des fonctions de base des fonctions lissées de Hankel c'est qu'elles peuvent réduire la taille de l'ensemble de base, conduisant à un gain substantiel dans l'efficacité.

Pour montrer ceci, notez que les fonctions de base du LMTO standard ne sont pas en fait optimales comme une base pour représenter le cristal ou les fonctions d'ondes moléculaire. Le problème principal est qu'elles sont « trop raides » dans la région interstitielle près de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées. Ceci est illustré dans la figure 2.2, les fonctions de Hankel standard résolvent l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant. En approchant un noyau, le potentiel réel du cristal n'est pas constant mais décroît dès que le noyau est attractif. La courbure de la fonction d'onde est égale au potentiel sans l'énergie qui devient négative. La fonction d'onde est courbée en dehors de la sphère MT. En utilisant les fonctions lissées de Hankel, cette forme typique est inhérente à chaque fonction de base. Cet effet peut être apprécié en inspectant la manière dans laquelle les fonctions de base du LMTO standard sont combinées pour décrire la fonction d'onde du cristal. Généralement, l'ensemble de base doit inclure quelques fonctions qui décroissent lentement ainsi que d'autres qui sont considérablement plus localisées. On utilise les fonctions lissées de Hankel comme des fonctions enveloppes qui ont un comportement correct et certaines

fonctions localisées additionnelles peuvent être évitées. Dans la pratique, la quantité du gain dépend du type d'atome. Pour les moments angulaires importants, une base triplée peut être souvent remplacée par un ensemble doublé. Des canaux moins importants tels que les états d dans un atome sp peuvent être décrits par une fonction radiale au lieu de deux. Une réduction globale par un facteur presque de deux est possible. Dans les étapes de l'ordre (N^3), le temps de calcul dans un cas optimal est divisé par huit.

Le deuxième avantage principal de l'utilisation des fonctions lissées de Hankel, au lieu des fonctions enveloppes du LMTO standard est que les éléments de la matrice pour le potentiel interstitiel sont représentés selon l'équation suivante :

$$V_{ij}^{(IR)} = \int_{IR} H_i^*(r) V(r) H_j(r) dr \quad 2.29$$

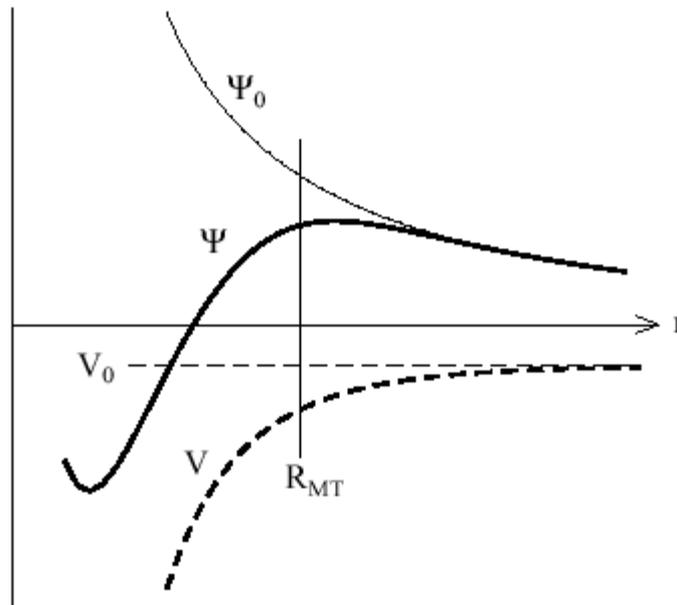


Figure 2.2: la figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant V_0 , la solution de l'équation de Schrödinger radiale Ψ_0 est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque que le vrai potentiel V commence à sentir le potentiel nucléaire attractif, la fonction d'onde correcte Ψ se courbe au-dessus. Ce comportement commence déjà en dehors du rayon muffin-tin et il est construit dans les fonctions lissées de Hankel.

Peuvent être calculés plus efficacement. Comme décrit ci-dessus, les intégrales peuvent être obtenues par l'intégration sur la cellule unité complète en utilisant une maille régulière puis soustrayant les contributions à l'intérieur des sphères. L'inconvénient en

calculant des intégrales tridimensionnelles employant une maille est, que l'effort de calcul peut facilement dominer toutes les autres étapes. Pour maintenir l'effort maniable, la plus grande priorité, c'est de rendre les fonctions à intégrer aussi lisse que possible. Ceci peut être fait en utilisant les fonctions lissées de Hankel comme fonctions enveloppes. Par exemple, considérant le Silicium avec un rayon muffin-tin de 2.2 bohr. Pour la base du LMTO standard, le lissage doit être apparent seulement à l'intérieur de la sphère MT, demandant un rayon lisse pas plus grand que 0.6 à 0.7 bohr. En dehors de la sphère centrale, les fonctions lissées et conventionnelles de Hankel sont alors identiques pour une précision acceptable. L'espace demandé de la maille d'intégration est approximativement 0.35 bohr. Si les fonctions se courbent au-dessus à l'extérieur de la sphère MT, on trouve que les fonctions de base optimales ont un rayon lissé d'environ 1.4 bohr. Pour ces fonctions, la maille d'intégration peut être deux fois plus brute. Par conséquent, le nombre de points de la maille et l'effort de calcul sont divisés par huit. On peut mentionner que dans l'implémentation finale, les éléments de la matrice du potentiel lissé sont actuellement calculés dans l'espace réciproque.

2.5 Intégrales analytiques de deux centres

Dans ce qui a précédé, il a été expliqué comment les fonctions lissées de Hankel aident à évaluer les éléments de la matrice du potentiel interstitiel plus efficacement. Au cours d'un calcul, nous avons besoin également des éléments de la matrice de l'opérateur de l'énergie cinétique et des intégrales du chevauchement. L'avantage principal des fonctions lissées de Hankel, c'est l'évaluation analytique de ces intégrales. En fait, la plupart des intégrales de deux-centres impliquant ces fonctions ainsi que les gaussiennes peuvent être obtenues fondamentalement de la même manière. L'idée utilisée est celle de l'égalité de Parseval :

$$\int \hat{f}(r)^* \hat{f}_2(r) dr = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \hat{f}^*(q) \hat{f}_2(q) dq \quad 2.30$$

Et l'expression explicite pour la transformée de Fourier d'une fonction lissée de Hankel $H_L(r)$ située à certain emplacement R :

$$\hat{H}_L(q) = \frac{-4\pi}{\varepsilon - q} e^{\gamma(\varepsilon - q^2)} y_L(-iq) e^{-iqR} \quad 2.31$$

Où $\gamma = R_{sm}^2/4$ est le quart du carré du rayon lisse. Quand les deux expressions sont multipliées ensemble, le résultat peut être facilement écrit comme la somme des termes de la même forme de base, combinée avec des puissances additionnelles q^2 résultant de la factorisation de

Clebesh-Gordon du $y_L(-iq)^* y_L(-iq)$. Ainsi le facteur de phase est $\exp[iq.(R_1-R_2)]$, le résultat final est que l'intégrale désirée peut être exprimée comme une somme des fonctions lissées de Hankel, évaluée pour le vecteur reliant les deux emplacements. Les puissances supplémentaires de q^2 signifient que les fonctions $\Delta H_L, \Delta^2 H_L, \dots$ sont aussi nécessaires. En outre, l'expression résultante pour les intégrales de deux-centres est également valide pour les fonctions moléculaires et de Bloch-additionnées. La seule différence est que les fonctions de Bloch sont aussi substituées dans l'expression analytique finale. En plus de la considération des intégrales de chevauchement, les intégrales impliquant n'importe quelle puissance de l'opérateur de l'énergie cinétique $-\Delta$ aussi bien que des intégrales de Coulomb peuvent être calculées analytiquement de la même manière.

2.6 Développement autour d'un site

Afin d'accomplir une augmentation, il faut augmenter la fonction lisse de Hankel autour de certain points de la cellule unité. Plus loin du centre la fonction lissée de Hankel est égale à la variante non lissée et le développement de la constante de structure qui peut être employée est bien connu pour les fonctions de Hankel standard. Sur la sphère centrale la fonction est donnée par sa définition. Elle est pour des emplacements près de la sphère centrale, telles que les atomes proche-voisins. Ici la fonction commence à se courber au-dessus où le développement de la fonction standard ne l'explique pas.

Ce problème est résolu comme suit, une fonction gaussienne est définie $G_{KL}(r)$ en appliquant des opérateurs différentielles à la fonction $g_0(r) = C \exp(-r/R_{sm}^2)$:

$$G_{KL}(r) = \Delta^k y_L(-\nabla) g_0(r) \quad 2.31$$

Il faut construire des polynômes bi orthogonaux à ces fonctions, c'est à dire, un ensemble de polynômes $P_{KL}(r)$ avec la propriété suivante :

$$\int G_{KL}(r) P_{KL}(r) dr = \delta_{kk'} \delta_{LL'} \quad 2.32$$

En fait, il s'avère que P_{KL} est juste G_{KL} divisé par $g_0(r)$ multiplié par une constante de normalisation. Pour développer une fonction arbitraire $f(\mathbf{r})$ comme une somme de P_{KL} , chaque coefficient doit être calculé par l'intégral de $f(\mathbf{r})$ avec le gaussien correspondant :

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{KL} A_{KL} P_{KL}(\mathbf{r}) \quad 2.33$$

Où

$$A_{KL} = \int f(\mathbf{r}) G_{KL}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad 2.34$$

Ce développement, une fois tronqué à certaine petite valeur de \mathbf{k} , est considérablement plus précis que les séries de Taylor. Parce que le développement converge lissement vers $f(\mathbf{r})$ dans la rangée où $g_0(r)$ est plus grande que d'autres termes qui sont incluses. Quand $f(\mathbf{r})$ est une fonction lissée de Hankel n'importe où dans l'espace, les intégrales définissant les coefficients d'expansion peuvent être faites analytiquement ceci assure le développement local désiré.

Le développement est utilisé dans différentes étapes, le plus en évidence c'est d'augmenter les fonctions d'enveloppe. Notez que dans cette procédure, il y'a deux paramètres distincts qui influent sur l'exactitude de l'expansion. En choisissant une coupure p_{\max} pour les termes dans l'expansion, la fonction radiale est représentée comme un polynôme d'ordre p_{\max} . La rangée sur laquelle l'expansion est exacte est déterminée en lissant le rayon R_{sm} de la projection gaussienne G_{KL} . Quand le choix de R_{sm} est plus grand, le développement peut être utilisé sur une partie plus grande de l'espace mais ne sera pas globalement précis pour la même valeur de p_{\max} . Choisisant R_{sm} dans le voisinage d'un tiers du rayon muffin-tin donnera habituellement une expansion raisonnable dans la sphère muffin-tin.

2.7 Augmentation dans la méthode

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode. D'une façon générale, la formulation du pseudo-potentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau. Quand une formulation pseudo-potentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lissées soient manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée, les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et caractère oscillateur près de l'atome. Dans la première étape, l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être lissent « fonctions enveloppes » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire [29], les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinées pour rassembler lissement à la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudopotentiel [29] a un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudopotentiel

est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudopotentiel ont une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le moment angulaire autour des différents sites, puis opèrent les différents composants du moment angulaire indépendamment.

2.8 Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie-MT)

Les matrices de chevauchements et l'hamiltonien sont séparés par les contributions suivantes :

$$H_{L'K'\tau Lk\tau}^K = H_{L'K'\tau Lk\tau}^{K,MT} + H_{L'K'\tau Lk\tau}^{K,NMT} + k^2 O_{L'K'\tau Lk\tau}^{K,INT} + V_{L'K'\tau Lk\tau}^{K,INT} \quad 2.35$$

$$O_{L'K'\tau Lk\tau}^K = O_{L'K'\tau Lk\tau}^{K,MT} + O_{L'K'\tau Lk\tau}^{K,INT} \quad 2.36$$

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'intérieur des sphères et des régions interstitielles.

La partie MT des matrices de chevauchements et l'hamiltonien sont définies par les équations suivantes :

$$H_{L'K'\tau Lk\tau}^{K,MT} = \left\langle \chi_{L'K'\tau}^K \left| -\nabla^2 + V^{MT} \right| \chi_{Lk\tau}^K \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad 2.37$$

$$O_{L'K'\tau Lk\tau}^{K,MT} = \left\langle \chi_{L'K'\tau}^k \parallel \chi_{Lk\tau}^K \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad 2.38$$

2.9 La contribution d'échange et de corrélation

Le potentiel d'échange et de corrélation en utilisant la LDA est différent du potentiel coulombien parce qu'il n'est pas linéaire. A cause de ceci il faut supposer que la partie non sphérique de la densité de charge est petite, c'est à dire.

$$\rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) = \rho_{L=0\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) i^L Y_L(\hat{\mathbf{r}}_{\tau}) = \rho_{\tau}^{sph}(\mathbf{r}_{\tau}) + \delta \rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) \quad 2.39$$

Alors

$$V^{xc}[\rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau})] = V^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}] + \left. \frac{dV^{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} \delta \rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 V^{xc}}{d^2 \rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta \rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau})]^2 \quad 2.40$$

Où

$$[\delta \rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau})]^2 = \delta^2 \rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_L \delta^2 \rho_{L\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) i^L Y_L(\hat{\mathbf{r}}_{\tau}) \quad 2.41$$

Avec les contributions des dérivées radiales et la partie sphérique, le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la relation suivante :

$$V_{\tau}^{xc}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(\mathbf{r}_{\tau}) i^L Y_L(\hat{\mathbf{r}}_{\tau}) \quad 2.42$$

En utilisant les notations suivantes pour les différentes dérivées des formules de l'approximation de la densité locale.

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho} ; \quad \eta^{xc} = \frac{d^2 V^{xc}}{d^2 \rho} ; \quad \gamma^{xc} = \frac{d^3 V^{xc}}{d^3 \rho} .$$

2.10 Les fonctions d'onde

La fonction d'onde décrite par l'équation 2.4 est donnée comme une expansion pour la méthode LMTO, cette fonction est représentée en deux régions, à l'intérieur de la sphère et dans la région interstitielle. A l'intérieur de la sphère MT, elle est représentée comme une expansion à un centre.

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_{\tau}) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} \Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_{\tau}) \quad 2.43$$

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

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) \quad 2.44$$

Où $A_{Lk\tau}^{K\lambda}$ sont les coefficients variationnels du problème de la valeur propre de la méthode LMTO et $S_{Lk\tau}^{K\lambda}$ sont leur convolution avec les constantes de la structure, c'est à dire

$$S_{Lk\tau}^{K\lambda} = \sum_{L'\tau'} S_{L'\tau'}^K(k) A_{L'k\tau'}^{K\lambda} \quad 2.45$$

2.11 Calcul de la densité de charge

La densité de charge comprend deux composantes, la densité de charge totale à l'intérieur de la sphère MT et la densité de charge à l'extérieur de la sphère MT.

La première est donnée comme un développement d'harmoniques sphériques.

$$\rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) i^{l''} Y_{L''}(\hat{\mathbf{r}}_{\tau}) \quad 2.46$$

De la même manière pour la seconde. Afin de calculer la densité de charge, il faut calculer les intégrales suivant la zone de Brillouin $T_{L'K'Lk}^{\tau(i)}$, en utilisant les propriétés de transformation des coefficients variationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$\tilde{T}_{L'K'Lk}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A_{L'K'\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \quad 2.47$$

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

$$T_{lm'k'l'k}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m'm_1}^{l'*}(\gamma) \tilde{T}_{l'm_1 k' l'm_2 k}^{\tau(i)} U_{mm_2}^l(\gamma) \quad 2.48$$

2.12 Harmoniques sphériques

L'harmonique sphérique Y est une fonction propre de la partie angulaire de l'équation de Laplace qui est définie comme suit :

$$Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad 2.49$$

Qui est orthonormalisée dans une sphère S

$$\int_S Y_{l'm'}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) d\hat{\mathbf{r}} = \delta_{l'l'} \delta_{m'm} \quad 2.50$$

Et P_l^m sont des polynômes de Legendre augmentés tandis que α_{lm} sont des coefficients de normalisation, l'expansion de deux harmoniques sphériques sont données par :

$$Y_L^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_L(\hat{\mathbf{r}}) = \int_{L'} C_{LL'}^{L''} Y_{L''}(\hat{\mathbf{r}}) \quad 2.51$$

Où

$$C_{LL'}^{L''} = \int_S Y_L(\hat{\mathbf{r}}) Y_{L'}(\hat{\mathbf{r}}) Y_{L''}^*(\hat{\mathbf{r}}) d\hat{\mathbf{r}} \quad 2.52$$

Sont des coefficients de Gaunt. Ils sont égaux à zéro à moins que $m-m'$ et $l'' = |l-l'|$,

$|l-l'|+2, \dots, l+l'$. Les relations suivantes sont valables :

$$C_{l'm'lm}^{l''m''} = C_{l''m''l'm}^{l'm'} = (-1)^{m-m'} C_{lm'l'm'}^{l''m''} \quad 2.53$$

2.13 Augmentation LAPW et LMTO

L'augmentation fonctionne en coupant l'espace dans des sphères muffin-tin centrées sur des divers noyaux et une région interstitielle qui est une région formée entre les sphères. A l'intérieur de chaque sphère atomique, la fonction enveloppe analytique est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger qui devient lisse sur la surface de la sphère. Cette solution peut être facilement calculée parce que le potentiel est à peu près sphérique, permettant une solution de l'équation radiale de Schrödinger pour les différentes composantes du moment angulaire. Avec plus de précision, dans le contexte de définir l'ensemble de base, le potentiel près du noyau est pris comme un potentiel sphérique, mais les termes non sphérique sont inclus plus tard. Les méthodes de tout-électron « all-electron » utilisant l'augmentation sont distinguées par l'ensemble des fonctions enveloppes qu'elles utilisent.

