

N° d'ordre:



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE



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

# THESE DE DOCTORAT

Présentée par:

**Me CHABIRA née AMARI Malika**

Pour l'obtention du grade de

**Docteur en science**

**Spécialité: Physique**

**Option: Physique des matériaux**

## THÈME

**Contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques de l'alliage Skutterudite  $\text{SrFe}_4\text{Sb}_{12}$ : Méthode de premier principe.**

**Soutenu le: 22/03/2018 devant le jury :**

<b>Prof</b>	BOUHAFS BACHIR	U. Djillali Liabès - SBA -	Président
<b>Prof</b>	AMERI MOHAMMED	U. Djillali Liabès - SBA -	Encadreur
<b>Prof</b>	Yarub Al-Douri	Université de Malaya – Malaisie -	Examinateur
<b>Dr</b>	MOULAY Nouredine	U. Djillali Liabès - SBA -	Examinateur
<b>Dr</b>	BOUDIA Keltouma	C.U.Tissemsilt	Examinatrice
<b>Dr</b>	ARBOUCHE OMAR	U. de SAIDA	Examinateur

## *Remerciements et dédicaces*

*Louange au bon Dieu qui par son grand aide j'ai pu achever ce modeste travail.*

*Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire de Physico-chimie des matériaux avancés (LPCMA) de la Faculté des Sciences exactes de l'Université Djillali Liabès Sidi Bel Abbès sous la direction de Monsieur le professeur **Mr AMERI Mohamed** que je tiens à remercier de m'avoir fait confiance et de m'avoir guidé, encouragé, conseillé et d'avoir contribué par ses nombreuses remarques et suggestions à améliorer la qualité de ce travail et je lui en suis très reconnaissante.*

*J'adresse un vif remerciement à **Mr BOUHAFS Bachir** Professeur à l'Université de Sidi Bel Abbès, qui a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail de recherche et de présider le jury.*

*C'est avec émotion que j'exprime ma plus sincère gratitude à **Mr Yaru6 Al-Douri** professeur à l'université de Malaya en Malaisie qui m'a honoré en acceptant d'être un membre de jury donc Un remerciement particulier.*

*Je remercie sincèrement **Dr BOUDIA Keltouma** qui a pris la peine de venir du centre universitaire de Tissemsilt et d'avoir accepté d'examiner ce travail et d'en être membre de jury.*

*Je tiens à remercier **Dr MOULAY Nouredine** de l'Université Djillali Liabès - SBA - d'avoir accepté de faire partie du Jury et d'examiner ce travail.*

*Un remerciement particulier au **Dr ARBOUCHE OMAR**, de l'université de SAIDA d'avoir accepté d'examiner ce travail et d'être membre du jury.*

*Me CHABIRA Née AMARI Malika*

*D'abord, je dédie ce travail à la vieille analphabète qui m'a soutenu jusqu'au bout c'est la moudjahida ma mère Aicha AMROUCHE que je remercie infiniment.*

*Je ne sais comment exprimer ma gratitude au Dr TOUIA Amina pour l'aide, les conseils et le soutien moral qu'elle m'a apporté sans oublier les membres du Laboratoire Physico-chimie des Matériaux Avancés(LPCMA) de l'université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès.*

*Je remercie mon conjoint Amar et mes enfants Abdelghani, Hamza et Asmaa pour leurs sacrifices et leurs patiences lors de mes négligences.*

*J'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes frangins et frangines et leurs conjoints: Djelloul, M'hamed, Azzeddine, Amar, Abd-El-Kader, Fatma, Zohra, Khadidja, Fatima et Cherifa. Sans oublier mes 47neveux*

*Je suis reconnaissante à tous les enseignants et responsables de l'université de Médéa spécialement Mrs: Kouadik, Dekar, Triki, Zitouni, Haouatis, Ghraba, Mekhtiche, Moulay, Mazouz, Kechidi, Korichi pour l'aide qu'ils m'ont apporté chacun à sa façon.*

*Je suis reconnaissante à Mrs: Bentaiba, Aissat et Sidoumou de l'université de Blida pour l'aide qu'ils m'ont exhibé.*

*Je suis reconnaissante à mes nombreux amis et collègues sans exception pour l'aide qu'ils m'ont apporté :Faiza, Habiba, Chafia, Nabila, Kahina, Razika, Zineb, Amina, Rédha, Habib, Mohamed ...etc*

*Je dédie ce travail à mon beau-frère Abelkader, sa femme Badiaa et ses enfants ainsi qu'à ma belle-sœur Fatima, et à ses enfants pour leur soutien et encouragement*

*Me CHABIRA Née AMARI Malika*

## Liste des figures

**Figure (I.1)** le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité (Méthode de Broyden schématisée) [25]

**Figure (II.1):** Potentiel de muffin-tin tracé dans les régions MTS et interstitielles. [2].

**Figure (II.2)** 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 standard 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  $1/r^{l+1}$  [17-18]

**Figure (III.1)** Structure cristalline d'une skutterudite binaire

**Figure (III.2)** Structure cristalline d'une skutterudite remplie X pnictogène (rouge) M métal (bleu) atome remplisseur (jaune)

**Figure (III.3)** Modèle de skutterudite pleine

**Figure (IV.1)** Structure d'une cellule élémentaire de la skutterudite  $SrFe_4Sb_{12}$  par Mstudio (Atoms page of bands)

**Figure (IV.2)** Graphe représentant l'énergie totale en fonction du volume du matériau  $SrFe_4Sb_{12}$

**Figure (IV.3)** Graphe représentant les constantes élastiques en fonction de la pression du matériau  $SrFe_4Sb_{12}$

**Figure (IV.4)** Variation de la capacité calorifique  $C_v$  en fonction de la température à différentes pressions pour  $SrFe_4Sb_{12}$

**Figure (IV.5)** Variation de la capacité calorifique  $C_p$  en fonction de la température à différentes pressions pour  $SrFe_4Sb_{12}$

## Liste des figures

**Figure (IV.6)** Variation du module de compressibilité  $B$  en fonction de la température à différentes pressions pour  $SrFe_4Sb_{12}$

**Figure (IV.7)** Variation du volume élémentaire en fonction de la température à différentes pressions pour  $SrFe_4Sb_{12}$

**Figure (IV.8)** Variation du coefficient de la dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions pour  $SrFe_4Sb_{12}$

**Figure (IV.9)** Variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes pressions pour  $SrFe_4Sb_{12}$

**Figure (IV.10)** Variation de l'énergie de Gibbs en fonction de la température à différentes pressions pour  $SrFe_4Sb_{12}$

**Figure (IV.11)** Variation de l'entropie  $S$  en fonction de la température à différentes pressions de  $SrFe_4Sb_{12}$

**Figure (IV.12)** Variation de l'énergie interne  $U$  en fonction de la température à différentes pressions de la skutterudite  $SrFe_4Sb_{12}$

**Figure (IV.13)** Structure de bande de la skutterudite  $SrFe_4Sb_{12}$  spin up et spin down ( $P = 0\text{Gpa}$ )

**Figure (IV.14)** Structure de bande de la skutterudite  $SrFe_4Sb_{12}$  spin up et spin down ( $P = 10\text{Gpa}$ )

**Figure (IV.15)** Structure de bande de la skutterudite  $SrFe_4Sb_{12}$  spin up et spin down ( $P = 20\text{Gpa}$ )

**Figure (IV.16)** Structure de bande de la skutterudite  $SrFe_4Sb_{12}$  spin up et spin down ( $P = 30\text{Gpa}$ )

## Liste des figures

**Figure (IV.17)** Structure de bande de la skutterudite  $SrFe_4Sb_{12}$  spin up et spin down (P= 40Gpa)

**Figure (IV.18)** Structure de bande de la skutterudite  $SrFe_4Sb_{12}$  spin up et spin down (P = 50Gpa)

**Figure (IV.19)** Variation de l'énergie de Fermi en fonction de la pression de l'alliage  $SrFe_4Sb_{12}$

**Figure (IV.20)** L'évolution du moment magnétique en fonction du volume.

## Liste des tableaux

**Tableau (III.1)** Certaines constantes mécaniques en fonction des constantes élastiques

**Tableau (IV.1)** Paramètres d'optimisation

**Tableau (IV.2)** Paramètres utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO

**Tableau (IV.3)** : Propriétés structurales (paramètre du réseau  $a_0$ , module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B'_0$ ) de  $SrFe_4Sb_{12}$

**Tableau (IV.4)** Constants élastiques,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  (GPa) à différentes pressions pour  $SrFe_4Sb_{12}$ .

**Tableau (IV.5)** Constantes mécaniques : module de compressibilité  $B$  (GPa), module de Young et module de cisaillement  $E$ ,  $G$  (GPa), coefficient de Poisson  $\nu$ , le paramètre anisotrope  $A$  et le rapport  $B/G$  de  $SrFe_4Sb_{12}$  pour différentes pressions.

**Tableau (IV.6)** Paramètres physiques de la skutterudite  $SrFe_4Sb_{12}$

**Tableau (IV.7)** Vitesse moyenne du son, vitesses longitudinale et transversale de propagation du son ( $v_m$ ,  $v_l$ , et  $v_t$  en m/s) et la température de Debye ( $\theta_D$ , en K) pour le composé  $SrFe_4Sb_{12}$

**Tableau (IV.8)** Variation de l'énergie de Fermi en fonction de la pression de notre alliage  $SrFe_4Sb_{12}$ .

**Tableau (IV.9)** Le moment magnétique à différentes pressions de la skutterudite  $SrFe_4Sb_{12}$

**Tableau (IV.10)** représente la correspondance pression-volume de la skutterudite  $SrFe_4Sb_{12}$

# *Table des matières*

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale.....	i
<b>Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de densité</b>	
I.1. Introduction.....	2
I.2. L'équation de Schrödinger.....	2
I.3. Approximation de Born-Oppenheimer.....	4
I.4. Approximations de Hartree et de Hartree-Fock.....	5
I.5. La Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT) .....	7
I.5.1. Formalisme mathématique.....	7
I.5.2. La théorie d la fonctionnelle de la densité DFT.....	8
I.5.3. Principe de la théorie de la fonctionnelle de densité.....	9
I.6. Méthodes Approximative pour calculer l'énergie d'échange et de corrélation.....	10
I.6.1. Approximation de la densité locale (LDA) .....	10
I.6.2. Approximation du gradient généralisé(GGA) .....	11
I.7. Equations de Kohn et Sham.....	12
I.8. Le théorème de khon et hohneberg.....	13