Ce choix est légèrement limité par la tâche. D'une part, il faut calculer toutes les quantités demandées, parmi ces dernières sont les intégrales de chevauchement et les éléments de la matrice du Hamiltonien, et le module au carré de la fonction d'onde de la densité de sortie « output ». D'autre part, l'ensemble de base devrait être plus simple que possible pour permettre l'exécution du calcul dans un temps limité et petit. La méthode des ondes planes augmentées linéaire (LAPW) utilise des ondes planes comme des fonctions enveloppes.

Chaque fonction enveloppe est étendue homogènement sur la cellule d'unité et elle n'est pas associée avec un site spécifique. Un avantage principal de ce choix est la simplicité. L'inconvénient est que, en dépendant sur le système, un grand nombre des fonctions de base seront souvent nécessaire. L'approche des orbitales muffin-tin linéaire (LMTO) est plus compliquée. Les fonctions d'enveloppe sont « des fonctions de Hankel solide » $H_L(\mathbf{r}) = h_L(k\mathbf{r}) Y_L(\hat{\mathbf{r}})$, se composent d'une fonction de Hankel radiale multipliée par une harmonique sphérique de l'angle. Le moment angulaire est bien défini $L = (l, m)$ et il est centré à certain atome spécifique dans le cristal, où il a une singularité. Les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont présentées dans la figure 2.3.

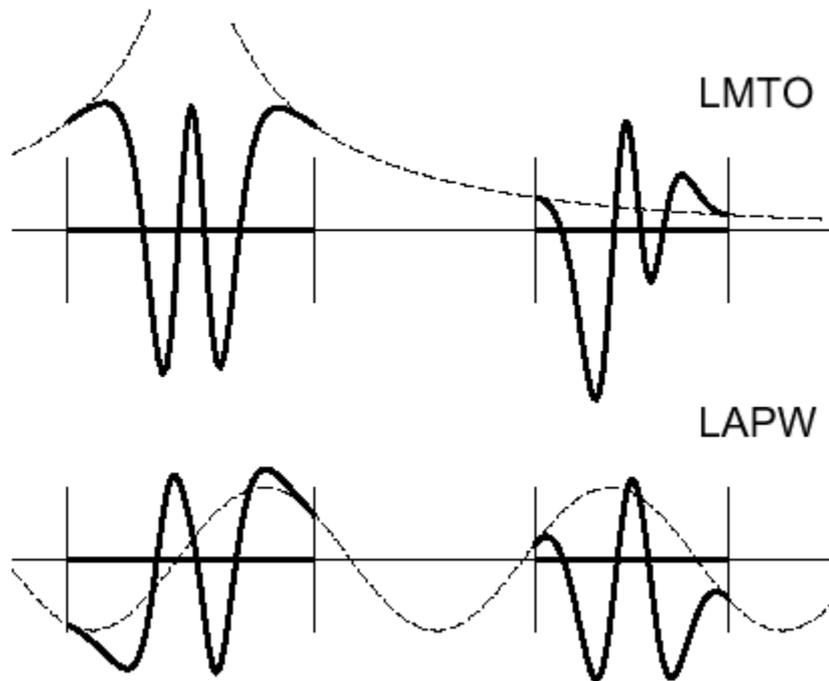


Figure 2.3: une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW. Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse (à tiret). L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans LMTO et une onde plane dans LAPW. A l'intérieur des sphères atomiques (lignes plus épaisses) les fonctions enveloppes sont remplacées par les solutions numériques de l'équation de Schrödinger qui devient lisse à la limite de la sphère.

2.14 Avantages et inconvénients de la méthode LMTO

Les avantages de définir les fonctions de base de la méthode LMTO comme des fonctions de Hankel augmentées ne sont pas évidentes. Cela mène à un formalisme compliqué et un grand effort de programmation. D'où l'avantage de la méthode LMTO.

- les fonctions LMTO sont construites pour être semblable aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est à dire, sphérique à l'intérieur des sphères et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.
- Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapide. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
- Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.

- Les fonctions enveloppes de la méthode LMTO, c'est à dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique
- $\Delta H_L(r) = \epsilon H_L(r)$ où $\epsilon = -k^2$ est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.
- En choisissant l'ensemble de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peut être utilisée. La base peut être conçue en fonction du problème, elle peut être choisie pour chaque atome séparément, parfois les résultats peuvent être interprétés plus simplement dus aux fonctions de base atome-orienté.

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode LAPW sont :

- le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.
- L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudo potentiel approprié.
- Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont valides qui ne peuvent être directement fourni dans une formulation pseudo potentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant un électron du cœur, les énergies du niveau liaison-cœur peuvent être directement calculées comme une différence de l'énergie totale. En tant qu'inconvénient principal, la complexité de l'approche doit être soulignée. En plus du plus grand effort de l'exécution, deux conséquences principales sont comme suit :
- En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqué.
- Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est à dire, la valeur de l'opérateur du gradient $i\nabla$ entre deux fonctions d'onde.

- Dans l'ensemble de base d'onde plane, ceci peut être fait en quelques lignes. Dans l'ensemble de base de la méthode LMTO, cette tâche est un projet important de programmation.

3 Propriétés des matériaux skutterudites à effets thermoélectriques

3.1 Aspects théoriques en thermoélectricité

3.1.1 Introduction

Les effets thermoélectriques (TE) permettent la transformation d'énergie calorique (ou thermique) en énergie électrique, ou l'inverse, et ses applications comportent donc les deux volets : (micro)-refroidissement ou production d'électricité à partir de sources de chaleur perdue. La recherche de nouvelles sources d'énergies non polluantes est devenue un enjeu majeur de nos sociétés modernes après notamment la signature du protocole de Kyoto. C'est pourquoi la génération d'électricité à partir de chaleur perdue aux moyens de modules thermoélectriques apparaît à ce jour comme un réservoir d'énergie «verte ». Outre cet aspect de production d'électricité, les matériaux thermoélectriques, à même de refroidir (voir: effet Peltier), constituent un moyen d'évacuer la chaleur des composants de la microélectronique. Pour les premiers, la faible efficacité des systèmes thermoélectriques en a longtemps limité l'intérêt. Pour les derniers, les méthodes classiques (air/eau), ne correspondent plus aux besoins en raison de la miniaturisation et des densités de puissance à dissiper. Dans les deux cas, de nouveaux concepts ont conduit depuis 1995 à des progrès assez remarquables qui justifient l'apparition très récente du thème dans de nombreuses conférences et les programmes nationaux de divers pays.

La compréhension des phénomènes physiques mis en jeu dans la thermoélectricité et le développement de matériaux à propriétés TE se sont principalement déroulés durant deux périodes d'activité intense. De 1821 à 1851, les trois effets thermoélectriques (Seebeck, Peltier et Thomson) ont été découverts et compris du point de vue macroscopique. Leurs possibilités d'application à la mesure de température, à la réfrigération et à la génération d'électricité ont également été reconnues. Ensuite, de la fin des années 1930 au début des années 1960 s'est déroulée une période de progrès important, durant laquelle s'est développée une compréhension des phénomènes à l'échelle microscopique et ont été découverts et optimisés la plupart des matériaux semi-conducteurs utilisés à l'heure actuelle. Cependant, l'efficacité de ces matériaux était très insuffisante pour concurrencer la réfrigération par cycle de compression-détente ou pour des applications de génération d'électricité rentables économiquement.

Plus récemment, depuis le début des années 1990, un regain d'intérêt pour la thermoélectricité est apparu, dû en particulier à l'émergence de préoccupations environnementales concernant les gaz utilisés en réfrigération et les émissions de gaz à effet de serre, et la volonté de développer des sources d'énergie alternatives.

Les deux principaux axes de recherche suivis concernent, d'une part, le développement de nouveaux matériaux à structures complexes et/ou ouvertes et, d'autre part, le développement de matériaux connus sous de nouvelles formes de basse dimensionnalité (puits quantiques, nanofils, nanograins, couches minces, nanocomposites...). Parmi les nouveaux matériaux, plusieurs possèdent des propriétés thermoélectriques intéressantes pour des applications en génération d'électricité dans la gamme 200-700°C, et devraient permettre d'améliorer les rendements de conversion de chaleur en électricité. L'amélioration des architectures des matériaux dans les modules TE et les potentialités des nanostructures devraient permettre de dépasser les 14 % d'efficacité de conversion atteints en 2004 [30].

3.1.2 Effets thermoélectriques (TE)

Le premier effet thermoélectrique a été découvert par Seebeck en 1822 [31], mais ne fut compris que bien plus tard par Oersted ; une différence de potentiel ΔV apparaît à la jonction de deux matériaux soumis à une différence de température ΔT .

L'utilisation la plus connue de l'effet Seebeck, $S_{ab} = \Delta V / \Delta T$, est la mesure de température à l'aide de thermocouples.

Le coefficient Seebeck S est l'entropie Σ par porteur de charge divisée par la charge q :

$$S = \Sigma / q \quad 3.1$$

Quelques années plus tard, en 1834, Peltier [32] découvrit le second effet thermoélectrique : une différence de température apparaît aux jonctions de deux matériaux de natures différentes soumis à un courant électrique avec libération de chaleur Q à une jonction et absorption de chaleur à l'autre jonction. Le coefficient Peltier Π_{ab} est alors défini par :

$$\Pi_{ab} = Q/I \quad 3.2$$

Le troisième effet thermoélectrique (l'effet Thomson [33]) est mis en évidence lorsque sont présents simultanément un gradient de température et un courant électrique : un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un courant électrique échange de la chaleur avec le milieu extérieur. Réciproquement, un courant électrique est généré par un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un flux de chaleur. Il y a alors génération ou absorption de chaleur dans chaque segment de thermocouple pris individuellement.

Le gradient de flux thermique au sein des matériaux est donné par :

$$dQ/dx = \tau I dT / dx \quad 3.3$$

Avec x coordonnée spatiale, τ coefficient Thomson du matériau.

Thomson (Lord Kelvin) montra que les effets Seebeck et Peltier sont liés :

$$\Pi = S \cdot T = Q/I \quad 3.4$$

3.1.3 Réfrigération ou génération d'électricité par effets TE

Pour la réfrigération ou la génération d'électricité par effet TE, un module est constitué de couples connectés électriquement. Chacun des couples est constitué d'un matériau de type p ($S > 0$) et d'un matériau de type n ($S < 0$), ayant une conduction par trous (h^+) et par électrons (e^-) respectivement. Ces deux matériaux sont joints par un matériau conducteur dont le pouvoir thermoélectrique est supposé nul. Les deux branches (p et n) du couple et tous les autres couples composant le module sont connectés en série électriquement et en parallèle thermiquement.

Le courant électrique est imposé de telle manière que les porteurs de charge se déplacent de la source froide à la source chaude (au sens thermodynamique) dans les deux branches du couple. Ce faisant, ils contribuent à un transfert d'entropie de la source froide à la source chaude, et donc à un flux thermique qui va s'opposer à celui de la conduction thermique.

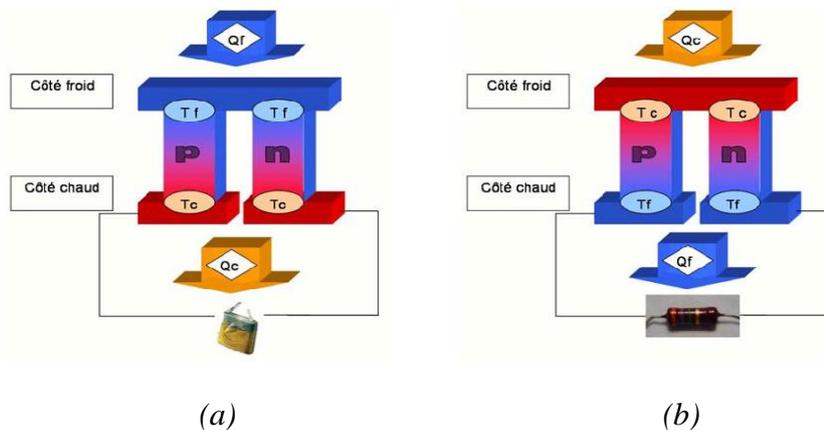


Figure 3.1: Figure schématique d'un thermocouple unique configuré pour la réfrigération (a) ou la génération (b). Le thermocouple est composé de deux branches semi-conductrices n et p. Un module en série et thermiquement en parallèle. Quand un courant électrique traverse le module, de la chaleur est absorbée du côté froid du module et émise du côté chaud (mode réfrigération). Inversement, quand une différence de température est appliquée au module, de la puissance électrique peut être fournie à une charge extérieure (mode génération).

3.1.4 Rendements de conversion

L'optimisation de matériaux pour une utilisation en conversion d'énergie par effet thermoélectrique passe par l'optimisation de leurs propriétés de transport de manière à maximiser le facteur de mérite adimensionnel :

$$ZT = S^2 T \sigma / \lambda \quad 3.5$$

Avec $\sigma = 1/\rho$ conductivité électrique (ρ la résistivité électrique), λ conductivité thermique. Pour une utilisation en réfrigération, l'efficacité d'un système est généralement représentée par le *coefficient de performance (COP)*. Pour un système dont la géométrie est optimisée, il est égal à :

$$COP = (\delta T_f - T_c) / (T_c - T_f)(1 + \delta) \quad 3.6$$

$$\text{Avec } \delta = \sqrt{1 + ZT}$$

À la limite $ZT \rightarrow \infty$, on retrouve la limite de Carnot :

$$COP = T_c / (T_c - T_f) \quad 3.7$$

Pour un système utilisé en génération d'électricité, le rendement de conversion maximal η_{\max} est donné par :

$$\eta_{\max} = (T_c - T_f)(\delta - 1) / (T_f - \delta T_c) \quad 3.8$$

Cette expression du rendement permet d'évaluer l'efficacité maximale qui peut être attendue d'un générateur thermoélectrique (figure 3.1) en fonction de la température de la source chaude (la température froide est la température ambiante 300 K indiquée par une barre verticale).

La double flèche horizontale montre que pour un ZT de 1 et un gradient de 100°C, l'efficacité maximale est de 5 %. On y observe que cette efficacité peut augmenter avec la température chaude (ΔT) pour un même ZT et que, à une température donnée, elle augmente avec ZT . Dans les deux cas, un problème de matériaux se pose pour augmenter ZT et pour que le matériau soit stable à plus haute température.

3.1.5 Facteurs contrôlant ZT

3.1.5.1 Facteur de puissance

Le calcul préliminaire précédent suppose que ZT est constant avec la température, ce qui est évidemment faux lorsque le gradient de température est grand (voir les courbes de $ZT(T)$, figure 3.2).

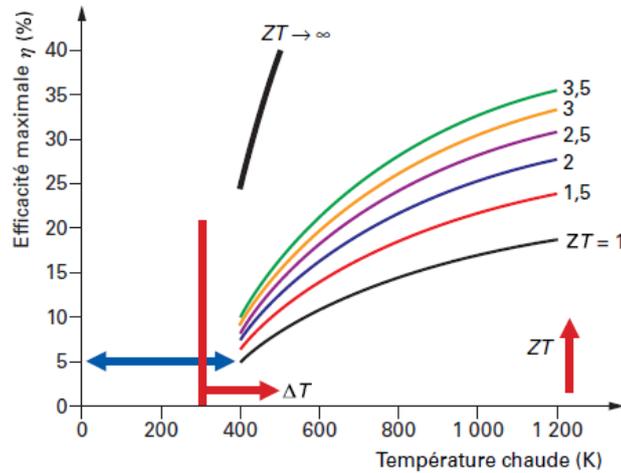


Figure 3.2: Efficacité de conversion maximale théorique en génération d'électricité.

L'expression du facteur de mérite résume à elle seule la difficulté à optimiser les propriétés de transport d'un matériau thermoélectrique. Intuitivement, il paraît difficile pour un matériau de posséder simultanément une bonne conductivité électrique caractéristique d'un métal et une mauvaise conductivité thermique, caractéristique des isolants. Le numérateur du facteur de mérite ZT , $S^2\sigma$ est nommé facteur de puissance. Le facteur de puissance $S^2\sigma$ présentera un maximum pour une concentration de porteurs de charge correspondant à un semi-conducteur à faible gap (la valeur idéale du gap serait de quelques kT [34]). Le résultat est sensiblement le même pour un calcul plus complexe prenant en compte des bandes multiples ou plusieurs types de porteurs [35].

La figure 3.3 présente l'évolution du pouvoir thermoélectrique S , de la conductivité électrique σ et du facteur de puissance $S^2\sigma$ en fonction du logarithme de la concentration de porteurs de charge du système. Les meilleures valeurs du facteur de puissance sont observées dans la gamme de concentration de porteurs de charges 10^{18} cm^{-3} à 10^{21} cm^{-3} .

La recherche de bons matériaux thermoélectriques devrait donc, selon ce modèle, se limiter aux semi-conducteurs.

3.1.5.2 Conductivité thermique

Le second facteur important dans l'expression du facteur de mérite ZT (en sus du facteur de puissance) est la conductivité thermique: un matériau aura des propriétés thermoélectriques optimales lorsqu'il aura une faible conductivité thermique. En effet, de manière intuitive, une bonne conductivité thermique tendrait à s'opposer à l'établissement du gradient thermique.

La conductivité thermique se compose principalement de deux contributions: une contribution électronique et une contribution des phonons (quantum de vibration dans un solide cristallin) :

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_L \quad 3.9$$

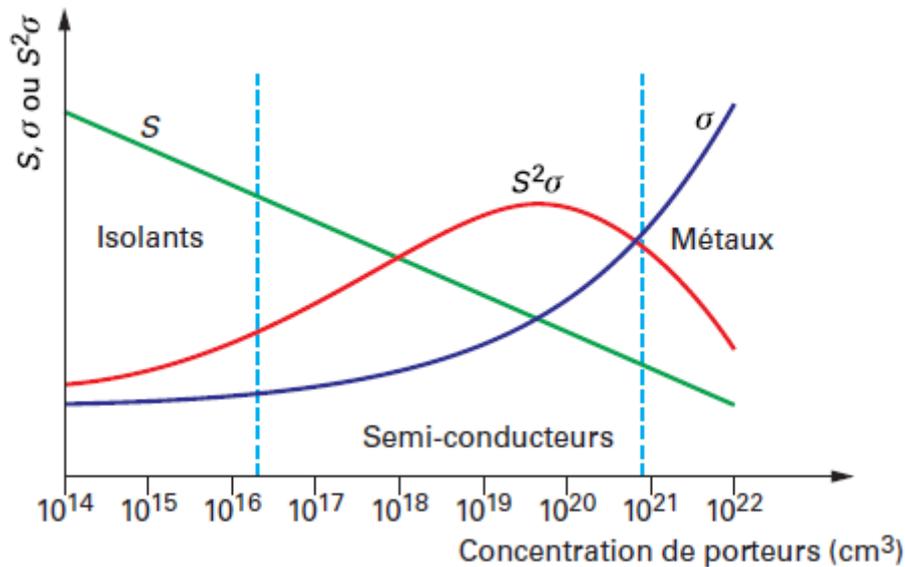


Figure 3.3: Influence de la concentration de porteurs de charges sur le pouvoir thermoélectrique, la conductivité électrique et le facteur de puissance.

Avec λ conductivité thermique totale,

λ_e contribution des porteurs de charges,

λ_L contribution du réseau.

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

$$\lambda_e = L_0 T \sigma \cdot 3.10$$

Avec L_0 facteur de Lorentz.

Dans les métaux, celui-ci est égal au nombre de Lorentz :

$$L_0 = (\pi^3 / 3) / (K/e)^2 = 2.45 \times 10^{-8} \text{V}^2 \cdot \text{K}^{-2} \quad 3.11$$

Cette valeur est généralement admise pour les semi-conducteurs étudiés en thermoélectricité, bien que, dans une étude plus rigoureuse, L_0 devrait dépendre du processus de diffusion des porteurs de charges ainsi que du niveau de Fermi.

En remplaçant λ par ses deux composantes et en appliquant la loi de Wiedemann-Franz, l'expression du facteur de mérite devient :

$$ZT = \frac{S^2 \lambda_e}{L \lambda_e + \lambda_L}$$

Soit

3.12

$$ZT = \frac{S^2 T \sigma}{L T \sigma + \lambda_L}$$

Au vu de cette expression, il est évident que l'optimisation du facteur de mérite passe par la minimisation de la contribution des phonons à la conductivité thermique.

Cependant, cette minimisation ne doit pas se faire aux dépens de la conductivité électrique, puisque l'équation précédente montre clairement que ZT croît avec le facteur λ_e / λ_L et donc avec le facteur σ / λ_L . Cela a conduit à la proposition de Slack de rechercher des matériaux qui conduisent l'électricité comme un cristal et la chaleur comme un verre « Phonon Glass Electron Crystal » (PGEC) [36]. Il est donc nécessaire de trouver des processus de diffusion sélectifs ayant une influence plus marquée sur la propagation des phonons que sur celle des porteurs de charge.

3.1.6 Diffusion des phonons

Les processus physiques responsables d'une diffusion importante des phonons les plus couramment utilisés en thermoélectricité sont nombreux, citons ceux relatifs aux aspects structuraux :

- les matériaux à structure cristalline complexe, ce qui augmente le nombre de modes de phonons optiques, la chaleur étant transmise principalement par les trois modes acoustiques ;
- l'insertion d'atomes lourds dans des cages de la structure cristalline susceptibles de vibrer indépendamment du réseau (« rattling » en littérature anglo-saxonne) et donc de créer de nouveaux modes de phonons (modes optiques très peu dispersifs) ;
- la formation de solutions solides entre différents matériaux de même type, pour lesquelles l'augmentation du désordre induit une diffusion importante des phonons par un phénomène de fluctuations de masse sur un ou plusieurs sites cristallographiques [37]. Ces fluctuations de masse peuvent aussi être dues à la présence de lacunes ;
- la diffusion des phonons par des impuretés ou des défauts ponctuels [38] [39] [40], qui conduit à étudier la formation de matériaux « composites » (mélange d'un bon matériau thermoélectrique et d'un autre matériau neutre d'un point de vue thermoélectrique) ou des techniques de synthèses ou de mise en forme « exotiques » induisant des concentrations de défauts ponctuels importantes ;
- l'importance de la diffusion par les joints de grains, qui conduit à étudier des matériaux nanocristallins également dans le but de réduire le libre parcours moyen des phonons [41].

Notons que ces processus ne sont pas exclusifs et que plusieurs d'entre eux peuvent être créés simultanément dans un même matériau.

3.2 Les skutterudites

3.2.1 Les skutterudites binaires MX_3

3.2.1.1 Structure cristallographique et symétrie des différents sites

Les skutterudites binaires de la forme MX_3 (avec M un métal de transition de la colonne du cobalt ou le nickel, et X un pnictogène P, As, Sb)[42] sont une famille dérivée du minéral CoAs_3 présent à l'état d'impureté dans les gisements de cobalt de la ville norvégienne de Skutterud. Leur structure, définissant un nouveau type, a été établie en 1928 par Oftedal. Elles cristallisent dans le groupe d'espace $\text{Im}\bar{3}$ (groupe n°204)[43]. 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 3.4).

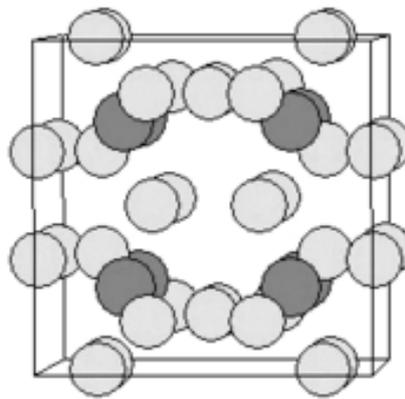


Figure 3.4: Maille cubique centrée de la structure skutterudite. Le métal de transition est représenté en gris sombre et le pnictogène en gris clair.

Connaissant le groupe d'espace, la structure cristallographique est complètement déterminée par la connaissance des trois paramètres y, z (positions des atomes X) et a (paramètre de maille). Elle peut alors être décrite de deux manières complémentaires :

- la figure 3.5(a) montre la structure skutterudite en plaçant un atome M (site 8c) à l'origine de la maille. Dans cette représentation, 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). Les deux derniers cubes sont inoccupés et correspondent au site cristallographique 2a. Cette représentation permet de mettre en évidence les liaisons X-X.

- la figure 3.5(b) montre la structure skutterudite en plaçant le site 2a (inoccupé) à l'origine de la maille. Cette représentation peut être décrite comme un réseau cubique simple de métaux de transitions, chacun étant situé au centre d'un octaèdre déformé de pnictogène. Elle met donc en évidence les liaisons M-X, et on voit alors clairement apparaître une cage volumineuse entre les huit octaèdres MX_6 , centrée en 2a.

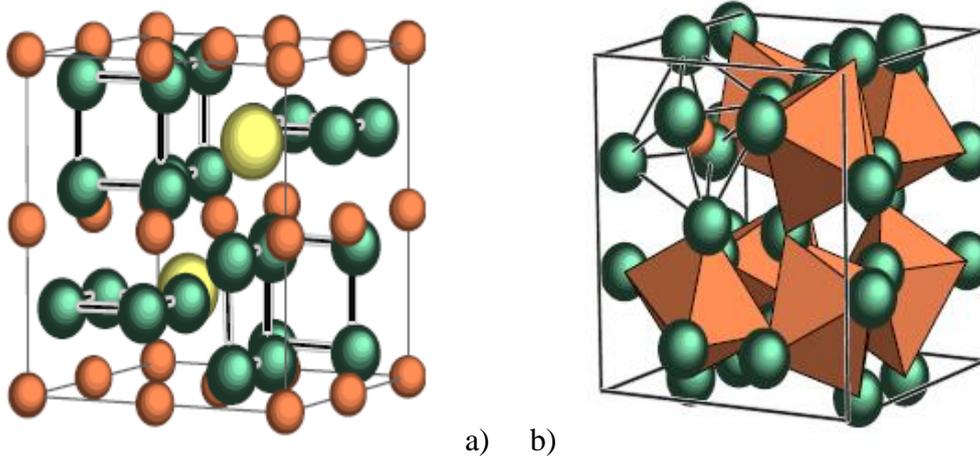


Figure 3.5: Maille de la structure skutterudite. a) les atomes métalliques (sphère orange) forment un sous réseau cubique simple. Les atomes X (sphère verte) sont arrangés en rectangles perpendiculaires entre eux. b) l'origine est prise en position 2a de la structure cristallographique.

Cette seconde représentation permet d'obtenir une « généalogie » de la structure skutterudite qui peut se concevoir comme résultante d'une perte de symétrie de la structure pérovskite ReO_3 (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$, n°221). Celle-ci est constituée d'atomes de rhénium situés au centre d'octaèdres réguliers, deux octaèdres proches voisins partageant un sommet avec un angle $Re-O-Re$ de 180° (figure 3.6). Le passage de la structure cubique lacunaire ReO_3 à la structure cubique lacunaire de CoX_3 se fait en tiltant les octaèdres MX_6 , avec au passage un doublement de la maille élémentaire. De la même manière que la structure pérovskite, la structure skutterudite fait alors apparaître des cages volumineuses correspondant aux sites 2a de la structure cristallographique. Dans la structure pérovskite, les plans X_4 sont carrés, ce qui correspond à $y+z=1/2$ (relation dite d'Ofstedal). La déformation de la structure lors du passage à la skutterudite fait perdre ce caractère : pour les skutterudites vides (site 2a inoccupé), $y+z$ est voisin de 0,49.

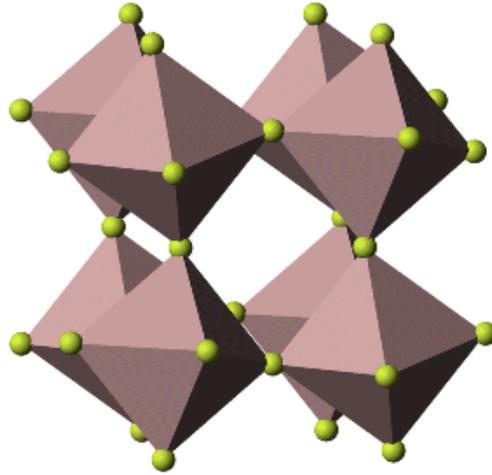


Figure 3.6: Structure pérovskite (la maille élémentaire ne contient qu'un seul octaèdre ReO_6)

Pour que l'octaèdre de pnictogène au centre duquel se trouve le métal de transition soit régulier, les coordonnées du pnictogène y et z doivent vérifier la relation :

$$8y(2z - 1) = 8z - 3 \quad 3.13$$

Ce qui est le cas pour la structure pérovskite (pour cette dernière, $y=z=1/4$). Les déviations à cette relation observées pour les skutterudites correspondent à une distorsion des octaèdres. La figure 3.7 situe quelques skutterudites binaires par rapport à la relation d'Ofedal (anneaux carrés de pnictogènes) et à la condition d'obtention d'octaèdres réguliers. Les coordonnées y et z du site pnictogène dévient par rapport aux deux relations. Le type de déformation observé est le même quel que soit l'élément pnictogène X . Le groupe ponctuel de symétrie de l'octaèdre déformé est 3.

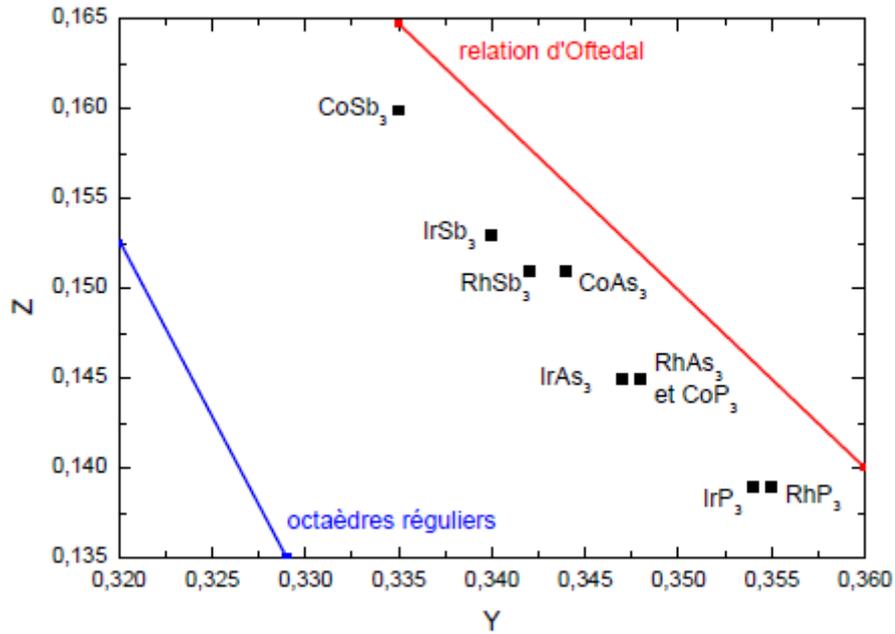


Figure 3.7: Situation des skutterudites binaires par rapport à la relation d'Ofedal et à la symétrie octaédrique. Les paramètres structuraux sont tirés de [42] pour MSb_3 et MAs_3 et de [44] pour MP_3 .

3.2.1.2 Structure de bandes

Les calculs de structure de bande effectués sur les skutterudites binaires montrent que ce sont des semi-conducteurs à faible gap ou dégénérés (figure 3.8, extraite de [46]). Cependant, la difficulté de ces calculs, due au grand nombre d'atomes dans la maille et à la grande sensibilité aux paramètres structuraux choisis, est à l'origine d'une relative dispersion des résultats dans la littérature. Par exemple dans le cas de $CoSb_3$, Singh et Pickett ont calculé un

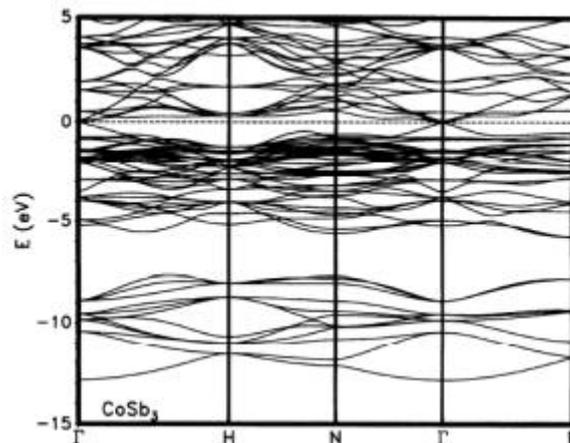


Figure 3.8: Structure de bande de $CoSb_3$ reproduit d'après Singh et coll. [46].

gap direct de 0,05 eV au point Γ [46], ce même gap étant estimé par Sofu et Mahan à 0,22 eV [45]. Wojciechowski et coll. ont pour leur part calculé un gap direct de 0,17 eV au point Γ et un gap indirect de 0,07 eV entre les points Γ et H [47]. Tous ces auteurs s'accordent cependant sur le caractère semi-conducteur de ce composé. Les structures de bande des autres skutterudites binaires, moins étudiées, sont assez similaires à celle de CoSb_3 de laquelle elles diffèrent principalement par la valeur du gap. Les calculs les plus récents de Wojciechowski et coll. ont montré une influence très importante de la stœchiométrie sur la structure électronique de CoSb_3 : 1% de lacunes sur le site M ou 1% de lacunes sur le site X sont suffisants pour créer un pic de densité d'état dans le gap ou à le refermer suivant le cas [47]. Ce résultat explique sans doute que le caractère semi-conducteur et diamagnétique de CoSb_3 n'est pas toujours observé expérimentalement.