## Table des matières

I.9. La self consistance dans les calculs de la DFT .....14

Références Chapitre I .....15

### **Chapitre II : Méthode de calcul (FPLMTO)**

**II.1** Introduction.....18

**II.2** Approximation Muffin-tin.....18

**II.3.**Instruction de base.....20

**II.4** Fonctions de base.....20

**II.4.1** Sphères muffin-tin.....22

**II.5.** Fonctions lisses de Hankel (Smooth Hankel functions).....24

**II.5.1** Propriétés de base.....24

**II.5.2** Formalisme des fonctions de Hankel lissées.....26

**II.5.3** Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel.....27

**II.6** Augmentation dans la méthode.....28

**II.7** Matrices du chevauchement et Hamiltonien.....29

**II.8** La contribution d'échange et de corrélation.....29

**II.9** Les fonctions d'onde.....30

**II.10** Calcul de la densité de charge.....31

**II.11** Harmoniques sphériques.....32.

**II.12** Avantages et inconvénients de la méthode (LMTO).....32

Références Chapitre II.....33

### **Chapitre III : Généralités sur Les skutterudites**

## Table des matières

<b>III.1</b> Introduction.....	36
<b>III .2</b> Structure cristalline des Skutterudites .....	36
<b>III .2.1</b> Structure cristalline des Skutterudites binaires.....	36
<b>III .2.2</b> Structure cristalline des Skutterudites Ternaires.....	37
<b>III .2.3</b> Particularité des skutterudites remplies $RM_4X_{12}$ .....	38
<b>III.3.</b> Propriétés de la skutterudite $SrFe_4Sb_{12}$ .....	39
<b>III.3.1</b> Propriétés structurales .....	39
<b>III.3.2</b> Propriétés élastiques .....	40
<b>III.3.2.1</b> Introduction .....	40
<b>III. 3.2.2</b> Constantes élastiques .....	40
<b>III.3.2.3.</b> Constantes mécaniques .....	43
III.3.3.4 Température de Debye.....	43
<b>III.3.3.</b> Propriétés thermodynamiques de la skutterudite $SrFe_4Sb_{12}$ .....	44
<b>III.3.3.1.</b> Introduction.....	44
<b>III.3.3.2.</b> Thermodynamique .....	44
<b>III.3.3.3</b> Capacités calorifiques.....	45
<b>III.3.3.4</b> Dilatation thermique .....	46
<b>III.3.3.5</b> Modèle de Debye de la densité d'états .....	46
<b>III.3.3.6.</b> Température de Debye.....	48
III.3.3.7 Entropie et Enthalpie .....	48
III.3.4.Propriétés électroniques.....	49
III.3.4.1.Introduction.....	49

## Table des matières

III.3.4.2. Structure de bandes.....	49
III.3.5. Propriétés magnétiques de la skutterudite $SrFe_4Sb_{12}$ .....	49
III.3.5.1 Introduction.....	49
III.3.5.2. Moment magnétique.....	49
<b>Références Chapitre III.....</b>	<b>50</b>
<b>Chapitre IV</b>	<b>Résultats et Discussions</b>
IV .1 Introduction.....	55
IV.2 Détail de calcul .....	55
IV .3. Propriétés de la Skutterudite $SrFe_4Sb_{12}$ .....	57
IV .3.1. Propriétés structurales.....	57
IV .3.2. Propriétés élastiques.....	59
IV.3.2.1. Constantes élastiques.....	59
IV.3.2.2. Constantes mécaniques.....	60
IV.3.2.3 Température de Debye.....	62
IV.3.3. Propriétés thermodynamiques de la skutterudite $SrFe_4Sb_{12}$ .....	63
IV.3.3.1. Capacités calorifiques.....	63
IV.3.3.2. Module de compressibilité.....	65
IV.3.3.3. Coefficient de dilatation thermique .....	66
IV.3.3.4. Température de Debye .....	67
IV.3.3.5. L'énergie Interne de Gibbs .....	68

## Table des matières

IV.3.3.6. L'entropie.....	69
IV.3.3.7. L'énergie interne.....	69
IV .3.4. Propriétés électroniques de la skutterudite $SrFe_4Sb_{12}$ .....	70
IV .3.5. Propriétés magnétiques de la skutterudite $SrFe_4Sb_{12}$ .....	73
<b>Références Chapitre IV</b> .....	<b>75</b>
Conclusion générale	

## Nomenclature

Quelques les notations utilisées dans cette thèse.

<b><math>H</math></b>	Hamiltonien d'un système.
<b><math>T_e</math></b>	Energie cinétique des électrons.
<b><math>T_n</math></b>	Energie cinétique des noyaux.
<b><math>V</math></b>	Energie potentiel Muffin-tin.
<b><math>V_{nn}</math></b>	Energie potentielle d'interaction entre les noyaux.
<b><math>V_{ee}</math></b>	Energie potentielle de répulsion entre les électrons.
<b><math>V_{ne}</math></b>	Energie potentielle d'attraction noyaux-électrons.
<b><math>V_{eff}</math></b>	Potentiel extérieur effectif.
<b><math>V_{Hartree}</math></b>	Potentiel de Hartree
<b><math>V_{XC}</math></b>	Potentiel d'échange et corrélation.
<b><math>V_{X\alpha}</math></b>	Potentiel local.
<b><math>W</math></b>	Interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal.
<b><math>U_i</math></b>	Répulsion coulombienne exercée sur l'électron $i$ par tous les autres électrons $j \neq i$ .
<b><math>FH-K</math></b>	Fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.
<b><math>\Psi</math></b>	Fonction d'onde exacte d'un système à N particules.
<b><math>\psi</math></b>	Fonction d'onde indépendante du temps d'un système à N particules.
<b><math>\varphi_j</math></b>	Fonction d'onde mono-particulaire relative à la particule $j$ (orbitale de Kohn-Scham)
<b><math>\rho_{fond}</math></b>	Densité électronique de l'état fondamental.
<b><math>\nabla</math></b>	Opérateur gradient $\frac{\delta}{\delta x} \vec{i} + \frac{\delta}{\delta y} \vec{j} + \frac{\delta}{\delta z} \vec{k}$
<b><math>\Delta</math></b>	Opérateur Laplacien $\frac{\delta^2}{\delta x^2} \vec{i} + \frac{\delta^2}{\delta y^2} \vec{j} + \frac{\delta^2}{\delta z^2} \vec{k}$
<b><math>\theta_D</math></b>	Température de Debye
<b>LDA</b>	Approximation de la densité local.
<b>GGA</b>	Approximation du gradient généralisé.
<b>QHD</b>	approximation Quasi harmonique de Debye

# *Introduction Générale*

*« C'est le devoir de chaque homme de  
rendre au monde au moins autant qu'il  
en a reçu. »*

*Albert Einstein*

### **Introduction générale**

L'étude des propriétés des matériaux consiste à exploiter les systèmes d'électrons et des noyaux en interaction. En effet, les noyaux et les électrons qui composent les matériaux engendrent un système à corps multiples en fortes interactions. Donc la résolution directe de l'équation de Schrödinger est impossible. C'est pourquoi, plusieurs méthodes théoriques sont introduites et exploitées pour comprendre les phénomènes de vibrations dans les solides.

Evidemment, la connaissance de la densité électronique d'un matériau permet d'obtenir des informations sur les propriétés structurales, optiques, magnétiques, thermodynamiques et élastiques.

Les calculs de la méthode du premier principe se fondent sur la Théorie de la Densité Fonctionnelle (DFT) dans la physique de la matière [1]. Elle offre la possibilité d'obtenir des informations plus précisément sur l'origine microscopique des propriétés des matériaux. Grâce à l'augmentation rapide de la puissance de calcul et le développement d'algorithmes plus efficaces en la DFT, un échange très fructueux entre la théorie et l'expérience s'est engendré.

Une attention particulière est accordée aux propriétés mécaniques (élasticité, métallurgie physique), électriques (diélectriques, semi-conducteurs, conducteurs) et magnétiques des matériaux en dépit de leur utilisation.

Les conducteurs jouent un rôle primordial dans l'industrie. Le développement de nouveaux matériaux à structures complexes est un axe de recherche important dans l'industrie d'aujourd'hui. Parmi les nouveaux matériaux développés figurent les skutterudites. Celles-ci possèdent des propriétés thermoélectriques intéressantes [2] pour des applications en génération d'électricité dans la gamme 600K-900K, et devraient permettre d'améliorer les rendements de conversion de chaleur en électricité. Elles sont également très étudiées pour leurs propriétés physiques et magnétiques variées [3-6]. La prédiction des propriétés électroniques et optiques de ces nouveaux matériaux par ordinateur est devenue actuellement le moyen le plus efficace dans la recherche des sciences des matériaux. Dans ce cadre, plusieurs méthodes de calcul ont été développées et en particulier, les méthodes du premier principe qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés structurales, électroniques et optiques des systèmes les plus complexes. Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire. Parmi ces méthodes, la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) qui est l'une des méthodes les plus utilisées actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides dans le cadre de la théorie de la

## Introduction Générale

fonctionnelle de la densité (DFT)[7-10]. Elle considère la contribution de l'ensemble des électrons en revanche les autres méthodes considère la contribution des électrons de valence seulement ce qui donne plus de précision.

C'est pourquoi, nous étudions les propriétés structurales, élastiques, thermodynamiques, électroniques et magnétique de la skutterudite  $SrFe_4Sb_{12}$  en utilisant la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) [11] au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le travail que nous présentons s'articule autour de deux parties, organisées après une introduction générale, comme suit:

Le premier chapitre est consacré aux principes et aux fondements de la Théorie de la Fonctionnelle de Densité (DFT), ainsi que son implémentation dans le code Mstudio Mindlab utilisé

Le deuxième chapitre traite, d'une manière plus ou moins détaillée, les techniques de calcul de la structure électronique et en particulier la méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Le troisième chapitre aborde des généralités sur les skutterudites et leurs propriétés.

Dans le quatrième chapitre, seront fournis les résultats obtenus suite aux calculs réalisés par la méthode (FP-LMTO) et seront mises en relief, les propriétés structurales, élastiques, thermodynamiques, électroniques et magnétiques du composé skutterudite remplie  $SrFe_4Sb_{12}$ .

Finalement, ce travail s'achève par une conclusion générale qui résume les différents résultats obtenus.

Et les publications sont présentées en annexe.

### **Références Introduction générale**

[1] R. M. Martin. Electronic Structure, Basic Theory and Practical Methods. Cambridge University Press, 2004.

[2] M.E. Danebrock, B. Christoph, H. Evers, W. Jeitschko, J. Magnetic properties of alkaline earth and lanthanoid iron antimonides  $AFe_4Sb_{12}$  ( $A = Ca, Sr, Ba, La, Nd, Sm, Eu$ ) with the  $LaFe_4P_{12}$  structure, Phys. Chem. Solids 57 (1996) 381-387.

[3] M.S. Torikachvili, C. Rossel, M.W. McElfresh, M.B. Maple, R.P. Guertin, G.P. Meisner, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 54 (1986) 365-375.



## Introduction Générale

- [4] G.P. Meisner, Superconductivity and magnetic order in ternary rare earth transition metal phosphides, Phys. B 108 (1981) 763.
- [5] I. Shirovani, T. Uchiumi, K. Ohno, C. Sekine, Y. Nakazawa, K. Kanoda, S. Todo, T. Yagi, Superconductivity of filled skutterudites  $\text{LaRu}_4\text{As}_{12}$  and  $\text{PrRu}_4\text{As}_{12}$ , Phys. Rev. B 56 (1997) 7866.
- [6] E.D. Bauer, N.A. Frederick, P.-C. Ho, V.S. Zapf, M.B. Maple, Superconductivity and heavy fermion behavior in  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ , Phys. Rev. B 65 (2002) 100506.
- [7] Reiner M. Dreizler Eberhard Engel. Density Functional Theory, An Advanced Course. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011
- [8] R. F. Nalewajski. Density Functional Theory I, Functionals and Effective Potentials. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1996.
- [9] Viraht Sahni. Quantal Density Functional Theory II , Approximation Methods and Applications. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- [10] Max C. Holthausen Wolfram Koch. A Chemist's Guide to Density Functional
- [11] Theory. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001.