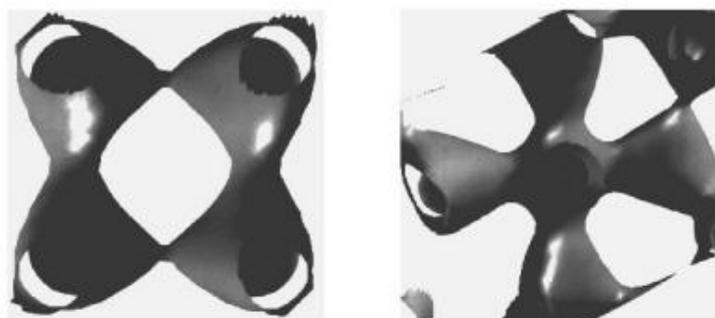


Figure 3.9: Carte de densité électronique de CoSb_3 centrée autour des anneaux d'antimoine (gauche) et des octaèdres CoSb_6 (droite) reproduit d'après Lefebvre-Devos et coll. [48]

Les différents calculs de la structure électronique de CoSb_3 ont montré que la densité d'état (DOS) de part et d'autre du gap résulte d'une hybridation importante des orbitales d du cobalt et des orbitales p de l'antimoine. Alors que les premiers calculs de Singh et Pickett avaient montré que le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence étaient dominés par les liaisons des plans carrés d'antimoine, les calculs de cartes de densité de charge et les mesures de Mössbauer de l'antimoine présentés par Lefebvre-Devos et coll. ont mis en évidence les contributions équivalentes des liaisons Co-Sb dans les octaèdres CoSb_6 et des liaisons Sb-Sb dans les plans carrés Sb_4 (figure 3.8) [48]. Il ne semble donc pas que les propriétés électroniques soient dominées par les anneaux de pnictogènes. La structure doit être décrite en termes d'octaèdres CoSb_6 liés par les sommets, déformés pour former les rectangles d'antimoine.

De plus, les bandes situées au bas de la bande de conduction sont moins dispersives que celles situées au sommet de la bande de valence, ce qui laisse entrevoir des masses effectives

nettement plus élevées pour les électrons (skutterudites de type n) que pour les trous (skutterudites de type p). D'après ces calculs de structure de bande, la famille des skutterudites semble être très prometteuse pour la conversion d'énergie par effet thermoélectrique, d'une part parce que les valeurs estimées des gaps sont proches de $10 k_B T$, qui semble être une valeur idéale, et d'autre part car ils prédisent des masses effectives élevées pour les électrons ce qui pourrait s'avérer bénéfique pour l'obtention de facteurs de puissance $S^2\sigma$ élevés. Notons cependant que cette valeur de $10 k_B T$ est très controversée, notamment dans le cas de la génération d'électricité.

3.2.2 Les skutterudites remplies $R_yM_4X_{12}$ ($y \sim 1$)

Jeitschko et Braun [49] 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 ». Ce remplissage de la cage vide est rendu possible par la substitution concomitante du métal de transition par un élément possédant un électron de moins (fer, ruthénium ou osmium) pour compenser les électrons apportés par l'ion électropositif. Depuis lors, il a été montré que de nombreux autres éléments peuvent être insérés dans la structure : alcalino-terreux [50], [51], thorium [52], uranium [53], sodium ou potassium [54], thallium [55], ... Enfin, il a été montré que l'insertion d'un ion électropositif permet de réduire fortement la contribution du réseau à la conductivité thermique [56].

3.2.2.1 Structure cristallographique et symétrie ponctuelle du site 2a

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, le métal de transition en site 8c et le pnictogène en site 24g (voir figure 3.10).

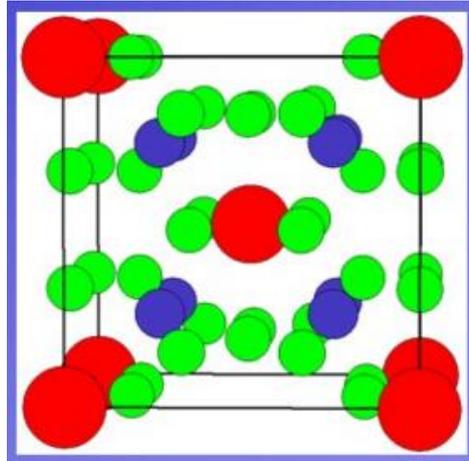


Figure 3.10: Maille de la structure skutterudite remplie. La terre-rare est représentée en rouge, le métal de transition en bleu et le pnictogène en vert.

La formule générale d'une skutterudite remplie est donc $R_2M_8X_{24}$, ou de manière plus commune RM_4X_{12} en considérant la maille unitaire rhomboédrique. Depuis les skutterudites binaires jusqu'aux skutterudites remplies, toutes les améliorations des propriétés de transport thermique ont été obtenues en augmentant le « désordre » de la structure : d'abord par l'insertion d'un ion électropositif faiblement lié à l'origine de « rattling », puis par la substitution sur le site du métal de transition ou du pnictogène conduisant à la formation de skutterudites partiellement remplies et à la diffusion des phonons par le phénomène de variations de masse. Cependant à ce stade, la contribution du réseau à la conductivité thermique des skutterudites représente toujours jusqu'à 50% de la conductivité thermique totale. Il reste donc vraisemblablement des possibilités d'amélioration des propriétés de transport.

3.3 Propriétés élastiques

D'une manière ou d'une autre, une contrainte de compression ou de traction peut déformer le triplet hauteur, largeur, épaisseur d'un corps. S'attaquer directement à l'étude d'un cas qui déforme ces trois paramètres est un peu long et sera abordé plus bas dans la partie traitant de la détermination de l'expression du module de Young de cisaillement.

3.3.1 La déformation normale

Sous des forces axiales et antagonistes est donnée par le rapport entre la variation de longueur du corps sur sa longueur initiale (soit: l'allongement relatif) tel que:

$$\varepsilon = \frac{|\Delta L|}{L} \quad 3.14$$

Cette relation est une forme extrêmement simplifiée de tous les types de déformations qui peuvent exister.

La déformation élastique du matériau sous l'effet de la contrainte croissante. Cette contrainte élastique par unité de déformation définit le "module de Young" (il n'y a pas de composante tangentielle dans ce cas d'étude!):

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad 3.15$$

Cette relation étant valable aussi bien en contraintes de compression qu'en traction. Nous reviendrons sur cette relation dans les paragraphes suivants.

3.3.2 Loi de Hooke

Étant donnés les définitions données précédemment, nous obtenons la relation:

$$\frac{|\Delta L|}{L_0} = \frac{F}{E.S} \quad 3.16$$

Les solides, qui ont des grandes forces de liaisons, ont une haute température de fusion.

Si nous notons:

$$\frac{E.S}{L_0} = k \quad 3.17$$

Nous nous retrouvons avec la loi que nous connaissons:

$$F = K |\Delta L| \quad 3.18$$

Nous définissons le "module de cisaillement" ou "module de rigidité" par le rapport de la composante normale de la force (pression de compression) à la déformation de cisaillement:

$$G = \frac{\sigma_3}{\varepsilon_3} = \frac{F_N/S}{\gamma} \quad 3.19$$

Nous définissons le "module d'élasticité de glissement", appelé également "module de glissement" ou encore "module de Coulomb" par le rapport de la composante tangentielle de la force (pression de contrainte) à la déformation de cisaillement:

$$G = \frac{\tau_3}{\varepsilon_3} = \frac{F_N/S}{\gamma} = \frac{E}{2(1+\eta)} \quad 3.20$$

Où η est le "coefficient de Poisson" dont nous démontrerons l'origine un peu plus bas dans le présent texte.

Nous définissons le "module de compressibilité omnidirectionnel", comme le rapport de la contrainte volumique à la déformation volumique (nous démontrerons plus loin les développements mathématiques qui amènent au dernier terme de la relation):

$$K = \frac{\varepsilon_y}{\sigma} = \frac{F/S}{\Delta V/V_0} = \frac{3(1-2\eta)}{E} \quad 3.21$$

Les forces scalaires de contraintes de traction F_x, F_y, F_z engendrent sur leurs faces respectives des tensions "normales" (perpendiculaires donc!):

$$\sigma_x = \frac{F_x}{S_x} \sigma_y = \frac{F_y}{S_y} \sigma_z = \frac{F_z}{S_z}$$

En admettant que la force F_x agit seule, la déformation unitaire est par définition:

$$\varepsilon'_x = \frac{\sigma_x}{E} \quad 3.22$$

Lorsqu'un parallélépipède est soumis à un effort de traction F_y , il y a intuitivement contraction des dimensions dans la direction observable de façon tout aussi intuitive pour F_z .

Nous avons alors si F_y agit seule:

$$\varepsilon''_x = -\eta \frac{\sigma_y}{E} \quad 3.23$$

Où le signe "-" indique une contraction et où η est un coefficient appelé "coefficient de Poisson".

Si F_x agit seule:

$$\varepsilon'''_x = -\eta \frac{\sigma_x}{E} \quad 3.24$$

En acceptant le principe de superposition des forces, l'effet produit par plusieurs forces agissant simultanément est égal à la somme des effets produits par chacune des forces superposées agissant séparément. Dès lors:

$$\varepsilon_x = \varepsilon'_x + \varepsilon''_x + \varepsilon'''_x \quad 3.25$$

Ceci est admissible, étant donné la linéarité des équations unissant la déformation unitaire et la tension normale. Nous obtenons alors:

$$\varepsilon_x = \frac{1}{E} [\sigma_x - \eta(\sigma_y + \sigma_z)]$$

$$\varepsilon_y = \frac{1}{E} [\sigma_y - \eta(\sigma_x + \sigma_z)]$$

$$\varepsilon_z = \frac{1}{E} [\sigma_z - \eta(\sigma_x + \sigma_y)] \quad 3.26$$

En ayant procédé de manière identique pour les deux autres directions OY et OZ .

À partir des relations précédentes, il est aisé de trouver les équations unissant σ à ε :

$$\sigma_x = \frac{E}{1 + \eta} \left[\varepsilon_x + \frac{\eta}{1 - 2\eta} (\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z) \right]$$

$$\sigma_y = \frac{E}{1 + \eta} \left[\varepsilon_y + \frac{\eta}{1 - 2\eta} (\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z) \right]$$

$$\sigma_z = \frac{E}{1 + \eta} \left[\varepsilon_z + \frac{\eta}{1 - 2\eta} (\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z) \right] \quad 3.27$$

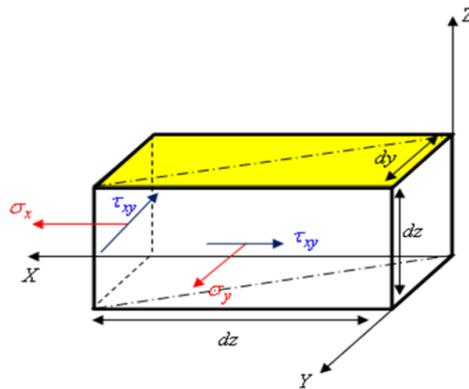


Figure 3.11 : Parallélépipède rectangle de base pour l'étude théorique.

3.3.3 Module de compressibilité

Nous reste encore à voir la provenance mathématique de l'expression d'un autre module tout aussi important que le module en cisaillement: le module de compressibilité κ .

Soient les équations déterminées dans l'étude précédente:

$$\begin{aligned}\varepsilon_x &= \frac{1}{E} [\sigma_x - \eta(\sigma_y + \sigma_z)] \\ \varepsilon_y &= \frac{1}{E} [\sigma_y - \eta(\sigma_x + \sigma_z)] \\ \varepsilon_z &= \frac{1}{E} [\sigma_z - \eta(\sigma_x + \sigma_y)]\end{aligned}\tag{3.28}$$

Si les forces appliquées sur le cube sont égales en intensité, nous avons:

$$\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z = \sigma\tag{3.29}$$

Ce qui nous donne:

$$\begin{aligned}\varepsilon_x &= \frac{1}{E} [\sigma - \eta(\sigma + \sigma)] = \frac{\sigma}{E} (1 - 2\eta) \\ \varepsilon_y &= \frac{1}{E} [\sigma - \eta(\sigma + \sigma)] = \frac{\sigma}{E} (1 - 2\eta) \\ \varepsilon_z &= \frac{1}{E} [\sigma - \eta(\sigma + \sigma)] = \frac{\sigma}{E} (1 - 2\eta)\end{aligned}\tag{3.30}$$

En sommant les termes selon le principe de superposition linéaire des forces:

$$\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z = \frac{3\sigma}{E} (1 - 2\eta)\tag{3.31}$$

3.3.4 Modules d'élasticités de cristaux cubiques

Les modules d'élasticités indépendants, dans le cas où le cristal possède des éléments de symétrie. Nous allons voir qu'il n'y a plus que trois modules d'élasticités indépendants dans le cas d'un cristal cubique.

Ceci revient à dire que la densité d'énergie élastique d'un cristal cubique doit s'écrire

$$U = \frac{1}{2} C_{11}(e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) + \frac{1}{2} C_{44}(e_{yz}^2 + e_{zx}^2 + e_{xy}^2) + C_{12}(e_{yy}e_{zz} + e_{zz}e_{xx} + e_{xx}e_{yy}) \quad 3.32$$

Il reste à vérifier l'exactitude des facteurs numériques de des facteurs numériques de (3.32)

$$\frac{\partial U}{\partial e_{xx}} = X_x = C_{11}e_{xx} + C_{12}(e_{yy} + e_{zz}). \quad 3.33$$

On vérifie que le coefficient de e_{xx} est bien C_{11} , en accord avec 3.34 .En poursuivant la comparaison avec 3.6, nous obtenons

$$C_{11} = C_{13} ; \quad C_{14} = C_{15} = C_{16} = 0 \quad 3.34$$

De plus

$$\frac{\partial U}{\partial e_{xy}} = X_y = C_{44}e_{xy} \quad 3.35$$

Nous en déduisons à partir de 3.32 que l'ensemble des module d'élasticité se déduit donc, pour un cristal cubique à la matrice.

Module de compression et compressibilité :

Considérons la dilatation uniforme $e_{xx} = e_{yy} = e_{zz} = \frac{1}{3}\delta$. Pour déformation, la densité d'énergie 3.32 d'un cristal cubique est

$$U = \frac{1}{6}(C_{11} + 2C_{12})\delta^2. \quad 3.36$$

Nous définissons le module de compression B

$$U = \frac{1}{2}B\delta^2, \quad 3.37$$

Ce qui équivaut à la définition $-V \frac{dP}{dV}$. Pour un cristal cubique,

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad 3.38$$

3.4 Propriétés thermodynamiques

3.4.1 La thermodynamique

est la partie de la physique qui traite des relations permettant de déterminer formellement les échanges (variations) d'énergie sous forme de travail mécanique et de chaleur dans le cadre de l'étude des transformations des 4 états de la matière .

Nous verrons plus loin que tout système peut au point de vue énergétique être décrit par:

- Son volume, sa masse, sa pression, sa température,...

- Son énergie potentielle, son énergie cinétique, son potentiel chimique,...
- Ses propriétés physiques comme la capacité à absorber la chaleur, à irradier, ...

3.4.2 Les capacités calorifiques

La capacité calorifique est la quantité de chaleur qu'il faut fournir pour élever de un degré la température d'une substance.

Bien évidemment, l'accumulation d'énergie par les molécules dépend de plusieurs facteurs dont la température. Une façon commode de suivre cette accumulation d'énergie interne est de mesurer les capacités calorifiques ou encore les chaleurs latentes. On définit deux grandeurs macroscopiques que sont les capacités calorifiques à pression et à volume constant soit respectivement C_P et C_V . Les grandeurs molaires sont surmontées d'une barre horizontale,

$$C_P = \frac{dH}{dT} \quad \text{et} \quad C_V = \frac{dE}{dT}$$

Ou mieux encore :

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad \text{et} \quad C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

La capacité calorifique à pression constante, C_P , est égale à la dérivée partielle de l'enthalpie par rapport à la température à pression constante. De même, La capacité calorifique à volume constant, C_V , est égale à la dérivée partielle de l'énergie interne par rapport à la température à volume constant.

La quantité de chaleur requise pour élever n moles de substances de la température T' à la température T'' à pression constante est donc :

$$Q_P = n \int_{T'}^{T''} \overline{C_P} dT = n \overline{C_P} \Delta T \quad 3.39$$

Si la capacité calorifique molaire à pression constante,

$\overline{C_P}$ est indépendante de T (constant) sur l'intervalle de température considéré. De la même manière,

$$Q_V = n \int_{T'}^{T''} \overline{C_V} dT = n \overline{C_V} \Delta T \quad 3.40$$

Si la capacité calorifique molaire à volume constant, la grandeur $\overline{C_V}$ est indépendante de T (constant) sur l'intervalle de température considéré. On sait aussi que :

$$H = E + PV \quad \text{ou encore} \quad E = H - PV$$

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dE}{dT} + \frac{d(PV)}{dT} \Rightarrow C_P = C_V + \frac{d(PV)}{dT} \quad 3.41$$

Pour les solides et les liquides, la variation du produit PV avec la température est négligeable. Par conséquent, en phase condensée, les capacités calorifiques à volume et à pression constants ont des valeurs voisines :

$$C_P = C_V.$$

Loi de DULONG (1785-1838) et PETIT (1791-1820) la loi énoncée en 1819 :

La capacité calorifique molaire des divers éléments à la température normale est voisine de $25 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$.