# *Chapitre I*

## *Théorie de la fonctionnelle de la densité*

*« Il est hélas devenu évident  
aujourd'hui que notre technologie  
a dépassé notre humanité. »*

*Albert Einstein*

## Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de densité

### I.1. Introduction

La science des matériaux s'intéresse généralement à comprendre et surtout à exploiter les systèmes des électrons et des noyaux en interaction dans la matière. La connaissance des propriétés électroniques permet d'obtenir des informations sur plusieurs propriétés : structurales, mécaniques, thermodynamiques, élastiques et optiques. Les électrons et les noyaux qui composent les matériaux constituent un système à plusieurs corps en fortes interactions, ce qui rend dans ce cas la résolution de l'équation de Schrödinger pénible et même impossible.

Pour estimer les propriétés physiques d'un matériau, plusieurs codes de calcul qui s'améliorent de plus en plus, ont été mis au service des chercheurs. D'abord pour déterminer ces propriétés les chercheurs se sont appuyés sur les méthodes traditionnelles qui sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger en utilisant la fonction d'onde. Le grand problème qui se pose est la multitude des électrons dans la matière, c'est pourquoi la théorie de la fonctionnelle de la densité(DFT) fut introduite par la suite par Hohenberg et Kohn [1] et Kohn et Shum [2]. Son objectif principal est de remplacer la fonction d'onde par la densité électronique de charges. L'avantage de cette théorie est de déterminer en particulier l'énergie de l'état fondamental du matériau étudié en un temps réduit. La DFT a vu le jour par Hohenberg et Kohn En 1964 [3] et améliorée par Kohn et Shum en 1965 [4].

### I.2 L'équation de Schrödinger

Au 17<sup>ème</sup> siècle, Isaac Newton formule la mécanique classique qui s'intéresse aux mouvements des objets macroscopiques en revanche, les physiciens découvrent, au début du 20<sup>ème</sup> siècle que les lois de la mécanique classique ne décrivent pas correctement le comportement des objets microscopiques comme les électrons, les noyaux d'atomes et les molécules. En fait leur comportement est régit par les lois de la mécanique quantique, précisément par la fameuse équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme :

$$H_{tot} \Psi = E \Psi \quad (I.1)$$

Tel que :

$E$  est l'énergie du système.

$\Psi$  la fonction d'onde est écrite sous la forme  $\Psi(\vec{x}, \vec{R})$  Où  $x = x(\vec{r}, \sigma)$  désignent l'ensemble des coordonnées orbitales et des spins des électrons.

## Chapitre I: Théorie de la fonctionnelle de densité

$H_{tot}$  est l'Hamiltonien exact d'un cristal qui résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H_{tot} = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \quad (\text{I.2})$$

Avec

$$T_e = \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2m_i} \quad (\text{Est l'énergie cinétique des électrons}) \quad (\text{I.3})$$

$$T_N = \sum_{I=1}^N \frac{\nabla_I^2}{2M_I} \quad (\text{Est l'énergie cinétique des noyaux}) \quad (\text{I.4})$$

$$V_{e-e} = \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{Interaction répulsive (électron-électron)}) \quad (\text{I.5})$$

$$V_{N-N} = \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (\text{Interaction répulsive (noyaux-noyaux)}) \quad (\text{I.6})$$

$$V_{e-N} = \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \quad (\text{Interaction attractive (noyaux-électron)}) \quad (\text{I.7})$$

$\vec{\nabla}$  Le vecteur gradient dont les trois composantes sont:  $(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z})$

$m$  La masse de l'électron.

$M$  La masse de noyau.

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

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

$Z_I, Z_J$  : sont les nombres atomiques des noyaux ( $I$ ) et ( $J$ ), respectivement.

Donc l'Hamiltonien (I.2) s'écrit:

$$H = \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2m} + \sum_{I=1}^N \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \sum_{i>j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I>J} \frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} \quad (\text{I.8})$$

Donc l'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[ \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2m} + \sum_{I=1}^N \frac{\nabla_I^2}{2M_I} + \sum v_{e-e} + \sum v_{N-N} - \sum v_{e-N} \right] \Psi(\vec{x}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{x}, \vec{R}) \quad (\text{I.9})$$

Les électrons et les noyaux qui composent les matériaux forment un système à plusieurs corps fortement interagissant, ce qui rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, car la mécanique quantique moderne ne dispose d'aucune méthode pour résoudre ce genre de problèmes en effet dans  $1\text{cm}^3$  d'un solide cristallin on trouve environ  $5.10^{22}$  atomes donc le nombre de degrés de liberté est très considérable de l'ordre de  $10^{24}$ . La mécanique quantique reste incapable devant cette situation d'où les chercheurs ont eu recours aux techniques d'approximation.

### **I.3 Approximation de Born-Oppenheimer**

La première approximation a été élaborée par Max Born (1882-1970) et Robert Oppenheimer (1904-1967) en 1927 [5]. Elle consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. En raison de leur masse qui est beaucoup plus élevée, les noyaux peuvent être considérés comme fixes par rapport aux électrons. Alors les électrons se déplacent donc beaucoup plus rapidement que les noyaux atomiques. Dans cette approximation les électrons sont toujours dans leur état fondamental et ce, quel que soit la position des noyaux atomiques. Cette approximation simplifie notamment l'équation de Schrödinger, les termes d'énergies cinétiques des noyaux et d'interactions noyaux-noyaux, indépendants des électrons, s'annulent. Le problème à résoudre maintenant, est donc un système de  $N_e$  électrons en interaction dans un potentiel extérieur généré par les noyaux. Le terme d'interaction entre les noyaux n'intervient que dans le calcul de l'énergie totale du système, mais pas dans le calcul des fonctions d'ondes électroniques. Donc un nouvel hamiltonien s'est défini et donné par:

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-N} \quad (\text{I.10})$$

La fonction d'onde  $\Psi(\vec{x}, \vec{R})$  peut alors s'écrire :

$$\Psi(\vec{x}, \vec{R}) = \psi(\vec{x}, \vec{R})\chi(\vec{R}) \quad (\text{I.11})$$

Où:

$\psi(\vec{x}, \vec{R})$ , est la fonction d'onde électronique.

$\chi(\vec{R})$ , est la fonction d'onde des ions.

L'approximation de Born-Oppenheimer permet alors de réévaluer ce problème de mécanique quantique en considérant les noyaux immobiles dont les positions déterminent la fonction d'onde électronique  $\psi(\vec{x}, \vec{R})$  de l'état fondamental. Les noyaux sont prévus de leur caractère dynamique et

sont réduits en une charge positive externe au nuage électronique. La résolution de l'équation électronique de Schrödinger qui dépend des positions  $\vec{R}$  des ions, permet de calculer les énergies  $\varepsilon_n$  des états électroniques n.

$$\left[ \sum_{i=1}^n \frac{\nabla_i^2}{2m} + \sum_{i>j} v_{e-e}(\vec{r}) - \sum_{i,l} v_{e-N}(\vec{r}, \vec{R}) \right] \psi(\vec{x}, \vec{R}) = \varepsilon_n(\vec{R}) \psi(\vec{x}, \vec{R}) \quad (\text{I.12})$$

Malgré cette réduction, l'équation de Schrödinger demeure difficile à résoudre. Alors d'autres approximations sont faites sur la solution de l'équation électronique de Schrödinger. La nouvelle fonction d'onde totale du système dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut être découplée par conséquent le problème ne peut être résolu surtout dans les calculs utilisant les ressources informatiques actuelles.

#### **I.4 Approximations de Hartree et de Hartree-Fock :**

L'une des premières méthodes permettant de résoudre le problème de l'atome réel et complexe sur la base du cas mono-électronique fut celle de Hartree [6] qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques, c.-à-d. chaque électron se déplace de façon indépendante dans le champ moyen créé par les autres électrons et les noyaux. Ce résultat peut être atteint en faisant appel à la notion de champs self-consistent. L'approche développée par Hartree [7-8] qui consiste à modéliser l'interaction de Coulomb par un potentiel effectif de Hartree  $V_H$  agissant sur chaque électron. Considérons un électron i quelconque.

L'hamiltonien peut alors s'écrire comme une somme d'hamiltoniens mono-électroniques comme suit:

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{I.13})$$

Avec :

$$H_i = \sum_i H_i = \sum \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{e-N}(\vec{r}_i, \vec{R}) + v_{e-e}(\vec{r}_i) \right] \quad (\text{I.14})$$

Où :  $T_e = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2$  est l'énergie cinétique d'un système d'électrons indépendants.

## Chapitre I: Théorie de la fonctionnelle de densité

$v_{e-e} = v_H = \int \frac{|\phi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r' = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3r'$  est l'énergie potentielle associée à l'interaction coulombienne avec les autres électrons du gaz (également appelé "potentiel de Hartree") et  $v_{e-N}$  celui des électrons avec les ions.

Donc l'approximation introduite consiste à écrire la fonction d'onde électronique comme le produit des fonctions d'onde mono-électroniques :

$$\psi = \phi_1 \phi_2 \phi_3 \dots \phi_n = \prod_{i=1}^n \phi_i \quad (\text{I.15})$$

Et l'énergie de ce système est égale à la somme des énergies de tous les électrons :

$$E = \sum_i E_i \quad (\text{I.16})$$

avec :

$$H_i \Phi_i = E_i \Phi_i \quad (\text{I.17})$$

Donc Le système d'équation (I.17) se résout de manière auto-cohérente.

Le champ moyen de Hartree permet de ramener l'équation d'un système à plusieurs électrons à un système à un seul électron. Cette théorie néglige les effets d'échange-corrélation.

En 1930, Fock [9] a montré que la fonction d'onde de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli c'est-à-dire les électrons ne sont pas traités comme des fermions et parce cette fonction n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange des deux particules quelconques. Alors Fock a proposé de corriger ce défaut en ajoutant un terme supplémentaire non local d'échange qui complique considérablement les calculs. La fonction d'onde est alors remplacée par un déterminant de Slater [10] se composant de fonctions d'onde mono-électroniques donné par :

$$\psi_{1..n}(x_1, \dots, x_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_1(x_2) \dots & \phi_1(x_n) \\ \phi_2(x_1) & \phi_2(x_2) \dots & \phi_2(x_n) \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \phi_n(x_1) & \phi_n(x_2) \dots & \phi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad (\text{I.18})$$

Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, elle ne peut donc traiter que des systèmes avec peu d'électrons comme les petites molécules. Elle ne tient pas

## Chapitre I: Théorie de la fonctionnelle de densité

compte des effets de corrélations électroniques. Par conséquent pour le traitement des systèmes étendus comme les solides c'est difficile à l'appliquer [11].

$$\psi = \phi_1 \phi_2 \phi_3 \dots \phi_n = \prod_{i=1}^n \phi_i \quad (\text{I.19})$$

### **I.5. la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (*Density Functional Theory* )**

#### **I.5.1. Formalisme mathématique**

Une fonctionnelle est ce qu'on appelle une fonction de fonction. Elle associe à une fonction un nombre. Par exemple, l'aire est une fonctionnelle de la position. On trouve les fonctionnelle sous la forme :

$$F(r) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\theta f[r(\theta)] \quad (\text{I.20})$$

On peut réaliser de nombreuses opérations sur les fonctionnelles. Notamment, on peut les dériver, tout comme les fonctions, par la formule suivante :

$$F(R + \delta r) - F(r) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\theta \frac{\delta F}{\delta r(\theta)} \delta r(\theta) \quad (\text{I.21})$$

C'est-à-dire, une petite variation fait varier la fonctionnelle d'une petite fonction.