3.4.3 Influence de la température sur les capacités calorifiques

Les capacités calorifiques d'un composé varient avec la température : $C_p = f(T)$ et $C_v = f(T)$. Il en est bien entendu de même avec les grandeurs molaires. On sait calculer théoriquement ces valeurs (voir, par exemple un cours de mécanique statistique). Historiquement, les mesures des capacités calorifiques étant aisément accessibles et mesurables par calorimétrie, on les a plutôt mesurées. Ces données apparaissent, par exemple, dans le " Handbook of Chemistry " sous la forme de coefficients applicables à des formules du type.

$$\overline{C_p} = a' + b' T + c' T^2 + d' T^3$$

Ou encore

$$\overline{C_p} = a + bT + cT^{-2}$$

3.4.4 Modèle de Debye de la densité d'états

Dans l'approximation de Debye, la vitesse du son est considérée comme constante pour chaque type de polarisation, la relation de dispersion s'écrit :

$$\omega = vK \quad 3.42$$

Où v est la vitesse du son.

$$D(\omega) = V\omega^2/2\pi v^3. \quad 3.43$$

S'il ya N mailles élémentaires, le nombre total de modes de phonons acoustiques est N . La fréquence de coupure ω_D est définie comme

$$\omega_D^3 = 6\pi^2 v^3 N/V. \quad 3.44$$

A cette fréquence correspond un vecteur d'onde de coupure dans l'espace de K :

$$K_D = \frac{\omega_D}{v} = \left(\frac{6\pi^2 v^3 N}{V}\right)^{1/3}. \quad 3.45$$

Dans le modèle de Debye, les vecteurs d'onde plus grands que K_D ne sont pas autorisés.

Le nombre de modes tels que $K \leq K_D$ correspond au nombre de degrés de liberté d'un réseau monoatomique.

L'énergie thermique est donnée par :

$$U = \int d\omega D(\omega)n(\omega)\hbar\omega = \int_0^{\omega_D} d\omega \left(\frac{V\omega^2}{2\pi v^3}\right) \left(\frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{\tau}} - 1}\right) \quad 3.46$$

Pour chaque type de polarisation, pour abrégé, nous supposons que la vitesse des phonons est indépendante de la polarisation nous multiplions donc (3.46) par 3 pour obtenir :

$$U = \frac{3V\hbar}{2\pi v^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{\tau}} - 1} = \frac{3VK_B^4 T^4}{2\pi^2 v^3 \hbar^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad 3.47$$

Où $x = \frac{\hbar\omega}{\tau} = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$ et

$$x_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} = \frac{\theta}{T} \quad 3.48$$

Ceci définit la température de Debye θ en fonction de ω_D définie par (3.44). Nous pouvons exprimer θ sous la forme :

$$\theta = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} = \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{1/3} \hbar v \quad 3.49$$

D'où l'énergie total du réseau

$$U = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad 3.50$$

Où N est le nombre d'atomes et $x_D = \frac{\theta}{T}$. On trouve très facilement la capacité calorifique en dérivant l'expression médiane de (3.47) par rapport à la température donc :

$$C_v = \frac{3V\hbar^2}{2\pi v^3 k_B T^2} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^4 e^{\frac{\hbar\omega}{\tau}}}{(e^{\frac{\hbar\omega}{\tau}} - 1)^2} \quad 3.51$$

3.4.5 Dilatation thermique

Nous pouvons comprendre l'origine de la dilatation thermique en considérant, pour un oscillateur classique, l'effet des termes anharmoniques de l'énergie potentielle, liée à la distance moyenne entre les atomes d'une paire, à une température T. Prenons, pour l'énergie potentielle des atomes déplacés de x par rapport à leur distance d'équilibre à 0 K, l'expression :

$$U(x) = cx^2 - gx^3 - fx^4 \quad 3.52$$

Avec c, g, f positifs. Le terme en x^3 représente l'asymétrie de la répulsion mutuelle des atomes et les termes x^4 l'affaiblissement de la vibration aux fortes amplitudes. Le minimum pour $x=0$ n'est pas minimum absolu, mais pour de petites oscillations cette expression fournit une représentation adaptée du potentiel interatomique. Calculons de déplacement moyen en utilisant la de Boltzmann, qui pondère les valeurs possibles de x par leur probabilité thermodynamique :

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\beta U(x)}}{\int_{-\infty}^{+\infty} dx e^{-\beta U(x)}}$$

Où $\beta = \frac{1}{K_{BT}}$.

Pour des déplacements tels que les termes anharmoniques de l'énergie restent par rapport à K_{BT}

Nous pouvons développer les intégrales sous formes :

$$\int dx x e^{-\beta U} = \int dx e^{-\beta c x^2} (x + \beta g x^4 + \beta f x^5) = \left(\frac{3\pi^{\frac{1}{2}}}{4}\right) \left(\frac{g}{c^2}\right) \beta^{-1/2} \quad 3.53$$

$$\int dx e^{-\beta U} = \int dx e^{-\beta c x^2} = (\pi/\beta c)^{1/2} \quad 3.54$$

La dilatation thermique est donc $\langle x \rangle = \frac{3g}{4 c^2} k_B T$ 3.55

4 Résultats et discussions

4.1 Introduction

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée dans l'étude des composés skutterudites $\text{CeRu}_4\text{P}_{12}$. La compréhension de la stabilité structurale et électronique nécessite l'utilisation de la méthode pseudo potentiel où la corrélation d'échange a été traitée dans l'approximation du gradient généralisé (GGA).

On a calculé le paramètre de maille, le module de compressibilité B et les constantes élastiques à l'équilibre, ainsi que le module de cisaillement, le module de Young et le coefficient de Poisson pour un cristal polycristallin idéal $\text{CeRu}_4\text{P}_{12}$. En outre, on a étudié la structure de bande dans les points de haute symétrie de la zone de Brillouin et la densité d'état électronique des alliages de type skutterudites remplies $\text{RyM}_4\text{X}_{12}$ ($y \sim 1$).

4.2 Détail de calcul

Nous avons effectué nos calculs en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées FP-LAPW. L'algorithme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT. Pour le calcul du potentiel d'échange et de corrélation, une approximation a été utilisée: l'approximation du gradient généralisé GGA développée par Perdew et al. Dans le cadre de la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (LMTO), l'espace est divisé en deux régions: une région constituée de sphères qui ne se chevauchent pas entourant les sites atomiques (sphères muffin-tin), de rayons R_{MT} ; et une région interstitielle située entre les sphères. Les fonctions d'onde de Kohn et Sham sont développées en termes d'harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères muffin tin pour une valeur maximale de $l_{\text{max}}=10$ et en série de Fourier dans la région interstitielle; dont les fonctions d'ondes sont étendues en ondes planes avec une coupure (cutoff) $R_{\text{MT}} \cdot K_{\text{max}} = 8$ (R_{MT} est le plus petit rayon des sphères muffin tin et K_{max} est la valeur maximale du vecteur d'onde utilisé dans le développement en ondes planes des fonctions propres).

Le code permet de calculer la structure de bandes électronique des solides cristallins, il est conçu pour réaliser la structure de band électronique, densité d'états, la densité de charge électronique et l'énergie totale du cristal. Le processus est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [57], dans la version LDA (approximation de la densité locale), et dans sa version GGA (approximation du gradient généralisé). Pour déterminer le potentiel d'échange de corrélation, nous avons utilisé l'approximation des gradients généralisée GGA paramétrisée par Perdew-Wang [58]. Les fonctions de bases, les densités

électroniques et les potentiels sont développés en harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire, dans les sphères muffin-tin, et en ondes planes dans la région interstitielle.

Dans nos calculs, la première étape consiste à déterminer l'énergie du cut off E_c pour assurer la convergence de l'énergie totale E_{tot} et les paramètres constitutifs de la méthode.

La seconde est d'effectuer l'optimisation structurale de skutterudite étudié en calculant l'énergie totale en fonction du volume V , ensuite on déterminera l'état fondamentale. Le procédé d'itérations est alors répéter jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge.

Les paramètres des réseaux à l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, par l'équation d'état de Murnaghan [59] donnée par :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B}\right)^{1/B'} \quad 4.1$$

La constante du réseau à l'équilibre est donnée par le minimum de la courbe $E_{tot}(v)$, et le module de compressibilité B est déterminé par :

$$B_0 = V \frac{d^2 E_T}{dV^2} \quad 4.2$$

La dérivée du module de compressibilité B' est déterminé par :

$$E(V) = E(V_0) + \frac{B_0}{B'_0 + (B'_0 - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'_0} (V - V_0) \quad 4.3$$

Où $E(V)$ représente l'énergie de l'état fondamental avec un volume de cellule V , et V_0 le volume de la cellule unité à une pression nulle, B et B' sont le module de compressibilité et sa dérivée respectivement.

L'énergie structurale totale a été calculée d'une façon autocohérente, nous avons calculé, automatiquement, l'énergie de cut-off E_{cut} (en Rydberg), le rayon du muffin-tin R_{MT} (en unité atomique) pour chaque position atomique dans la région interstitielle et les fonctions de base (s, p, d) qui sont développées dans un nombre d'ondes plane (PW), ils sont récapitulés dans le tableau (4-1).

CeRu ₄ P ₁₂			
Nombre d'onde plane		71112	
Energie de coupure E _{cut-off} (Ryd)		192.0213	
Le rayon MTS (a.u.)	Ce	Ru	P
	3.704	2.281	2.156

Tableau 4-1: Paramètres utilisés dans nos calculs.

4.3 Propriété structurale des Skutterudites

La skutterudite CeRu₄P₁₂ cristallise dans une structure cubique dans le groupe d'espace Im $\bar{3}$ (n° 204). Les atomes Ce, Ru sont situés à (0,0,0), et (1/4, 1/4, 1/4) et l'atome P est situé à (0, y, z) qui sont des positions de Wyckoff respectivement. La structure de la skutterudite CeRu₄P₁₂ est représentée dans la figure (4.1).

Dans cette partie, on s'intéresse à la détermination structurale, qui est le premier pas important pour la compréhension des matériaux du point de vue microscopique. L'optimisation structurale des skutterudites CeRu₄P₁₂ s'effectue en calculant l'énergie totale dans un intervalle qui varie entre -10% et 10% au voisinage du paramètre expérimental.

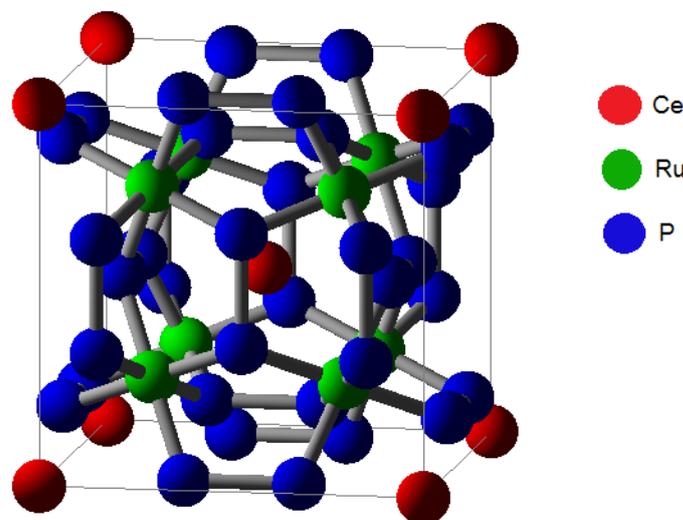


Figure 4.1: La structure cristalline de la skutterudite CeRu₄P₁₂.

La figure (4.2) montre la variation de l'énergie totale de la skutterudite CeRu₄P₁₂ en fonction du volume en utilisant l'équation de Murnaghan d'état (EOS) pour déterminer le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' .

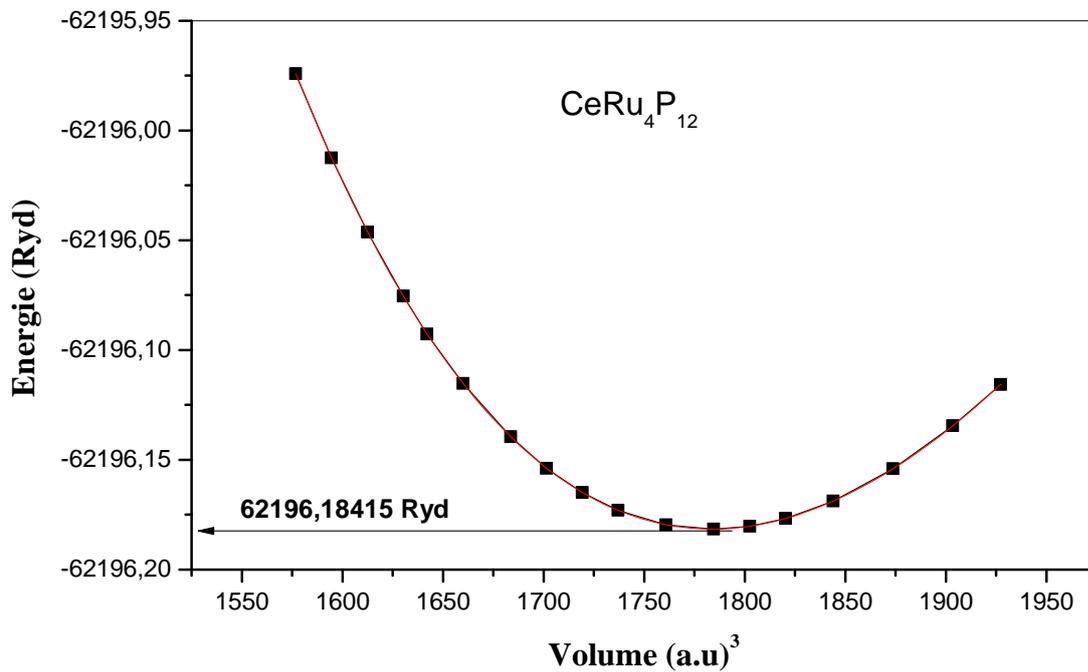


Figure 4.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour CeRu₄P₁₂.

Les paramètres interne y et z qui définissent la position des atomes de pnictogène, sont déterminés en réduisant au minimum toute l'énergie tout en maintenant le volume fixe à la valeur expérimentalement observée. Les valeurs optimisés de y et de z s'avèrent en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques. Le tableau (4-2) montre les résultats structuraux obtenus pour le matériau et qui sont en bon accord avec les données expérimentales.

CeRu ₄ P ₁₂	a_0	γ	Z	B	B'	E ₀
Nos calculs	8.0855	0.358	0.144	192.536	5.18136	-62196.18154
Exp.	8.0376 ^[60]	-	-	-	-	-
	8.0497 ^[61]	-	-	226 ± 16 ^[61]	6 ± 2 ^[61]	-
Autre. Cal	7.93 ^[62]	0.3456 ^[62]	0.145 ^[62]	240.52 ^[62]	5.21 ^[62]	
(CeOs ₄ P ₁₂) ^[63]	8.0626	-	-	-	-	-
(CeFe ₄ P ₁₂) ^[63]	7.792	-	-	-	-	-
(CeOs ₄ Sb ₁₂) ^[64]	9.292	0.341	0.156	123	3.867	-311370.9325
(PrFe ₄ P ₁₂) ^[65]	7.6776	0.3525	0.151	186.7916	3.6965	-236821.45838
(UFe ₄ P ₁₂) ^[66]	7.651	0.3503	0.1491	199.227	3.585	

Tableau 4-2: tableau comparatif des paramètres du réseau a_0 (en Å°), les modules de compressibilité B (en Gpa), B' et les énergies minimales E₀(en Ryd) pour différents composés skutterudites.

Notre calcul du paramètre du réseau de ce composé est raisonnablement en bon accord avec les résultats expérimentaux [60-62].

4.4 Propriétés élastiques

Dans l'étude des forces mécaniques, l'élasticité des solides (c'est-à-dire la réponse du matériau aux forces appliquées) doit être prise en compte. Les forces sont décrites par des tenseurs appelés tenseurs des contraintes qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent. Les réponses en termes de changements relatifs en dimension ou en forme sont appelées déformations et sont également décrites par des tenseurs. Le rapport contrainte/déformation est appelé module élastique. Pour des petites contraintes, ce module est constant et le matériau se comporte de manière élastique, et revient aux conditions initiales une fois les contraintes supprimées. Pour des contraintes importantes, l'échantillon subit une transformation permanente ou plastique. Quand la force agit sur une seule dimension, la contrainte est appelée compression ; lorsque les forces agissent selon toutes les directions, on parle de contrainte hydrostatique (voir figure 4.3). Pour les contraintes de cisaillement, les forces agissent pour déplacer des plans parallèles du solide ; au niveau microscopique, cela cause le glissement des plans des atomes les uns par rapport aux autres. C'est la manière la plus aisée pour un solide de changer de forme, et la force nécessaire (que traduit la dureté) est fortement dépendante de la présence des défauts cristallins.