Comme, on peut, dans les calculs, chercher à minimiser les fonctionnelles soumises à une contrainte extérieure. Ceci est possible grâce à la méthode des multipliants de Lagrange.

Soit  $A(r)$  une fonctionnelle.

On construit une nouvelle fonctionnelle  $B(r)$  telle que :

$$B(r) = A(r) - \mu P(r) \quad (\text{I.22})$$

Avec  $P(r)$  la contrainte à laquelle est soumis notre système. On calcule alors :



$$\frac{\delta B(r)}{\delta r} = 0 \quad (\text{I.23})$$

C'est-à-dire

$$\frac{\delta A(r)}{\delta r} - \mu \frac{\delta P(r)}{\delta r} = 0 \quad (\text{I.24})$$

Et on en déduit  $\mu$

Alors, on obtient  $B(r)$  la fonctionnelle minimisée de notre système.

### **I.5.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)**

La théorie fonctionnelle de la densité est une méthode de résolution des problèmes électronique multi-corps basée sur le fait que la distribution de la densité électronique est suffisante pour définir exactement l'état fondamental d'un système atomique.

Dans ce formalisme, l'énergie est exprimée en fonction de la densité électronique, sachant que la connaissance des propriétés électroniques des matériaux permet d'obtenir des informations sur les caractéristiques structurales, élastiques, thermiques et optiques.

Ces propriétés électroniques se déduisent de l'équation de Schrödinger multi-électrons indépendantes du temps :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{I.25})$$

$H$  : Hamiltonien du système.  $H = T_e(p) + V_{ee}(r) + V_{ext}(r, R)$

$\psi$  : Fonction d'onde du système dépendant des coordonnées des noyaux et des électrons et contenant toutes les informations du système.

$E$  : L'énergie totale du système.

## Chapitre I: Théorie de la fonctionnelle de densité

L.H. Thomas (1927), Fermi (1927, 1928) et Dirac (1930) furent les premiers à exprimer l'énergie en fonction de la densité sur le modèle du gaz d'électrons non interagissant. [5-6]

Les premiers résultats de cette théorie (les fonctionnelles de Thomas-fermi), n'étaient pas très bons, et avaient du mal à rendre compte des phénomènes tels que les liaisons chimiques. La fonctionnelle de Thomas-Fermi repose sur une approximation de l'énergie cinétique. Cela falsifie les résultats et la rend moins intéressante que la méthode de Haetree-Fock [12].

Par la suite, et avec la formalisation rigoureuse de la théorie et la proposition d'une excellente approximation pour la fonctionnelle de l'énergie et grâce à l'approche de Kohn-Shum [13], la DFT a véritablement débuté avec les deux théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn [14-15] en 1964 qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité électronique.

Ces deux théorèmes montrent l'existence d'une fonctionnelle de la densité qui permet de calculer l'énergie de l'état fondamental d'un système.

Donc, la DFT se caractérise par la densité électronique car elle donne accès à toutes les grandeurs physiques du système. En effet, il est important de noter que toutes les observables d'un système quantique se trouvent totalement déterminées par cette théorie. Autrement dit l'idée principale de la DFT est de décrire un système d'interaction multi-corps via sa densité électronique et non pas par sa fonction d'ondes à plusieurs corps. Son importance est de réduire les  $3N$  degrés de liberté du système à  $N$ -corps à seulement trois coordonnées spatiales de sa densité d'état fondamental.

La densité électronique est définie par l'intégrale suivante à travers les coordonnées de spin et toutes les coordonnées d'espace.

$$\rho(\vec{r}) = N \int \int \dots \int |\psi(x, x_2, \dots, x_n)|^2 ds \overrightarrow{dx_2} \dots \overrightarrow{dx_n} \quad (\text{I.26})$$

Avec

$$|\psi(x, x_2, \dots, x_n)|^2 = \psi(x, x_1, x_2, \dots, x_n) \psi^*(x, x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (\text{I.27})$$

$\rho(\vec{r})$  : détermine la probabilité de trouver un des  $N$  électrons dans l'élément de volume  $d\vec{r}$

### I.5.3 Principe de la théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

Le théorème de base de cette théorie est celui de Hohenberg et Kohn qui affirme qu'il y a bijection entre l'ensemble des potentiels  $V_{\text{ext}}(r, t)$  et celui des densités  $\rho(r)$  minimisant l'équation (I.26).

En conséquence pour obtenir la densité  $\rho_0(r)$  minimisant l'énergie associée à l'hamiltonien (I.25) permet d'évaluer l'énergie de l'état fondamental du système. Ceci grâce à la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn qui précise que la densité qui minimise l'énergie est celle de l'état fondamental.

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle \quad (\text{I.28})$$

$$E_0 = \int [T_e + V_{ee} + V_{\text{ext}}] \rho_0 d^3 r_\alpha \quad (\text{I.29})$$

Il est donc possible d'exprimer l'énergie comme une simple fonctionnelle de  $V_{\text{ext}}(r, R)$ . En laissant tomber les indices zéro, la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn est définie par

$$E_{V_{\text{ext}}} = F[\rho] + \int \rho(r) V_{\text{ext}} dr \quad (\text{I.30})$$

La DFT permet de reformuler le problème, pas de le résoudre. Il faut donc procéder à d'autres approximations sur  $F[\rho]$ .

### I.6 Méthodes d'approximation pour calcul d'énergie d'échange et de corrélation :

Dans l'approche de Kohn et Sham toute la complexité du problème à N corps est rejetée dans  $E_{xc}$  qui contient les effets des interactions électron-électron au delà du terme de Hartree. La forme explicite de  $E_{xc}$  comme fonctionnelle de la densité n'est pas connue; on doit donc recourir aux approximations. La plus simple consiste à supposer que  $E_{xc}[\rho]$  est une fonctionnelle locale de la densité (LDA).

#### I.6.1 Approximation de la densité locale (LDA) :

Dans l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA), il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous la forme d'un gaz d'électrons uniforme. La réussite de la théorie de la fonctionnelle de la densité est due à la correction de l'énergie d'échange-corrélation en utilisant la fonctionnelle exacte pour un gaz homogène

d'électrons ; la densité électronique et la fonction d'onde sont considérées localement comme constantes.

L'énergie d'échange-corrélation peut être écrite sous la forme :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc} [\rho(r)] dr \quad (\text{I.31})$$

Où

$\varepsilon_{xc} = [\rho(r)]$ : est la densité d'énergie d'échange corrélation par particule d'un gaz d'électrons uniforme. Elle est déterminée par des procédures de para-métrisation comme celle de Perdew et al. Par ailleurs, elle est divisée en deux contributions : énergie d'échange et énergie de corrélation telle que :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{I.32})$$

L'approximation LDA, présente quelques défauts : certaines grandeurs sont surestimées, telles que les énergies de liaisons, d'autres sont sous-estimées, telles que les longueurs de liaisons [16]. La plus grande partie des erreurs de l'approximation locale LDA provient de la partie de l'énergie d'échange.

La LSDA (*Local Spin Density Approximation*) est l'introduction de la notion de spin dans l'approximation de la LDA. La densité électronique se divise en deux populations  $\rho_{\uparrow}$  spin haut et  $\rho_{\downarrow}$  spin bas, et l'énergie sera alors :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}\rho_{\downarrow}] = \int \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}))\rho(\vec{r})dr^3 \quad (\text{I.33})$$

L'avantage de cette approximation est qu'elle permet de décrire les systèmes placés dans un champ magnétique externe et d'accéder à la susceptibilité. La LSDA convient à l'étude des systèmes dont la variation de la densité électronique est lente ou rapide ce qui la rend d'un usage plus fréquent que la LDA [17]. Cependant, tout comme la LDA, la LSDA surévalue les énergies de liaisons et donne des gaps trop faibles pour les semi-conducteurs et les composés isolants.

### **I.6.2 Approximation du gradient généralisé (GGA) :**

C'est une amélioration de la LDA dans le traitement de l'énergie d'échange et corrélation qui consiste à la rendre dépendante non seulement de la densité électronique mais aussi de son gradient  $|\nabla\rho(r)|$ . Ainsi la fonctionnelle  $E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$  rend compte du caractère non uniforme du gaz d'électrons.

## Chapitre I: Théorie de la fonctionnelle de densité

Dans ce cas, la contribution de  $E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$  à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement non uniforme. On obtient alors l'approximation du gradient généralisé (GGA) (Generalized Gradient Approximation) [18-19] qui donne :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = \int f[\rho(r), \nabla_n(r)] d^3r \quad (\text{I.34})$$

Il existe de nombreuses versions de  $f$ . L'utilisation de cette approximation est efficace pour des systèmes dont la densité électronique varie fortement. Plusieurs calculs ont été effectués par cette approximation sur une variété de matériaux et pour plusieurs para-métrisations; Perdew et Wang (1992) [20]; Singh et Ashkenazi (1992) [21]; Korling et Haglund (1992) [22]; Perdew, Burke, et Ernzerhof (1996) [23].

### **I.7 Equations de Kohn et Sham :**

Kohn et Sham [2] ont noté que la densité électronique comme étant la somme des densités des particules indépendantes. Ils ont montré que la densité exacte est donnée par la solution self consistente des équations de Schrödinger d'une seule particule. Ces équations de Kohn et Sham (KS) sont données comme suit :

$$\{T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)\}\Psi_i(r) = \varepsilon_i\Psi_i(r) \quad (\text{I.35})$$

Où la densité est donnée par la somme des orbitales occupées :

$$\rho(r) = \sum_{occup} \Psi_i^*(r) \cdot \Psi_i(r) \quad (\text{I.36})$$

Où  $\Psi_i$  sont les orbitales de la particule,  $\varepsilon_i$  sont les valeurs propres correspondantes,  $T$  est l'opérateur de l'énergie cinétique,  $V_{ei}$  est le potentiel de Coulomb dû au noyau atomique,  $V_H$  est le potentiel de Hartree, et  $V_{xc}$  est le potentiel d'échange et de corrélation. Les deux derniers potentiels  $V_H$  et  $V_{xc}$  s'écrivent en fonction de  $\rho$  :

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (\text{I.37})$$

Et :

$$V_{xc}(r) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{I.38})$$

Dans les solides, le théorème de Bloch convient avec les calculs de la DFT, car la densité de charge possède la même périodicité que le réseau, ainsi que l'hamiltonien de Kohn et Sham pour une seule particule. Les orbitales de (KS) avec différents moments de Bloch sont couplées indirectement par la densité, qui dépend du potentiel. Dans les calculs basés sur la DFT, les équations de (KS) d'une seule particule peuvent être résolues séparément sur un ensemble de points dans la zone de Brillouin, et les orbitales qui en résultent sont utilisées dans la construction de la densité de charge.

### **I.8 Le théorème de Kohn et Hohenberg :**

Hohenberg et Kohn ont développé deux théorèmes en 1964 en faveur de la théorie de la fonctionnelle de densité comme suit :

#### **Théorème 01 :**

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

Ce théorème signifie qu'il suffit de connaître seulement la densité électronique pour déterminer toutes les fonctions d'onde.

En conséquence, l'énergie totale  $E$  d'un système d'électrons en interaction dans un potentiel extérieur est représentée comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental,  $\rho_0$ , donnée comme suit :

$$E = \langle \varphi | H | \varphi \rangle = F[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I.39})$$

Avec  $F[\rho] = \langle \varphi | U + T | \varphi \rangle$

$T$  et  $U$  sont respectivement l'énergie cinétique et l'interaction inter-particules qui ne dépend pas du potentiel extérieur. On fait appel à l'approximation de Hartree, on trouve

$$F[\rho] = \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} drdr' + G[\rho] \quad (\text{I.40})$$

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

**Théorème 02 :**

La fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité des particules de l'état fondamental vérifie :

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (\text{I.41})$$

Hohenberg et Kohn ont montré que la vraie densité de l'état fondamental c'est celle qui minimise l'énergie  $E(\rho)$ , et toutes les autres propriétés sont aussi une fonctionnelle de cette densité. L'énergie de l'état fondamental d'un système électronique dans un potentiel extérieur est déterminée par la méthode variationnelle.

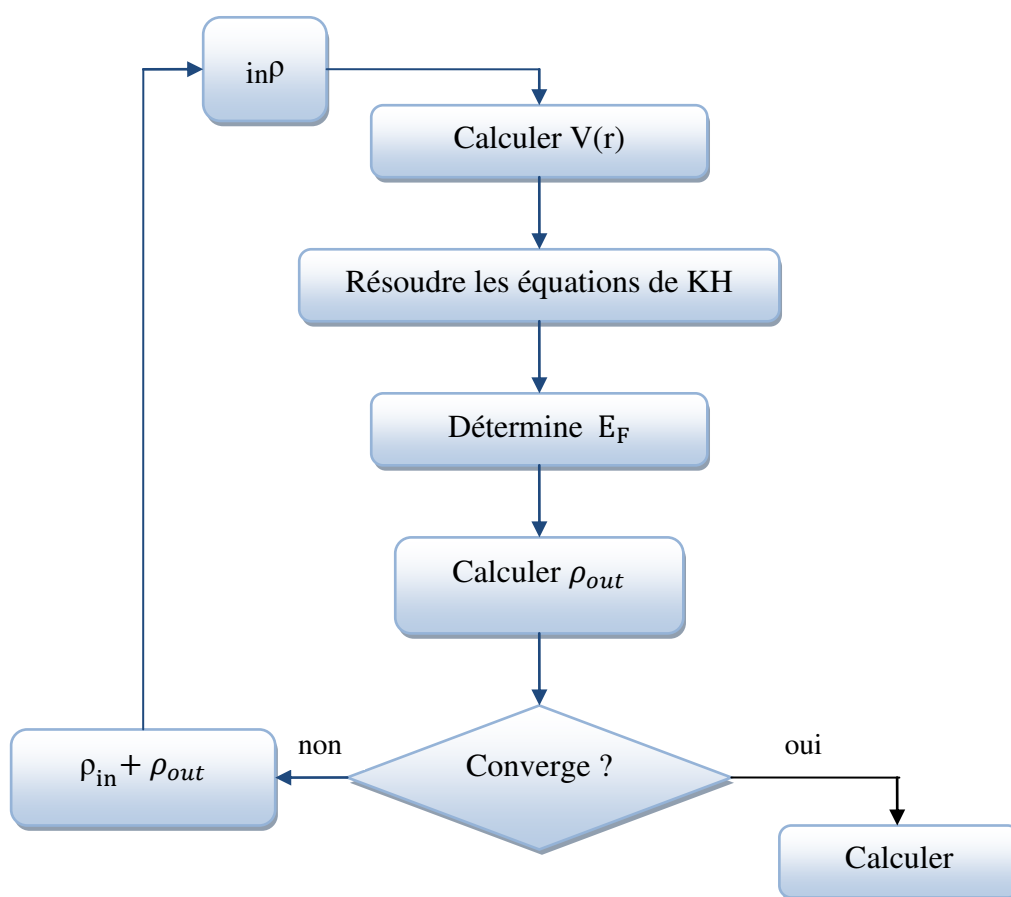
**I.9 La self consistence dans les calculs de la DFT :**

La puissance du théorème de Hohenberg et Kohn réside dans le fait que l'énergie est variationnelle. La vraie densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie. La densité de charge est obtenue en utilisant l'équation (I.35) [24], et la densité de charge de la  $(i+1)^{\text{ème}}$  itération a la forme suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i \quad (\text{I.42})$$

Où  $\alpha$  est le paramètre de mixage. Si  $\alpha$  est suffisamment petit, les itérations convergent. Cependant, le rayon de convergence devient rapidement petit quand la dimension de la cellule unité augmente, particulièrement pour les systèmes métalliques. Plusieurs techniques de calculs ont été mises en évidence, parmi lesquelles on trouve la méthode de Broyden (1965) [25] qui s'effectue selon le schéma de la figure (I.1). Ce processus commence par une superposition des densités atomiques pour construire la densité cristalline initiale  $\rho_{in}$ , cette densité est utilisée par la suite

pour calculer le potentiel  $V(r)$  qui est utilisé dans la résolution des équations de Kohn et Sham d'une seule particule et la détermination de l'énergie de Fermi. Après cette étape, une nouvelle densité de sortie doit être créée et testée suivant certaines conditions de convergence. Alors, si cette densité obéit à ces conditions on s'arrête; sinon on mixe les densités de sortie et d'entrée suivant l'équation (I.42) et le processus se répète jusqu'à la convergence.



**Figure (I.1)** le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité (Méthode de Broyden schématisée) [25]

## Références Chapitre I

- [1] P. Hohenbergan W. KOHN: Inhomogenous electron gas. Physical, 136 (Issue 3B) (1964)



## Chapitre I: Théorie de la fonctionnelle de densité

- [2] W. Kohn et L.J. Sham: Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Physical Review, 140 No 4A, (1965) 1133.
- [3] T.L. Loucks, « The Augmented Plane Wave Methode », Benjamin, New York(1967)
- [4] E.Wimmer, H.Kramaur, M.Weinert and A.J.Freeman, Phys.Rev B 24, 864 (1981)
- [5] M. Born et R. Oppenheimer, Annalender Physik. 389, (1927) 457-484.
- [6] D. R. Hartree, Proc. Camb. Philos. Soc. 24 (1928) 89
- [7] J. Kohanoff, "Electronic structure calculations for solids and molecules", New York Cambridge university press(2006).
- [8] D. frenkel, "Introduction to Monte Carlo Methods", John von Neumann Institute for Computing (2004).
- [9] V. Fock, Z. Phys .61 (1930) 126
- [10] J.C. Slater, Phys. Rev. 81, (1951) 385-390.
- [11] N. Richard, CEA/DAM-Direction Ile de France 55 (2002) 451.
- [12] N. Troullier and J.L. Martins, Phys. Rev.B 43, 1993-2006 (1991)
- Physical Review, **140** No 4A, (1965) 1133.
- [13] W. Kohn and L.J.Sham, Phys. Rev. 140,A 1133 (1965)
- [14] Hand book of chimistry and physics,56th Edition, 1975,Ed.RC Weast, CRS Press
- [15] A.D. Becke Physical Review A, 38, (1988), 3098-3100.
- [16] J. P. Perdew. Y. Wang. Phys. Rev. B, (1992), 45, 244.
- [17] J. P. Perdew, Phys. 55 (1985)1665.
- [18] J. P. Perdew, Physica B172 (1991) 1.
- [19] P. John Perdew and Yue Wang Phys. B45 (1992) 13,244.
- [20] D. J. Singh and J. Ashkenazi Phys. B46 (1992) 11570.
- [21] M. Karling and J. Haglund Phys B45 (1992) 13293.
- [22] J. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof.Phys. Rev. Lette77 (1996) 3865.
- [23] W. Kohn et L.J. Sham: Self-consistent equations including exchange and correlation
- [24] D. Single, H. Krakauer, and C. S. Wang. Phys. B34 (1986) 8391
- [25] S. Bloom and T.K. Bergestresser, Solid State Commun.6, 465 (1968)

# Chapitre II

## Méthode de calcul (FPLMTO)

*« Je ne pense jamais  
au futur. Il vient bien  
assez tôt. »  
Albert Einstein*

## **Chapitre II : Méthode de calcul (FPLMTO)**

### **II.1 Introduction**

Les propriétés des matériaux sont aujourd'hui explorées par les méthodes de simulation quantiques dites méthodes de premier principe, en résolvant l'équation de la mécanique quantique à N corps dont la mécanique classique se confirme être insuffisante. Cependant il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger, qui est un problème extrêmement critique à résoudre à cause de l'interaction forte du système à plusieurs corps. Grâce au développement des techniques approximatives et le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les interactions entre les électrons et les ions qui constituent le système peuvent être décrites. Le caractère prédictif de ces méthodes autorise à classer les matériaux et même à proposer de nouveaux matériaux synthétiques, dans l'attente d'une réalisation expérimentale.

Dans les méthodes de premier principe, on cherche à modéliser un système quantique qui se compose d'un noyau et de  $N_e$  électrons en interaction. Donc pour déterminer l'état fondamental d'un système quantique il faut résoudre l'équation de Schrödinger. Le calcul de la structure électronique des atomes, des molécules ou des solides montre la possibilité de prédire les propriétés physiques des systèmes à plusieurs corps. Parmi les approches qui fournissent des informations indispensables sur ce genre de systèmes, on trouve la méthode LMTO (linear muffin-tin orbital) qu'on va utiliser au cours de nos calculs. Les méthodes MTO (Muffin-tin orbitals) ont été utilisées depuis longtemps dans les calculs de la structure électronique de la matière condensée. Au cours des années, plusieurs méthodes (MTO) ont été conçues et développées à fin d'améliorer les résultats de calcul. Le but majeur de cette méthode est de trouver le potentiel self-consistent utilisé. Elle est basée sur l'approximation de la densité locale (LDA) pour le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation utilisée dans la théorie de la fonctionnelle (DFT). [1]

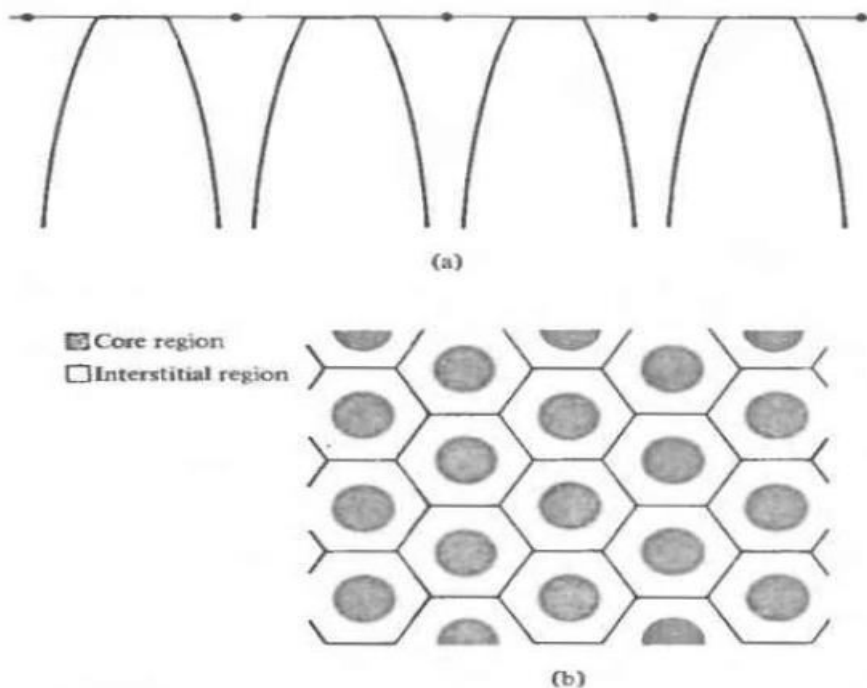
### **II.2. L'approximation Muffin-Tin (MT) :**