Le comportement élastique des solides est lié à la rigidité de la liaison atomique. Par exemple, si le type de liaison dans un solide particulier est connu, on peut prédire quelques aspects de

son comportement élastique, comme le module d'élasticité C_{ij} par exemple. Les paramètres C_{ij} déterminent la réponse du cristal aux forces externes et fournissent les informations sur les caractéristiques des liaisons entre plans atomiques adjacentes, sur le caractère anisotrope des liaisons et sur la stabilité de la structure. Chacune de ces constantes élastiques représente une mesure de la dureté pour un type particulier de déformation de la maille unitaire.

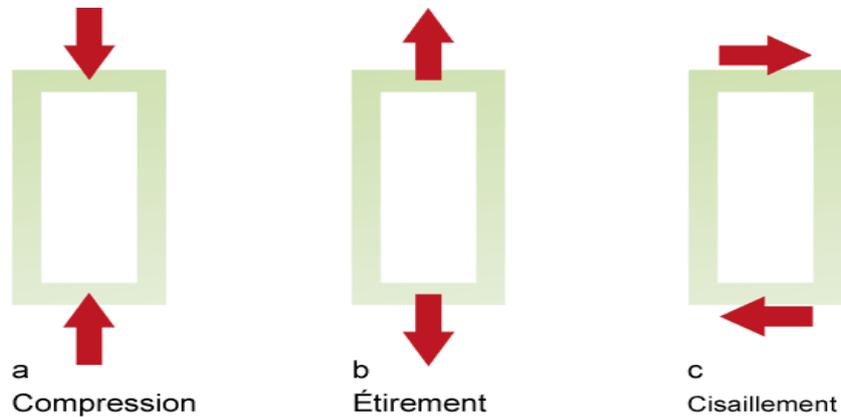


Figure 4.3: Schématisation des trois types de contraintes mécaniques. Les forces agissantes sont représentées par les flèches : (A) compression, (B) étirement et (C) une contrainte de cisaillement.

Les matériaux cubiques possèdent trois constantes élastiques indépendantes, C_{11} , C_{12} , et C_{44} . On a évalué ces coefficients par un calcul de l'énergie totale pour un système perturbé [68]. Ainsi pour les calculer, on a utilisé la méthode de Mehl [69-70].

Pour le calcul des coefficients C_{11} et C_{12} on applique un tenseur de contrainte orthorhombique à volume conservé donné par l'expression suivante :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad 4.4$$

Où δ est la contrainte appliquée.

L'application de cette contrainte influe sur le calcul de l'énergie totale avec $E(0)$ est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte).

Pour le coefficient C_{44} , on utilise un tenseur de contrainte monoclinique à volume conservé donné à l'expression suivante :

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad 4.5$$

Dans ce cas, l'expression de l'énergie totale devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2} C_{44} V_0 \delta^2 + O[\delta^4] \quad 4.6$$

Pour un cristal cubique isotrope, le module de compression s'écrit en fonction de C_{11} et C_{12} .

$$B = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad 4.7$$

En combinant les équations on peut déterminer facilement les deux constantes élastiques C_{11} et C_{12} , alors que la troisième constante élastique C_{44} est déduite directement de l'équation (4.6). A partir de la détermination des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} il est possible de calculer d'autres constantes mécaniques (élastiques). Le tableau (4-3) regroupe certaines d'entre elles.

Constantes	Expression
Paramètre anisotrope	$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}}$
Coefficient de poisson	$\nu = \frac{3B - E}{6B}$
Module de Young	$E = \frac{9BG}{3B + G}$
Module cisaillement	$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5}$

Tableau 4-3: Quelques constantes mécaniques.

On présente sur la figure (4.4) l'évolution de l'énergie totale en fonction de la contrainte appliquée à CeRu₄P₁₂ orthorhombique et monoclinique. Nous notons que l'énergie a une forme linéaire en fonction de la contrainte appliquée. Les valeurs mesurées des constantes élastiques C_{ij} , le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, module d'Young

E, le coefficient de Poisson (ν) et le paramètre d'anisotropie A et le rapport B/G sont résumées dans le tableau (4-4).

P	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	G	E	A	ν	B/G
-15	451,73	70,45	158,46	197,54	188,42	428,90	0,83	0,138	1,044
0	466,94	55,25	280,07	192,48	261,43	539,87	1,36	0,032	0,736
Autre. Cal	384,21 ^[62]	60,34 ^[62]	228,61 ^[62]	-	201,93 ^[62]	473,34 ^[62]	1,41 ^[62]	0,1732 ^[62]	
(CeOs ₄ Sb ₁₂) ^[64]	245	62	63	123	74	186	0,39	0,25	1,65
(PrFe ₄ P ₁₂) ^[65]	437,557	61,4087	156,288	186,791	169,00246	389,53	0,931	0,152	1,10
(UFe ₄ P ₁₂) ^[66]	524,11	36,787	386,83	199,227	329,56	637,83	1,59	-0,003	0,60
+15	486,87	63,49	342,14	204,62	299,65	604,08	1,61	0,007	0,682
+30	500,87	52,14	421,28	201,71	346,94	661,55	1,87	-0,046	0,581
+45	524,22	25,8	481,66	191,94	384,84	692,02	1,93	-0,100	0,498

Tableau 4-4: Constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} (en GPa), module de compressibilité B(en GPa), module de Young E(en GPa), module de cisaillement G (en GPa), coefficient de Poisson et le paramètre anisotrope A pour différents skutterudites en fonction de la pression.

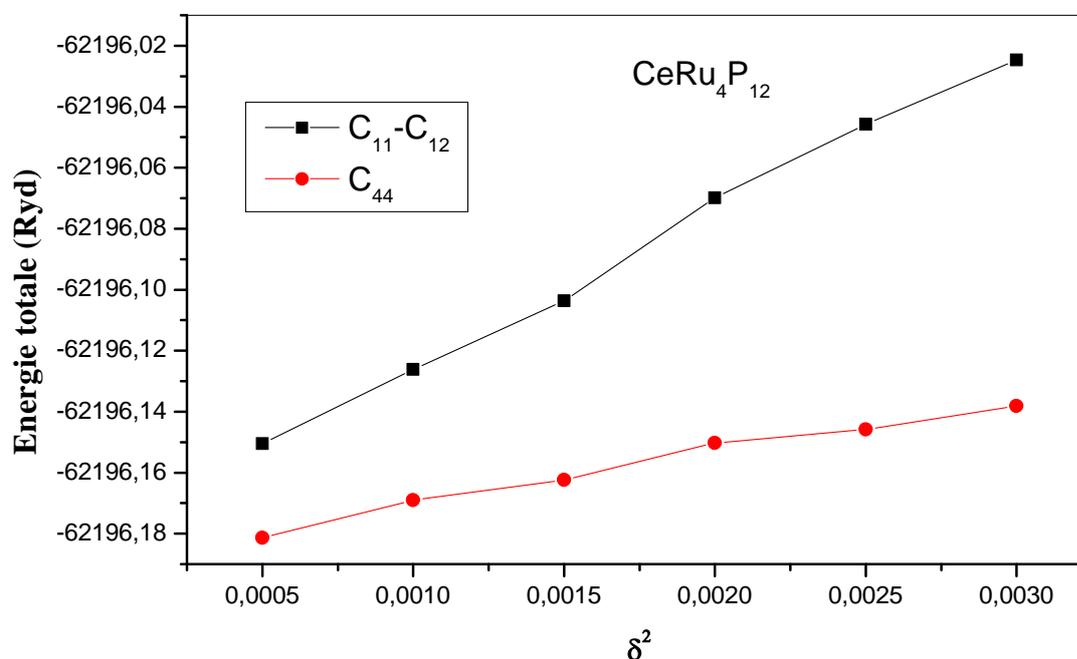


Figure 4.4: Variation de l'énergie totale en fonction de l'orthorhombique monoclinique contrainte appliquée pour CeRu₄P₁₂.

L'exigence de la stabilité mécanique de la structure cubique conduit à des restrictions suivantes sur les constantes élastiques, $C_{11}, C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2 C_{12} > 0$. Nos constantes élastiques obtenues énumérées dans le tableau (4-4) obéir à ces conditions de stabilité, y compris le fait que, C_{12} doit être inférieure à C_{11} . En outre, nos constantes élastiques calculées également respecter les conditions de stabilité cubes, ce qui signifie que, $C_{12} < B < C_{11}$.

A partir du tableau (4.2) et (4.4), nous pouvons voir que la valeur de B (module de compressibilité), calculée à partir des constantes élastiques à presque la même valeur que celle obtenue à partir des points de lissage E_{tot} (V) en utilisant l'équation d'état de Murnaghan (EOS) pour une pression $P=0$ GPa. Cela nous donne une bonne estimation de la précision et de l'exactitude des constantes élastiques de $CeRu_4P_{12}$.

La valeur calculée du paramètre d'anisotropie A, qui figure dans le tableau (4-4) indique que $CeRu_4P_{12}$ montre une forte anisotropie. La valeur typique du coefficient de Poisson pour les matériaux covalents est d'environ 0,1, alors que pour les matériaux ioniques est d'environ 0,25[71]. Dans notre cas, la valeur du coefficient de Poisson est de 0,032, on peut dire que $CeRu_4P_{12}$ est un matériau covalent.

Pugh propose le rapport B/G comme un critère de comportement à l'usinage [72]. Un rapport élevé est associé à la ductilité, tandis qu'une faible valeur indique la fragilité du composé. La valeur critique qui sépare la ductilité de la fragilité est environ 1,75. La valeur calculée de composé $CeRu_4P_{12}$ présente un rapport inférieur à 1,75, ceci explique leur fragilité.

A travers la figure (4.5), on constate que les valeurs des constantes C_{11} et C_{44} croissent presque linéairement avec l'augmentation de la pression hydrostatique, alors que la constante C_{12} ainsi que la valeur du module de rigidité restent presque invariable avec l'augmentation de la pression. Nous notons que la variation de C_{11} est plus remarquable et sensible par rapport à C_{44} qui marque une pente très faible et par conséquent le moins bon sens.

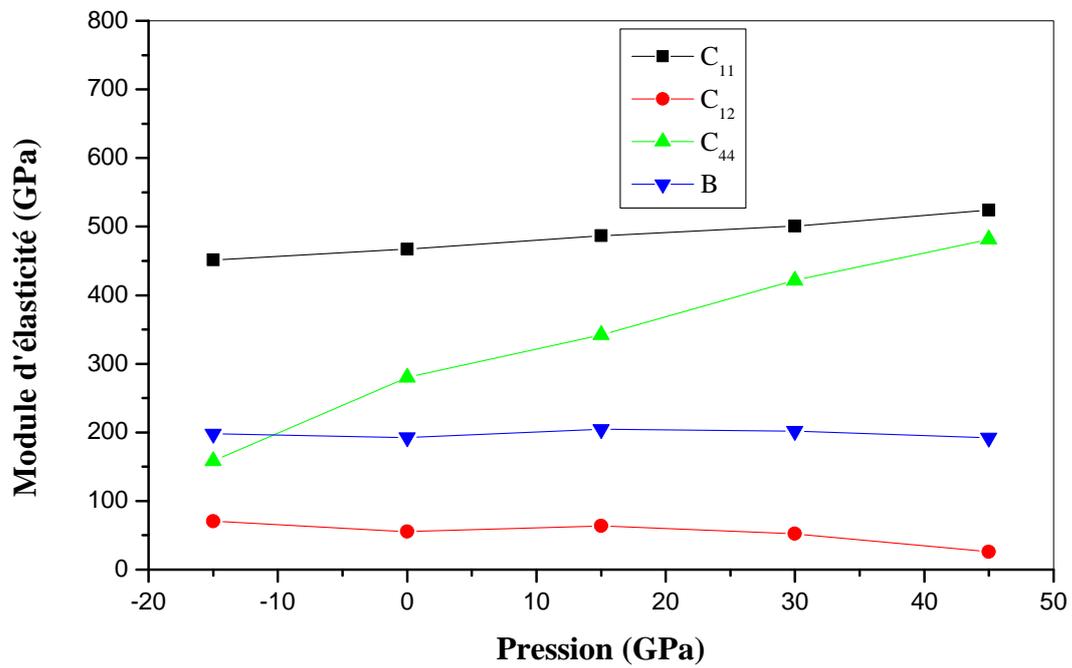
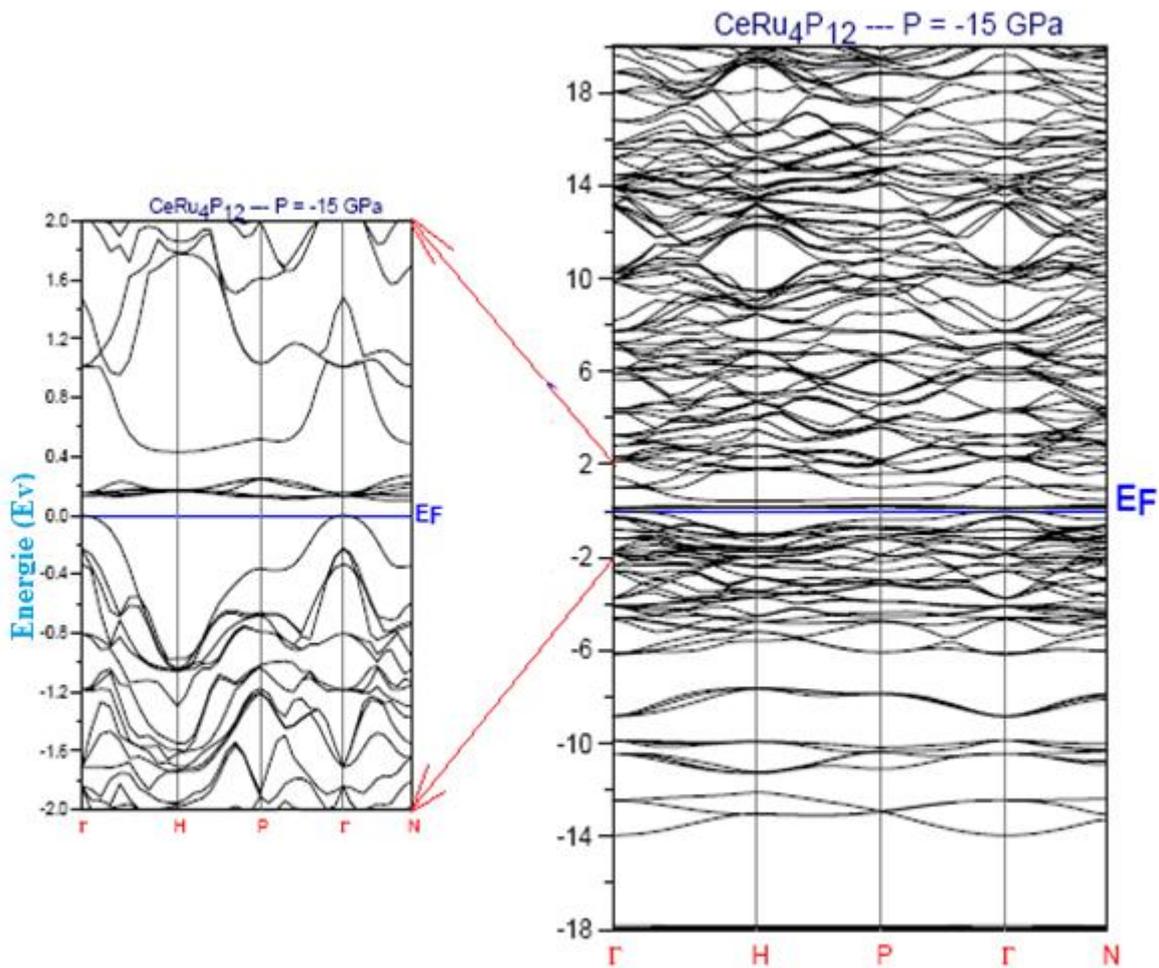


Figure 4.5: Evolution des modules d'élasticités C_{ij} et B en fonction de la pression hydrostatique pour $CeRu_4P_{12}$.

4.5 Les propriétés électroniques

4.5.1 Structure de bandes

Dans le cadre du présent travail, les structures de bandes électroniques des composés $\text{CeRu}_4\text{P}_{12}$ ont été déterminées par un calcul DFT dans les approximations GGA sous l'effet de la pression hydrostatique allant de -15 à +45 GPa avec un pas de 15 Gpa (voir figure (4.6)). Elles sont donc obtenues par résolution de l'équation de Kohn Sham et représentées suivant les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin.



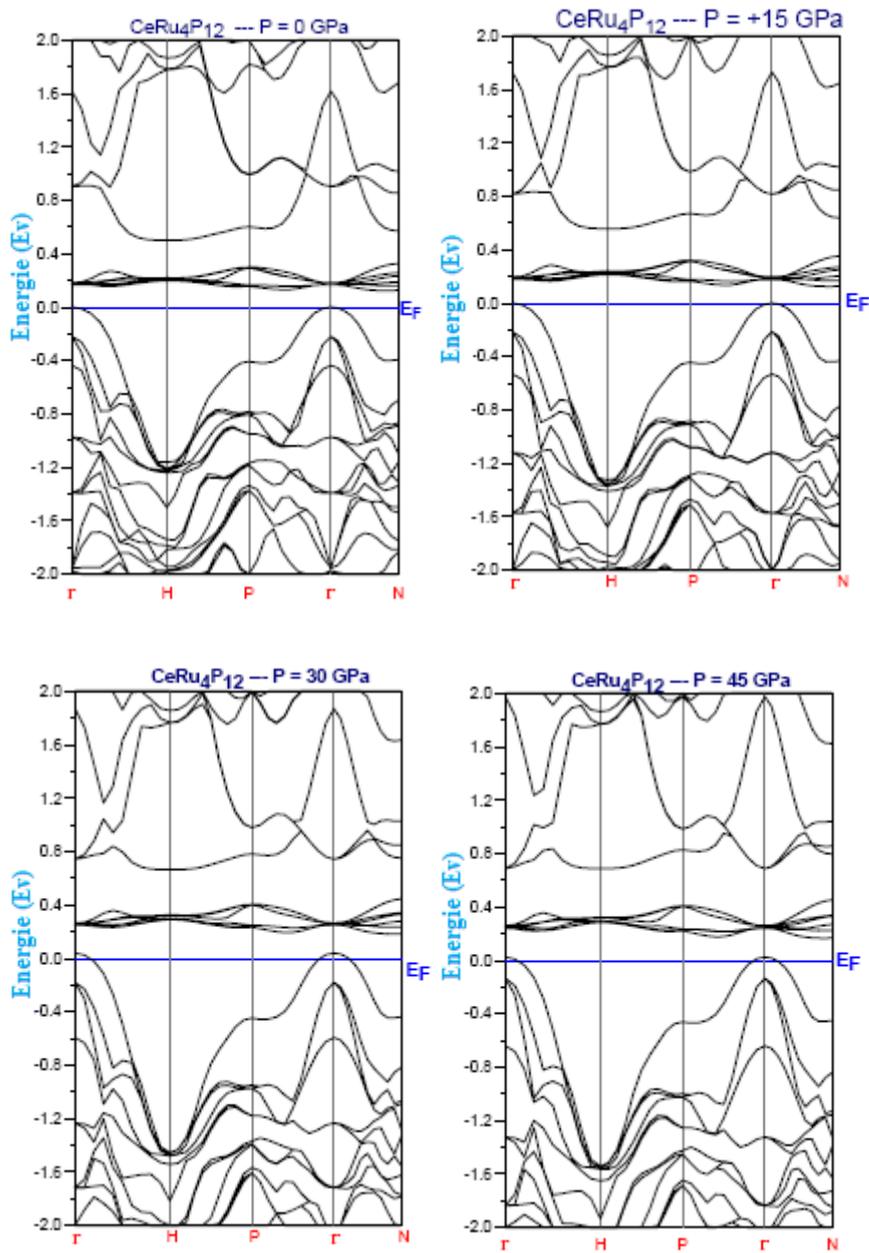


Figure 4.6: Structures de bandes du composé CeRu₄P₁₂ le long des lignes de haute symétrie dans la zone de Brillouin, calculée à une pression allant de - 15 à +45 GPa. La position du niveau de Fermi est représentée par une ligne solide et horizontale.

La topologie des courbes reste inchangée, mais on remarque qu'il y a une augmentation de l'énergie de gap lorsque la pression augmente (voir figure (4.7)). Nous avons résumé dans le tableau (4-5), les valeurs obtenues d' E_g le long de Γ - Γ , Γ -H, Γ -P et Γ -N comparées avec d'autres résultats expérimentaux et théoriques.

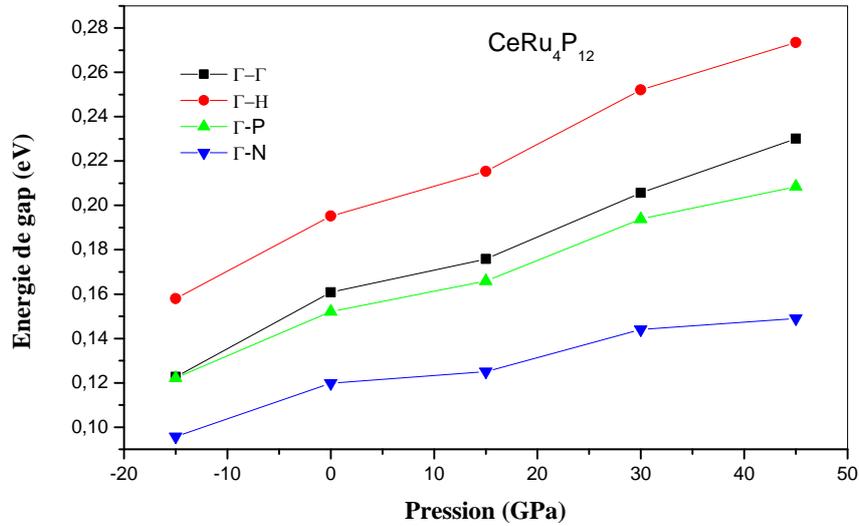


Figure 4.7: Evolution du gap en fonction de la pression pour CeRu₄P₁₂.

Pression (GPa)	Γ - Γ	Γ -H	Γ -P	Γ -N
-15	0.12273	0.15795	0.12214	0.09566
0	0.16075	0.19520	0.15214	0.11985
+15	0.17584	0.21530	0.16595	0.12508
+30	0.20565	0.25216	0.19383	0.14399
+45	0.23012	0.27349	0.20854	0.14905
Autre calc.	-	-	-	0.086 ^[67]
LSDA calc.	0.345 ^[62]	0.378 ^[62]	0.329 ^[62]	0.295 ^[62]

Tableau 4-5: Energie de gap (eV) pour CeRu₄P₁₂ le long les lignes de symétrie en fonction de la pression.

On constate que le CeRu₄P₁₂ possède un gap indirect c'est à dire que le minimum de la bande de conduction est situé en Γ et le maximum de la bande de valence est situé en N. la valeur de cet gap tourne au tour de 0,119 eV pour une pression égale à 0 Gpa comparée à un gap de 0.075 eV estimée à partir des mesures de transport électrique sur des échantillons polycristallins obtenus par Shirotani et al. [60].

4.6 Propriétés thermodynamiques

Pour étudier les propriétés thermiques du composé $\text{CeRu}_4\text{P}_{12}$ sous haute température et haute pression, nous avons appliqué l'approximation quasi-harmonique de Debye. Dans un premier temps, un ensemble de calcul de l'énergie totale en fonction du volume unitaire ($E(V)$), dans l'approximation statique, a été réalisé et équipé du numérique EOS afin de déterminer ses paramètres structuraux à la température ambiante et à la pression zéro, puis tirer les propriétés macroscopiques comme fonction de la pression et de la température des relations thermodynamiques classiques. Les propriétés thermiques sont déterminées dans la gamme de température de 0 à 2000 K, où le modèle de quasi-harmonique reste entièrement valable. Dans la figure (4.8), nous présentons le schéma du volume normalisé température de $\text{CeRu}_4\text{P}_{12}$ à plusieurs pressions.

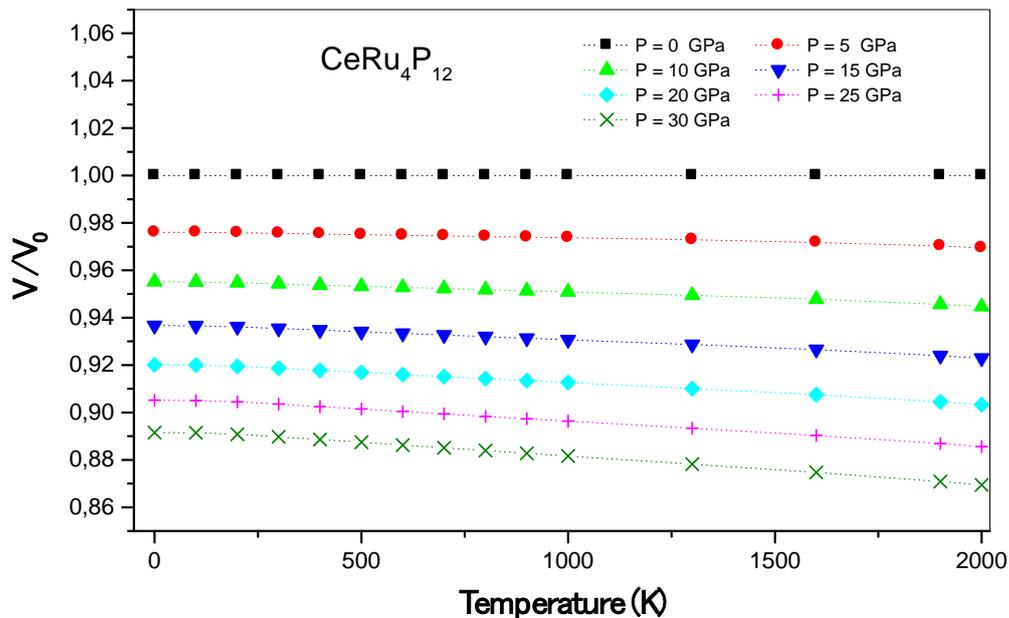


Figure 4.8: Variation du volume normalisé avec la pression et la température pour $\text{CeRu}_4\text{P}_{12}$. V_0 est le volume d'équilibre à $T = 0$ K.

Le volume de la maille primitive augmente avec l'augmentation de la température, mais le taux est plus important pour la gamme de température supérieure à 400 K. De l'autre côté, avec l'augmentation de pression P , le volume relatif V/V_0 diminue à une température donnée. L'effet de l'augmentation de la température sur le paramètre de maille est le même que la diminution de la pression. La figure (4.9) montre la variation de module de compressibilité par rapport à la température, à une pression donnée. On peut remarquer que le module de

compressibilité est à peu près constant de 0 à 300K et décroît linéairement lorsque la température commence à augmenter à partir de la valeur $T > 300\text{K}$. La compressibilité augmente avec la diminution de la température à une pression donnée et diminue avec la diminution de pression, à une température donnée.

Ces résultats sont dus au fait que l'effet d'augmentation de la pression sur le matériau et la diminution de la température en même temps. À 300 K et de pression zéro, $B = 189.92\text{GPa}$.

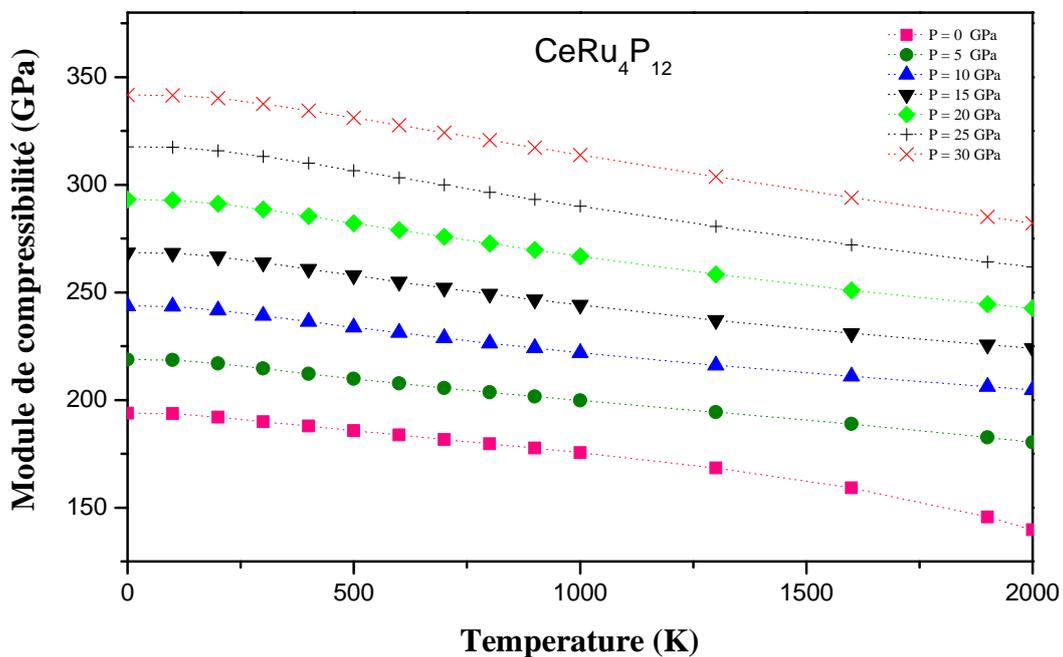


Figure 4.9: Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour $\text{CeRu}_4\text{P}_{12}$

La variation de la capacité calorifique C_V en fonction de la température à des pressions allant de 0 à 30 GPa avec un pas de +5GPa est représentée sur la figure (4.10). Il est à noter sur cette figure que la courbe montre une forte augmentation jusqu'à 1000 K, puis elle augmente lentement à haute température. A haute température C_V tend vers une valeur constante de $424,91\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, qui est la limite Dulong-Petit [73], commun à toutes les matières solides à haute température. Il est clair que, la capacité thermique dépend de la température et de la pression. (C_V est proportionnel à la température [74]).

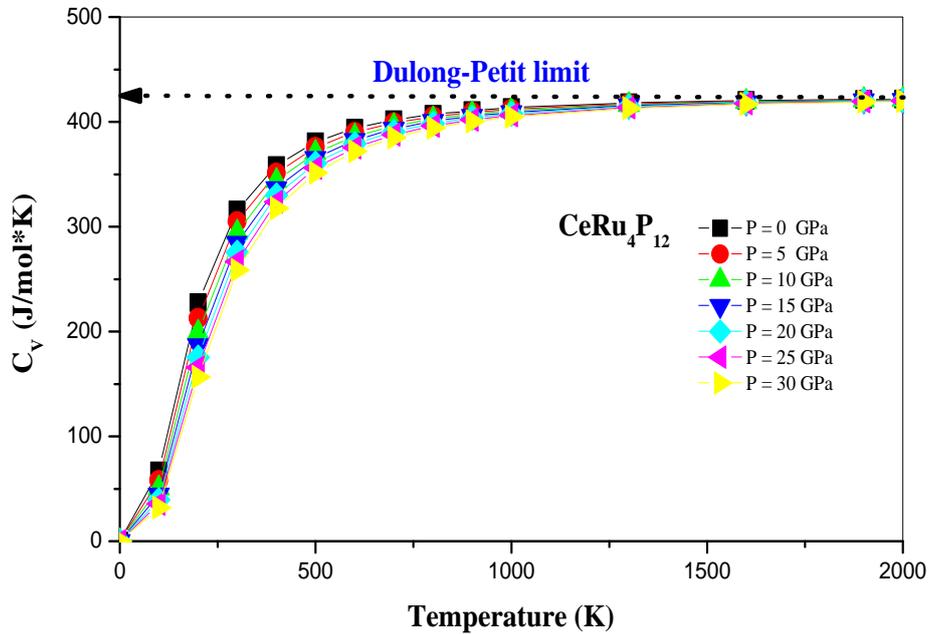


Figure 4.10: Variation de la capacité calorifique en fonction de la température à différentes pressions pour $CeRu_4P_{12}$.

Dans la figure (4.11), on présente l'effet de la température sur le coefficient de dilatation thermique (α). On montre que le coefficient de dilatation thermique (α) augmente avec l'augmentation de la température. À une pression donnée le coefficient thermique α augmente fortement avec l'augmentation de la température jusqu'à 600 K. Au-dessus de cette température, α se rapproche peu à peu à une augmentation linéaire de la température améliorée.