L'approximation muffin-tin est introduite principalement pour décrire un potentiel cristallin, elle se réfère aux sphères atomiques non superposées qui décrivent bien les structures solides compactes comme les structures cubiques faces centrées, cubiques centrées ou hexagonales compactes des métaux et des alliages. Il est clair que dans ces structures spécifiques, les espaces interstitiels résiduels sont très faibles. Cependant, les propriétés doivent être calculées de manière explicite à côté de la région intra-atomique. Ceci est effectué au moyen des ondes planes comme dans la méthode FP-LAPW (Full-potential Linearized Augmented Plane Wave) [2] qui, malgré sa grande précision, reste très coûteuse en temps de calcul. Les avantages incontestables apportés par

## Chapitre II: Méthode de calcul (FPLMTO)

la méthode LMTO résident dans son interprétation simple et dans la possibilité de mener des calculs très rapides. En particulier, cette méthode convient très bien pour une première description générale des propriétés électroniques des solides.

Le potentiel de muffin-tin est pris pour présenter un ion isolé à l'intérieur d'une sphère de rayon  $r_0$  autour de chaque nœud du réseau, et est pris égal à zéro (c'est -à- dire constant) ailleurs  $r_0$  étant choisi assez petit pour que les sphères ne se recouvrent pas.



(a) The muffin-tin potential, plotted along a line of ions. (b) The muffin-tin potential is constant (zero) in the interstitial regions and represents an isolated ion in each core region.

**Figure (II.1):** Potentiel de muffin-tin tracé dans les régions MTS et interstitielles. [2].

Le potentiel de muffin-tin peut être formellement défini pour tout  $r$  par :

$$\begin{aligned} U(r) &= V(|r - R|), \text{ lorsque } |r - R| < r_0 \text{ (région atomique ou de cœur)} \\ &= V(r_0) = 0, \text{ lorsque } |r - R| > r_0 \text{ (région interstitielle)} \end{aligned} \quad (\text{II.1})$$

Où  $r_0$  est plus petit que la moitié de la distance entre proche voisin; autrement dit, la sphère est celle inscrite dans la maille de Wigner-Seitz. Dans ce cas, il y a quelques complications techniques mineures qu'on évite en imposant à  $r_0$  d'être plus petit que cette distance.

## Chapitre II: Méthode de calcul (FPLMTO)

Si nous acceptons que la fonction  $V(r)$  s'annule lorsque son argument dépasse  $r_0$ , alors nous pouvons écrire  $U(r)$  très simplement comme :

$$U(r) = \sum_R V(|r - R|) \quad (\text{II.2})$$

Cette méthode LMTO (linear muffin-tin orbital) [3-10] est la plus utilisée dans le calcul de la structure électronique ces dernières années. Pour augmenter le nombre de systèmes auxquels, la méthode LMTO peut être appliquées, plusieurs techniques ont été développées et mises à la disposition [11-16]. Parmi ces techniques on trouve la méthode FP-LMTO (Full Potentiel linear muffin-tin orbital). Les fonctions de base de cette approche ressemblent beaucoup plus aux fonctions d'ondes mais elles ne le sont pas.

### II.3 Instruction de base

Dans cette méthode, l'espace cristallin est divisé en sphères d'atome noté (MTS) au centre et le reste forme la région interstitielle noté (IR). La densité de charge  $\rho_\tau(\vec{r}_\tau)$  et le potentiel effectif  $V_\tau(\vec{r}_\tau)$  sont augmentés par des harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères :

$$\rho_\tau(\vec{r}_\tau) = \sum_L \rho_{L\tau}(\vec{r}_\tau) i^l Y_L(\vec{r}) \quad (\text{II.3})$$

$$V_\tau(\vec{r}_\tau) = \sum_L V_{L\tau}(\vec{r}_\tau) i^l Y_L(\vec{r}) \quad (\text{II.4})$$

L'équation de Schrödinger est résolue en termes du principe de la méthode variationnelle :

$$(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda})\psi_{k\lambda} = 0 \quad (\text{II.5})$$

$$\psi_{k\lambda}(\vec{r}) = \sum_{Lk\tau} A_{Lk\tau}^{k\lambda} \chi_{Lk\tau}^k(\vec{r}) \quad (\text{II.6})$$

Et l'équation de la valeur propre est donnée par:

$$\sum_{Lk\tau} \langle \chi_{Lk\tau}^k | -\nabla^2 + V | \chi_{Lk\tau}^k \rangle - E_{K\lambda} \langle \chi_{Lk\tau}^k | \chi_{Lk\tau}^k \rangle A_{Lk\tau}^{k\lambda} = 0 \quad (\text{II.7})$$

### II.4 Fonctions de base

## Chapitre II: Méthode de calcul (FPLMTO)

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 multiplié par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie.

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 :

$$(-\nabla^2 - \varepsilon)f(r, \varepsilon) = 0 \quad (\text{II.8})$$

avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne

$$\varepsilon_v = K_v^2 \quad (\text{II.9})$$

En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de l'énergie cinétique est de

$$K_v^2 = 0 \quad (\text{II.10})$$

Dans les développements de la méthode LMTO pour un potentiel de forme arbitraire (full potentiel), un ensemble de base est évidemment utilisé afin d'augmenter la liberté variationnelle des fonctions de base, alors que, les développements d'une nouvelle technique LMTO évitent ce problème.

La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total (full potentiel) dans le calcul est l'utilisation du principe variationnel. Certaines techniques ont été développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode LMTO. Elles incluent les transformées de Fourier dans les régions interstitielles, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonction 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 orbitales muffin-tin sont définies dans l'espace entier

$$\chi_{Lk\tau}(r_\tau) = \begin{cases} \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) & r_\tau < S_\tau \\ H_{Lk\tau}(r_\tau) & r_\tau > S \end{cases} \quad (\text{II.11})$$

## Chapitre II: Méthode de calcul (FPLMTO)

Il existe différentes techniques pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode (LMTO). Elles impliquent les transformées de Fourier dans la région interstitielle et les harmoniques sphériques au centre dans les cellules atomiques.

La technique (Linear-response LMTO) a été développée en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier. Les ondes planes partielles ou les orbitales muffin-tin sont définies dans l'espace entier comme suit :

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \quad \mathbf{r}_\tau < \mathbf{S}_\tau \quad (\text{II.12})$$

Et

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \quad \mathbf{r}_\tau > \mathbf{S}_\tau \quad (\text{II.13})$$

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

### II.4.1 Sphères muffin-tin

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

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}) = \sum_R e^{ikR} \chi_{Lk\tau}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}) \quad (\text{II.14})$$

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

$$\sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(\mathbf{r} - \mathbf{R} - \boldsymbol{\tau}) = - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{l'\tau} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{II.15})$$

Pour que les constantes de la structure  $S_{L'\tau'L\tau}^k(k)$  se stabilisent il faut que

$$\gamma_{l'\tau} = \frac{1}{S_\tau(2l+1)} \quad (\text{II.16})$$

## Chapitre II: Méthode de calcul (FPLMTO)

Par combinaison on obtient :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_{\tau'}) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_{\tau'}) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{II.17})$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère muffin-tin montre que:

$$J_{Lk\tau}(r_{\tau}) \rightarrow \Phi_{Lk\tau}^J(r_{\tau}) \quad (\text{II.18})$$

Où  $\Phi_{Lk\tau}^J(r_{\tau})$  est une combinaison linéaire de  $\phi_{\nu}$  et  $\&$ , avec la condition d'augmentation du lissage vers la sphère.

Alors, les fonctions de base dans la sphère muffin-tin sont réécrites sous la forme suivante :

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_{\tau'}) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_{\tau'}) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \Phi_{L'k\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{II.19})$$

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

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_{\tau'}) = H_{Lk\tau}(r_{\tau'}) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad (\text{II.20})$$

Les fonctions radiales numériques sont données par:

$$\Phi_{Lk\tau}^k(r_{\tau}) = a_{lk\tau}^H \phi_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_{\nu}) + b_{lk\tau}^H \&_{Lk\tau}(r_{\tau}, E_{\nu}) \quad (\text{II.21})$$

Où

$$a_{lk\tau}^H = +W \left\{ \&_{Lk\tau} H_{Lk\tau} \right\} \quad (\text{II.22})$$

$$b_{lk\tau}^H = -W \left\{ \phi_{Lk\tau} H_{Lk\tau} \right\} \quad (\text{II.23})$$

$$a_{lk\tau}^J = +W \left\{ \&_{Lk\tau} H_{Lk\tau} \right\} \quad (\text{II.24})$$

$$b_{lk\tau}^J = -W \left\{ \phi_{Lk\tau} H_{Lk\tau} \right\} \quad (\text{II.25})$$



## Chapitre II: Méthode de calcul (FPLMTO)

Avec  $W_{fg} = S^2 (f'g - fg')$  et les coefficients  $a_{lk\tau}$  et  $b_{lk\tau}$  fournissent un lissage similaire avec  $\phi_{lk\tau}$ .

Les propriétés d'ortho normalisation sont données par les relations suivantes:

$$\int_0^{S_\tau} \phi_{vlk\tau}^2(r) r_\tau^2 dr_\tau = W \left\{ \phi_{vlk\tau} \phi_{vlk\tau} \right\} = 1 \quad (\text{II.26})$$

$$\int_0^{S_\tau} \phi_{vlk\tau}(r_\tau) \phi_{vlk\tau}(r_\tau) r_\tau^2 dr_\tau = 0 \quad (\text{II.27})$$

### **II.5. Fonctions lisses de Hankel (Smooth Hankel functions)**

La fonction enveloppe de la méthode (LMTO) standard est une fonction de Hankel dont le paramètre d'énergie est nul ou négatif, 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. Le nécessaire de la modification 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 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'intégrale numérique peut être faite en utilisant une maille plus brute.