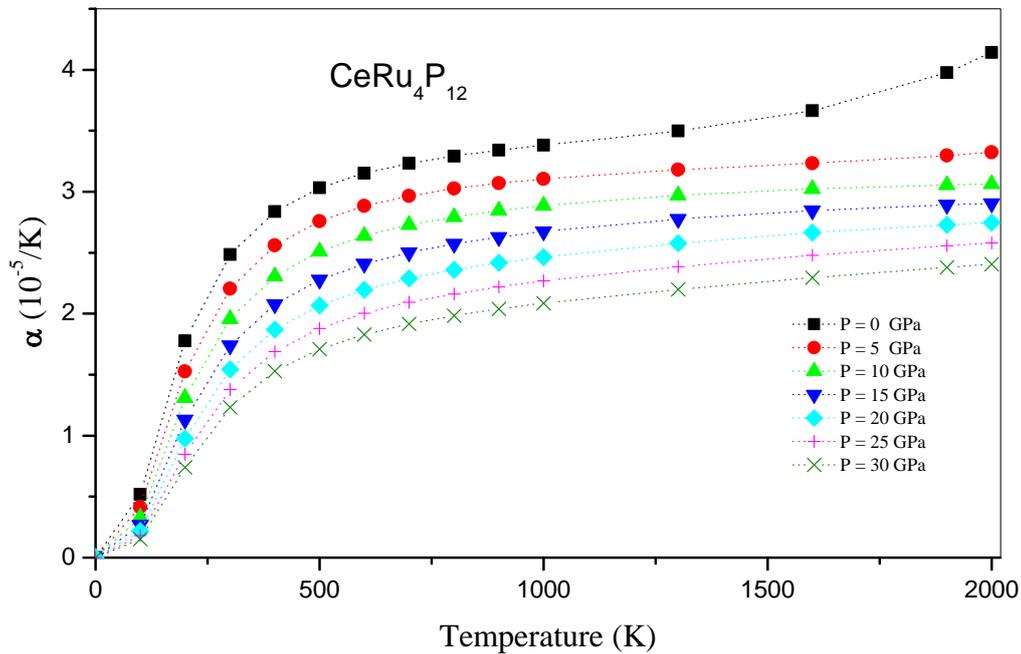


Figure 4.11: Variation du coefficient de la dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pressions pour $\text{CeRu}_4\text{P}_{12}$

A la pression zéro et 600K, le coefficient de dilatation thermique α est de $3.14 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

La température de Debye θ_D est un paramètre important, caractérise les propriétés thermiques des matières solides. C'est la température à laquelle le cristal se comporte classiquement, parce que les vibrations thermiques deviennent plus importantes que les effets quantiques.

La figure (4.12) montre l'évolution de la température de Debye θ_D avec la température à plusieurs pressions fixes. On voit que θ_D est à peu près constant de 0 à 400K et décroît linéairement lorsque la température augmente. Pour une température fixée, la température de Debye augmente avec l'augmentation de la pression.

Notre calcul de θ_D à pression nulle et la température ambiante est égale à 758.36 K. Cela pourrait être une indication que le modèle quasi-harmonique de Debye est une alternative très raisonnable pour tenir compte des effets thermiques sans tâche coûteuse en termes de calcul temps.

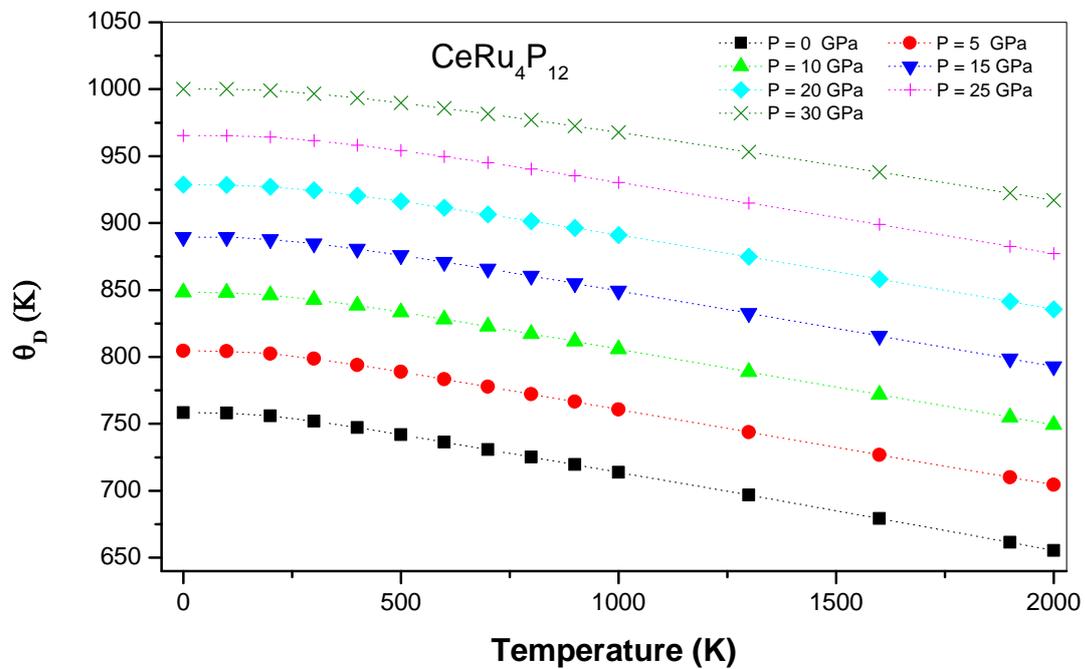


Figure 4.12: Variation de la température Debye en fonction de la température à différente pression pour $\text{CeRu}_4\text{P}_{12}$

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons essayé d'étudier les propriétés structurales, élastiques et mécaniques de certains composés semi-conducteur de type skutterudite Ce_4RuP_{12} à l'équilibre sous l'effet d'une pression hydrostatique et sous l'effet de la température.

Dans toute l'étude, une méthodologie de simulation a été mise en place. Par ailleurs les principales approximations nécessaires pour mener des calculs des précédentes propriétés ont été mises en évidence.

Nous avons utilisé un calcul ab initio basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) combinée avec la méthode du pseudopotentiel (PP). Les équations de Kohn et Sham ont été résolues d'une manière auto-cohérente, en utilisant une base d'ondes planes (PW) implémentée dans le code. Pour le traitement du terme d'échange et de corrélation, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Le skutterudite Ce_4RuP_{12} cristallise dans une structure cubique dans le groupe d'espace Im_3 (groupe n°204). Notre calcul du paramètre du réseau de ce composé est raisonnablement en bon accord avec les résultats expérimentaux avec une très légère surestimation en raison de l'utilisation de la GGA.

La topologie de la structure de bande de Ce_4RuP_{12} présente un gap étroit indirect selon $\Gamma-N$, les énergies de gap obtenues sont aussi sou estimés à cause de la déficience connue de la théorie DFT pour les semi-conducteurs. Nous avons contrôlé la variation de la topologie de la structure bande sous l'effet de la pression hydrostatique allant de 0 à 45 GPa avec un pas de 15 GPa. La topologie des courbes reste inchangée, mais on remarque qu'il ya une augmentation de l'énergie gap lorsque la pression augmente.

Nos constantes élastiques obtenues obéir à ces conditions de stabilité, la valeur calculée de A , indique que Ce_4RuP_{12} est un matériau qui présente un comportement anisotrope.

Grâce au modèle quasi-harmonique de Debye, les dépendances du volume, module de compressibilité, les capacités calorifiques et de la température de Debye sur la température et la pression ont été obtenues avec succès.

Dans notre cas, la valeur du coefficient de Poisson est de 0,032, ce qui suggère que $CeRu_4P_{12}$ est un matériau covalent. L'effet de l'augmentation de la température sur le paramètre de maille est la même que la diminution de la pression. On montre que le coefficient de dilatation thermique (α) augmente avec l'augmentation de la température. On remarque que θ_D décroît linéairement lorsque la température augmente. Pour une température fixée, la température de Debye augmente avec l'augmentation de la pression.

La plupart des résultats de ces paramètres sont nouveaux et servent comme des prédictions surtout pour des pressions non nulles. En outre, de nombreux progrès restent à faire dans l'étude d'autres propriétés, dont les applications pourront confirmer l'avenir de ces matériaux.

Références

- [1] C. FRAYRET, « Thèse de doctorat », Université de Bordeaux I, Bordeaux, France(2004).
- [2] R. Parr & W. Yang, in Density Functional Theory of Atoms and Molecules (Oxford University Press, New York, (1989).
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, 457, (1927).
- [4] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24, 89, (1928).
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev., 136 (3B) : B864_B871, Nov 1964.11, 15, 19.
- [6] W. Kohn and L. J. Sham. Phys. Rev., 140(4A):A1133_A1138, Nov 1965.11, 16, 20.
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864, (1964).
- [8] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev, A1133, 140, (1965).
- [9] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (Plenum, New York), (1985).
- [10] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098, (1988).
- [11] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671, (1992).
- [12] P. A. M. Dirac, Proc. Cam. Phil. Soc. 23, 542, (1927).
- [13] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566, (1980).
- [14] L. Hedin and B. I. Lundqvist, Explicit local exchange- correlation potential, J. Phys. C 4, 2064, (1971).
- [15] J. P. Perdew and Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gaz correlation energy, Phys. Rev. B 45, 13244, (1992).
- [16] A. Zunger and A. J. freeman, Phys. Rev. B 16, 2901, (1977).
- [17] A. Zunger and A. J. freeman, Phys. Rev. B 16, 4716, (1977).
- [18] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. William, Calculated Electronic Properties of Metal, Pergamon, New York (1978).
- [19] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385, (1951).
- [20] C. Fiolhais, F. Nogeria and M. Marque. A premire in Densty Fonctinnele Théorei. Spring, (2003).
- [21] J. P. Perdew, Phys. Rev. Lett. 55, 1665–1668 (1985).
- [22] J. P. Perdew, Physica B 1, 172 (1991).
- [23] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)
- [24] M. Methfessel, Phys. Rev. B 38, 1537 (1988).
- [25] K.H.Weyrich and al.Phys Rev B.38, 2 p(1392-1396)(1988)

- [26] J.M.Wills ,O.Eriksson,M.Alouani et D.L. Price in *electronique structure and physical properties of solids* .edited by H.dreys's'e (springer verlag ,berlin 2000) pp 148,147.
- [27] S. Savrasov and D. Savrasov.Phys. Rev. B 46, 12181 (1992).
- [28] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930).
- [29] O.K.Anderson. Phys Rev B12 .3060 (1975).
- [30] CAILLAT (T.), KISOR (A.) et LARA (L.) et coll.– Progress Status of Skutterudite-Based Segmented Thermoelectric Technology Development.Proceedings : 23rd International Conference on Thermoelectrics Adelaide,Australia, 25-29 juil. 2004.
- [31] SEEBECK (T.J.)– Magnetisch polarisation der metalle und erze durch temperatur differenz. Abh. Akad. Wiss., Berlin, 1820-1821, p. 289-346 (1822).
- [32] PELTIER (J.C.). Annales de Chimie (Paris), 1, p. 371 (1834).
- [33] THOMSON (W.). – On the dynamical theory of heat. Part VI. Thermoelectric Currents. Proceedings of the Royal Society of Edinburgh, p. 91 (1851).
- [34] MAHAN (G.D.), SALES (B.C.) et SHARP (J.). –Thermoelectric materials: new approaches to an old problem. Physics Today, 50, p. 42(1997).
- [35] NOLAS (G.S.), SHARP (J.) et GOLDSMID (H.J.). – Thermoelectrics : Basic principles and new materials developments. Springer series in Materials Science, vol. 45 (2001).
- [36] SLACK (G.A.)–Thermoelectric Handbook.Éd. Rowe DM-Chemical Rubber, Boca Raton FL, p. 407 (1995).
- [37] ABELES (B.). – Lattice thermal conductivity of disordered semiconductor alloys at high temperature.Physical Review, 131, p. 1906 (1963).
- [38] CALLAWAY (J.) et VON BAEYER (H.C.). – Effect of point imperfections on lattice thermal conductivity.Physical Review, 120, 4, p. 1149(1960).
- [39] KLEMENS (P.G.). – Thermal resistance due to point defects at high temperature.Physical Review, 119, 2, p. 507 (1960).
- [40] WORLOCK (J.M.). – Thermal conductivity in sodium chloride containing silver colloids. Physical Review, 147,2, p. 636 (1966).
- [41] NOLAS (G.S.) et GOLDSMID (H.J.). – Amorphous thermoelectrics.Proceedings : 21 st International Conference on Thermoelectrics,Long Beach, California, USA, p. 296, 25-29 août 2002.
- [42] 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.

- [43] I. Z. Oftung, Die Kristallstruktur von skutterudit und speiskobalt chloanthit, *Zeitschrift fuer Kristallographie*, Vol. 66 (1928), pp. 517.
- [44] S. Rundquist and N. O. Ersson, Structure and bonding in skutterudite type phosphides, *Ark. Kemi*, Vol. 30, No. 10 (1968), pp. 103.
- [45] J. O. Sofo and G. D. Mahan, Electronic structure of CoSb₃: a narrow band gap semiconductor, *Physical Review B*, Vol. 58 (1998), pp. 15620.
- [46] D. J. Singh and W. E. Pickett, Skutterudite antimonides: quasilinear bands and unusual transport, *Physical Review B*, Vol. 50 (1994), pp. 11235.
- [47] K. T. Wojciechowski, J. Tobola and J. Leszczynski, Thermoelectric properties and electronic structure of CoSb₃ doped with Se and Te, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 361 (2003), pp. 19.
- [48] I. Lefebvre-Devos, M. Lassalle, X. Wallart et coll., Bonding in skutterudites: combined experimental and theoretical characterization of CoSb₃, *Physical Review B*, Vol. 63 (2001), pp. 125110.
- [49] W. Jeitschko and D. J. Braun, LaFe₄P₁₂ with filled CoAs type structure and isotypic Ln_xMyP_z, *Acta Crystallographica*, Vol. 33 (1977), pp. 3401.
- [50] N. T. Stetson, S. M. Kauzlarich and H. Hope, The synthesis and structure of two filled Skutterudite compounds BaFe₄Sb₁₂ and BaRu₄Sb₁₂, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 91 (1991), pp. 140.
- [51] C. B. H. Evers, L. Boonk and W. Jeitschko, Alkaline earth transition metal antimonides AT₄Sb₁₂ with LaFe₄Sb₁₂ structure, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, Vol. 620 (1994), pp. 1028.
- [52] D. J. Braun and W. Jeitschko, Thorium containing pnictides with the LaFe₄P₁₂ structure, *Journal of the Less-Common Metals*, Vol. 76 (1980), pp. 33.
- [53] G. P. Meisner, M. S. Torikachvili, K. N. Yang et coll., UFe₄P₁₂ and CeFe₄P₁₂: Nonmetallic isotypes of superconducting LaFe₄P₁₂, *Journal of Applied Physics*, Vol. 57, No. 8 (1985), pp. 3073.
- [54] A. Leithe-Jasper, W. Schnelle, H. Rosner et coll., Ferromagnetic Ordering in Alkali-Metal Iron Antimonides: NaFe₄Sb₁₂ and KFe₄Sb₁₂, *Physical Review Letters*, Vol. 91 (2003), pp. 037208.
- [55] B. C. Sales, B. C. Chakoumakos and D. Mandrus, Thermoelectric properties of Thallium filled skutterudites, *Physical Review B*, Vol. 61 (2000), pp. 2475.
- [56] D. T. Morelli and G. P. Meisner, Low temperature properties of the filled skutterudite CeFe₄Sb₁₂, *Journal of Applied Physics*, Vol. 77 (1995), pp. 3777.

- [57] For a review, “see *Théorie of the Inhomogeneous Electron Gas*” (eds. Lundqvist, Smarch, S.H.). Plenum, New York, (1983).
- [58] Perdew JP, Wang Y. *Phys Rev B* (1992), 46:12947.
- [59] F. D. Murnaghan, “the Compressibility of Media under Extreme Pressures”, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, Vol. 30 pp. 244-247, (1944).
- [60] SHIROTANI I., UCHIUMI T., SEKINE C., HIRO M., KIMURA S., *J. Solid State Chem.*, 142 (1999), 146.
- [61] SHIROTANI I., NORO T., HAYASHI J., SEKINE C., GIRI R., KIKEGAWA T., *J. Phys. Condens. Matter*, 16 (2004), 1.
- [62] BENALIA S., HACHEMAOUI M., RACHED D., *J. Physics and Chemistry of Solids*, 70 (2009), 622.
- [63] JEITSCHKO W., BRAUN D.J., *Acta Cryst.*, B33 (1977), 3401.
- [64] AMERI M., BOUDIA K., KHENATA R., BOUHAFS B., RAIS A., BIN OMRAN S., ABIDRI B., AL-DOURI Y., *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16 (2013) 1508.
- [65] AMERI M., ABDELMOUNAIM B., SEBANE M., KHENATA R., VARSHNEY D., BOUHAFS B., AMERI I., *Molecular Simulation*, 40 (15) (2014), 1.
- [66] AMERI M., SLAMANI A., ABIDRI B., AMERI I., AL-DOURI Y., BOUHAFS B., VARSHNEY D., ADJADJ A., LOUAHALA N., *Materials Science in Semiconductor Processing*, 27 (2014), 368.
- [67] SATO H., SUGAWARA H., AOKI Y., HARIMA H., *Handbook of Magnetic Materials*, 18 (2009), 1.
- [68] C. Kittel, *Introduction to solid state Physics*, 6th Ed. (Wiley, New York, 1986).
- [69] M.J.Mehl, J.E. Osburn, D.A.Papaconstantopoulos, and B.M.Klein, *Phys. Rev. B* 41 10311 (1990).
- [70] M.J.Mehl, B.M.Klein and D.A.Papaconstantopoulos, in : J.H. West-Brook, R.L.Fleisher (Eds), *Principles intermetallic Compounds*, Vol.1, Wiley, New York, Chapter (1995).
- [71] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, *Annu. Rev. Mater. Res.* 31 (2001) 1.
- [72] S.F. Pugh, *Philos. Mag.* 45 (1954) 823.
- [73] PETIT A.T., DULONG P.L., *Ann. Chim. Phys.*, 10 (1819), 395.
- [74] DEBYE P., *Ann. Phys.*, 39 (1912), 789.