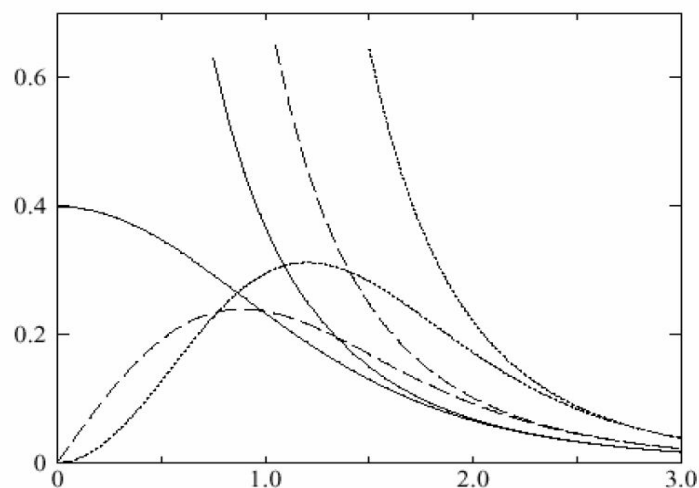
#### **II.5.1 Propriétés de base**

Dans le contexte de la réalisation du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [17,18] peut être prise de la figure (II.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  $\varepsilon = -k^2$ .

## Chapitre II: Méthode de calcul (FPLMTO)

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 quand le gaussien  $[\exp(-r^2/R_{sm}^2)]$  est négligeable, c'est-à-dire pour  $r > 3R_{sm}$ . Quand  $R_{sm}$  est croissant, la dérivation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de  $r$  et la fonction résultante est fortement lissée.

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 (II.2)** 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 standard 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  $1/r^{l+1}$ . [17-18]

### II.5.2 Formalisme des fonctions de Hankel lissées

## Chapitre II: Méthode de calcul (FPLMTO)

On définit les fonctions de Hankel lissées comme suite : La fonction de Hankel, habituellement pour le moment angulaire nul, est  $h_0(r) = e^{-kr}/r$  où  $k$  définit la décroissance à des grands rayons. Comme une fonction de  $r = |r|$  dans l'espace tridimensionnel,  $h_0$  satisfait l'équation :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi\delta(r) \quad (\text{II.28})$$

Où  $\varepsilon = -k^2$  est l'énergie liée à la fonction, la valeur étant 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 d'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 prend, en dehors, la forme d'une Gaussienne :

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi g_0(r) \quad (\text{II.29})$$

Une normalisation convenable est donnée par  $g_0(r) = C \exp^{-(r/2R_{2sm})}$ . La fonction de Hankel lissée s'approche alors de la fonction standard pour une grande valeur de  $r$ . Pour  $r$  plus petit, elle 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 des états : s, p, d et cetera. Ceux-ci peuvent être obtenus immédiatement en appliquant un opérateur différentiel  $Y_L(-\nabla)$ , défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique  $y_L(r) = r^l Y_L$  est un polynôme en  $x$ ,  $y$ , et  $z$ , par exemple  $C(x^2 - y^2)$ . En substituant les dérivées partielles  $-\partial_x$ ,  $\partial_y$  et  $\partial_z$  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 :

$$(\Delta + \varepsilon)H_L = -4\pi G_L(r) = -4\pi y_L(-\nabla)g_0(r) \quad (\text{II.30})$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, telle que l'intégrale 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 [18].

### II.5.3 Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel

La première raison de l'utilisation des fonctions de base des fonctions lissées de Hankel est qu'elles peuvent réduire la taille de l'ensemble de base, conduisant ainsi à un gain substantiel dans l'efficacité. Pour montrer ceci, notons que les fonctions de base de (LMTO) standard ne sont pas en fait optimales comme une base pour représenter le cristal ou les fonctions d'ondes moléculaires.

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 (II.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 le matériau énergie qui devient négative. La fonction d'onde est courbée en dehors de la sphère muffin-tin. 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 de (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'atomes. 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 « s.p » 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 de (LMTO) standard est que les éléments de la matrice pour le potentiel interstitiel sont représentés selon l'équation suivante :

$$V_{ij}^{(IR)} = \int_{IR} H_i^*(r) V(r) H_j(r) dr \quad (\text{II.31})$$

## Chapitre II: Méthode de calcul (FPLMTO)

Comme décrit ci-dessus, les intégrales peuvent être obtenues par l'intégration sur la cellule unité complète en utilisant une maille régulière ensuite en 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. Considérant, par exemple, le silicium avec un rayon muffin-tin de 2.2 bohr. Pour la base de (LMTO) standard, le lissage doit être apparent seulement à l'intérieur de la sphère muffin-tin, 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'espacement demandé de la maille d'intégration est approximativement 0.35 bohr. Si les fonctions se courbent au dessus à l'extérieur de la sphère (M.T), 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 ainsi que l'effort de calcul seront divisés par huit. On peut mentionner que dans l'implémentation finale, les éléments de la matrice du potentiel lissé sont calculés dans l'espace réciproque.

### **II.6 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 lisses « 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 [20], 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 pseudo-potentiel [21] à un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudo potentiel 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 pseudo potentiel 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.

## II.7 Matrices du chevauchement et Hamiltonien pour la partie non muffin-tin (-MT)

Les matrices de chevauchement et l'Hamiltonien sont séparés par les contributions suivantes :

$$H_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,NMT} + k^2 O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} + V_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} \quad (\text{II.32})$$

$$O_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} \quad (\text{II.33})$$

Où le premier terme dans la matrice H représente la contribution de la partie muffin-tin de l'Hamiltonien d'un électron et le second terme est la correction non muffin-tin dans l'espace (M.T). 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 également en contributions à l'intérieur des sphères et des régions interstitielles.

La partie muffin-tin des matrices de chevauchement et l'Hamiltonien sont définies par les équations suivantes :

$$H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} = \left\langle \chi_{L'k'\tau'}^K \left| -\nabla^2 + V^{MT} \right| \chi_{Lk\tau}^K \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad (\text{II.34})$$

$$O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} = \left\langle \chi_{L'k'\tau'}^k \left| \chi_{Lk\tau}^K \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad (\text{II.35})$$

## II.8 La contribution d'échange et de corrélation

Le potentiel d'échange et de corrélation, en utilisant l'approximation (LDA), est différent du potentiel coulombien car il n'est pas linéaire. Pour cette raison, il faut supposer que la partie non sphérique de la densité de charge est petite, c'est-à-dire :

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \rho_{L=0\tau}(r_{\tau})Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(r_{\psi})i^L Y_L(\hat{r}_{\tau}) = \rho_{\tau}^{sph}(r_{\tau}) + \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) \quad (\text{II.36})$$

Alors :

$$V^{xc}[\rho_{\tau}(r_{\tau})] = V^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}] + \left. \frac{dV^{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2 V^{xc}}{d^2 \rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 \quad (\text{II.37})$$

Où :

$$[\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 = \delta^2 \rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \delta^2 \rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^L Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad (\text{II.38})$$

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

$$V_{\tau}^{xc}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(r_{\tau}) i^L Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad (\text{II.39})$$

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

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho}; \eta^{xc} = \frac{d^2 V^{xc}}{d^2 \rho}; \gamma^{xc} = \frac{d^3 V^{xc}}{d^3 \rho} \quad (\text{II.40})$$

## II.9 Les fonctions d'onde

La fonction d'onde décrite par l'équation (II.6) 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.

$$\psi_{K\lambda}(r_{\tau}) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} \Phi_{Lk\tau}^H(r_{\tau}) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} \Phi_{Lk\tau}^J(r_{\tau}) \quad (\text{II.41})$$

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

## Chapitre II: Méthode de calcul (FPLMTO)

$$\psi_{K\lambda}(r_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} H_{Lk\tau}(r_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} J_{Lk\tau}(r_\tau) \quad (\text{II.42})$$

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 :

$$S_{Lk\tau}^{K\lambda} = \sum_{L'\tau'} S_{L'\tau'}^K(k) A_{L'k\tau'}^{K\lambda} \quad (\text{II.43})$$

### II.10 Calcul de la densité de charge

La densité de charge comprend deux composantes, la densité de charge totale, à l'intérieur de la sphère (M.T), et la densité de charge à l'extérieur de la sphère (M.T).

La densité de charge à l'intérieur de la sphère (M.T) est donnée comme un développement d'harmoniques sphériques.

$$\rho_\tau(r_\tau) = \sum_L \rho_{L\tau}(r_\tau) i^l Y_L(\hat{r}_\tau) \quad (\text{II.44})$$

De la même manière pour la densité de charge à l'extérieur de la sphère (M.T).

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 transformations des coefficients variationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$T_{L'k'Lk}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A_{L'k'\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \quad (\text{II.45})$$

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

$$T_{l'm'k'l'k}^{\tau(i)} = \sum_\gamma \sum_{m_1 m_2} U_{m'm_1}^{l*}(\gamma) T_{l'm_1 k l m_2 k}^{\tau(i)} U_{m m_2}^l(\gamma) \quad (\text{II.46})$$

### II.11 Harmoniques sphériques

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



## Chapitre II: Méthode de calcul (FPLMTO)

$$Y_{ml}(\hat{r}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (\text{II.47})$$

Qui est ortho-normalisée dans une sphère S.

$$\int_S Y_{m'l'}^*(\hat{r}) Y_{ml}(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_{n\delta_{m'm}} \quad (\text{II.48})$$

Et les  $P_l^m$  sont des polynômes de Legendre augmentés tandis que  $\alpha_{lm}$  sont des coefficients de normalisation. L'expansion des deux harmoniques sphériques est donnée par :

$$Y_{L'}^*(\hat{r}) Y_L(\hat{r}) = \int_{L''} C_{L'L}^{L''} Y_{L''}(\hat{r}) d\hat{r} \quad (\text{II.49})$$

Où

$$C_{L'L}^{L''} = \int_{L''} Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}) Y_L^*(\hat{r}) d\hat{r} \quad (\text{II.50})$$

$$C_{l'm'lm}^{l''-m'} = C_{l''m-m'lm}^{l''-m'} = (-1)^{m-m'} C_{lm'l'm'}^{l''m'-m} \quad (\text{II.51})$$

Sont des coefficients de Gaunt.

### II.12 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 évidents. 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 semblables 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 rapides. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.

## Chapitre II: Méthode de calcul (FPLMTO)

- 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  $-\Delta H_L(r) = \varepsilon H_L(r)$  où  $\varepsilon = -k^2$  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.
1. 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.

En tant qu'inconvénient principal, la complexité de l'approche doit être soulignée. En plus du grand effort de l'exécution, deux conséquences principales sont comme suit :

1. 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 indiqués.
2. 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 entre deux fonctions d'onde.

### Références Chapitre II

- [1] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys.Rev.B23, 5048 (1981).

## Chapitre II: Méthode de calcul (FPLMTO)

- [2] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, solid state physics, Copyright © by harcourt, Inc (1976).
- [3] O.K. Andersen, Solid State Commun.13, 133 (1973).
- [4] O.K. Andersen and R.G. Wolley, Mol. Phys.26, 905 (1973).
- [5] O.K. Andersen, Phys .Rev.B 12, 3060 (1975).
- [6] A.R. William, J. Kubler, and C.D. Gelatt, Phys .Rev.B 19, 6094 (1979).
- [7] H.L. Skriver, The LMTO Method (Springer-Verlag,Berlin,1984).
- [8] O.K. Andersen and O. Jepsen , Phys .Rev. Lett.53,2571 (1984).
- [9] O.K. Andersen , O .Jepsen , and D.G''otzel, in Highlights of Condensed-Matter Theory, edited by F.Bassani, F.Fumi and M.P.Tosi (North Holland,New York, (1985).
- [10] W.R.L Lambrecht and O.K. Andersen, Phys .Rev.B 34,2439 (1986).
- [11] G.W. Fernando, B,R.Cooper,M.V.Ramana,H.Krakauer,and C.Q.Ma , Phys .Rev.B Lett.56,2299 (1986).
- [12] J.M. Wills and B,R. Cooper ,Phys .Rev.B 36,3809 (1987).
- [13] M. Springborg and O.K. Andersen, J. Chem.Phys .87,7125(1987).
- [14] M. Methfessel, Phys. Rev. B 38, 1537 (1988).
- [15] M. Methfessel, C.O. Rodriguez ,O.K. Andersen ,Phys. Rev. B 40, 2009 (1989).
- [16] S. Savrasov and D. Savrasov, Phys. Rev. B 46, 12181 (1992).
- [17] M. Methfessel, PhD thesis, Katholieke Universiteit Nijmegen (1986).
- [18] E. Bott, Diplomarbeit, Technical University Darmstadt; E. Bott, M. Methfessel, (1997).
- [19] E.Bott, Diplomarbeit, Technical University Darmstadt (1997);E.Bott,M.Methfessel,W.Krabs, and P.C Smidt, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).
- [20] O. K. Andersen, Phys. Rev B12, 3060 (1975).
- [21] G. B. Bachelet, D. R. Haman & M. Schlüter, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982)



# *Chapitre III*

## *Généralités sur les skutterudites*

*« Ce qui compte ne peut pas toujours  
être compté, et ce qui peut être compté  
ne compte pas forcément. »*

*Albert Einstein*

## Chapitre III : Généralités sur Les skutterudites

### III.1. Introduction

Les skutterudites ont tiré leurs noms du minéral naturel  $\text{CoAs}_3$  découvert dans les gisements de la ville norvégienne Skutterud en 1845. Ce minéral le tri-arséniure de cobalt s'appelle skutterudite. Les skutterudites se répartissent en des composants binaires et ternaires.

Les éléments binaires possèdent la formule chimique  $\text{MX}_3$  où M est un atome de métal de transition (*Co, Rh et Ir*) et X un atome de type pnictogène (*P, As et Sb*) [1]. Ils comportent neuf composés. La structure de ces matériaux dérive de celle du minéral  $\text{CoAs}_3$ . La structure de la skutterudite binaire comporte deux vides ou cages dans chaque cellule unitaire qui sont assez grands pour accueillir une variété d'atomes. Ce sont les plus étudiés depuis 10 ans par raison de leur caractère thermoélectrique. [2-3]

Ils se définissent par une très grande conductivité thermique ( $>20 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) ce qui a permis à ces composés d'être des matériaux thermoélectriques persistants [3]. Les éléments ternaires sont formés en introduisant des atomes dans les cages vides des skutterudites binaires. En 1977, Jeitschko et al. [4] insérèrent pour la première fois une terre rare dans les cages (voir fig.I.1) des Skutterudites binaires pour former une Skutterudite ternaire ou Skutterudite remplie (filled Skutterudites) de formule chimique  $\text{RM}_4\text{X}_{12}$  ( $R = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb, U, Th, Sr}$ ;  $M = \text{Fe, Ru, Os}$  et  $X = \text{P, As, Sb}$ ). Depuis, il a été montré que de nombreux autres éléments peuvent être insérés dans la structure. [5-10]

### III.2 Structure cristalline des Skutterudites

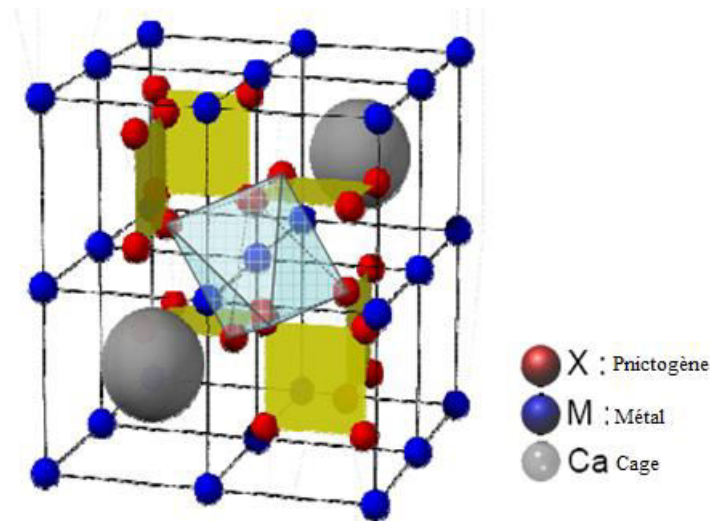
#### III.2.1. Structure cristalline des Skutterudites binaires

La structure cristalline des Skutterudites binaires  $\text{MX}_3$ , a été établie en 1928 par Oftedal [11]. D'après Oftedal, l'arrangement atomique dans la Skutterudite, a classifié le minéral  $\text{CoAs}_3$  dans le groupe d'espace  $Im\bar{3}$  (#204). Les atomes d'une skutterudite binaire se répartissent comme suit [12-13] tel que l'atome M occupe les positions cristallographiques 8c de la maille élémentaire  $(1/4, 1/4, 1/4)$ , les atomes X occupent les positions cristallographiques 24g  $(0, y, z)$ . La maille cubique centrée contient 32 atomes. Elle se divise en huit sous-réseaux cubiques simples de côté  $a/2$  ( $a$  étant le paramètre de maille) constitués par les atomes M où, viennent s'insérer les atomes X sous forme de complexes plans  $X_4$  pratiquement carrés comme le montre la figure (III.1).

### Chapitre III: Généralités sur les skutterudites

Deux des huit petits cubes restent donc vides donnant lieu à deux cavités ou cages (dont le centre est à la position cristallographique 2a) par maille élémentaire [14].

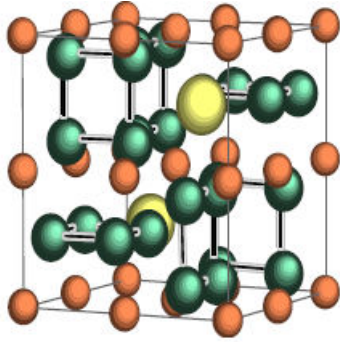
La structure cristallographique est absolument déterminée en connaissant les trois paramètres  $y$ ,  $z$  (positions des atomes X) et  $a$  (paramètre de la maille) et en connaissant aussi le groupe d'espace. La structure peut alors être donc décrite en plaçant l'atome M (site 8c) à l'origine de la maille, l'ensemble des positions prises par le métal de transition M constitue un réseau cubique simple. Au centre des six cubes sur huit se trouve un anneau rectangulaire de pnictogènes X. Ces cubes sont perpendiculaires aux trois directions cristallographiques (100), (010), (001). Les deux derniers cubes sont occupés et correspondent aux sites cristallographiques 2a. Ce qui permet de mettre en évidence les liaisons X-X.



**Figure (III.1)** Structure cristalline d'une skutterudite binaire. [14]

#### III.2.2 Structure cristalline des Skutterudites ternaires

En 1977, Jietschko et Braun [4] ont montré 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 remplie ou « filled Skutterudite » de formule générale  $RM_4X_{12}$  ( $R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb, U, Sr, Th$  ;  $M = Fe, Ru, Os$  et  $X = P, As, Sb$ ). fig. (III.2) représente la skutterudite remplie.



**Figure (III.2)** Structure cristalline d'une skutterudite remplie X pnictogène(vert) M métal (rouge) atome remplisseur (jaune) [16]

Comme les skutterudites binaires, les skutterudites ternaires cristallisent dans le groupe  $Im\bar{3}$  (#204) [12] avec l'ion électropositif  $R$  dans le site (2a) occupant la position (0, 0, 0). L'ion remplisseur  $R$  joue le rôle de balance électronique et neutralise la structure en fournissant les électrons manquants. Alors qu'aucune skutterudite binaire ne se forme avec les métaux de transition du fait d'un déséquilibre de charge tout à fait clair.

les quatre atomes du métal de transition  $M$  sont dans le site (8c) occupant les positions  $(1/4, 1/4, 1/4)$  ;  $(3/4, 3/4, 1/4)$  ;  $(1/4, 1/4, 3/4)$  ;  $(1/4, 3/4, 3/4)$  et les douze pnictogènes  $X$  dans le site (24g) occupant les positions  $(0, y, z)$  ;  $(0, -y, z)$  ;  $(0, y, z)$  ;  $(0, y, -z)$  ;  $(0, y, z)$  ;  $(0, y, z)$  ;  $(y, 0, z)$  ;  $(y, 0, -z)$  ;  $(-y, 0, z)$  ;  $(y, z, 0)$  ;  $(-y, z, 0)$  ;  $(y, -z, 0)$ . [12]

Donc ces positions dépendent des paramètres  $y$  et  $z$ . La maille primitive des skutterudites remplies possède une structure cubique. De ce fait, 34 atomes résident dans la maille élémentaire [15] qui a une forme cubique centrée dans laquelle chaque ion  $R$  est entouré par douze atomes de  $X$  et huit ions de  $M$ . Le paramètre de la maille élémentaire augmente avec le type de l'atome inséré dans le vide. Donc La formule générale d'une skutterudite remplie est de  $R_2M_8X_{24}$ , ou de manière plus commune  $RM_4X_{12}$  en considérant la maille unitaire rhomboédrique.[16]

### III.2.3. Particularité des skutterudites remplies ( $RM_4X_{12}$ )

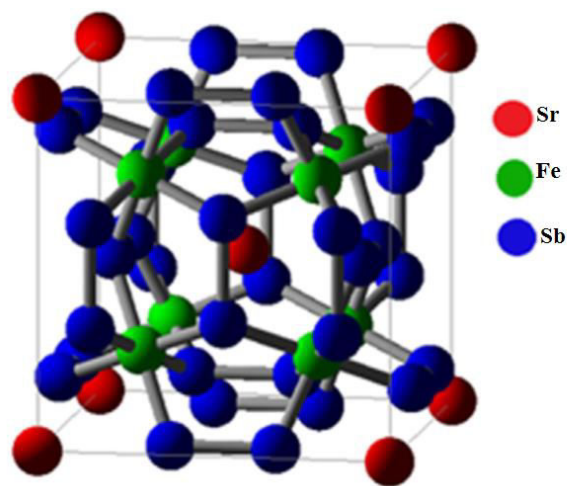
L'intégration des atomes de remplissage dans la cage de la structure cristalline des skutterudites exige une diminution rapide de la conductivité thermique du réseau. Cette diminution est due aux vibrations (oscillations anharmoniques) « rattling » des atomes de remplissage (R) qui manifestent plus que les autres atomes de la structure par rapport à leur position d'équilibre. L'ion électropositif (R) est faiblement lié à son environnement [2]. Ceci se



### Chapitre III: Généralités sur les skutterudites

traduit par une amplitude de vibration importante, et donc par des paramètres de déplacement thermique élevés qui sont environ trois fois plus élevés pour la terre-rare que pour le pnictogène ou le métal de transition. Ces vibrations des atomes de remplissages arrangent les phonons transportant la chaleur, et par conséquent la conductivité thermique de ces types de solides se réduit [17]. Slack prévoit pour la première fois, en 1995, que la présence des atomes dans les cages du système de skutterudite réduirait fortement la conductivité thermique totale. Il propose encore, dans la même année, la notion PGEC (Phonon – Glass-Electron- Crystal) [18]. Un matériau, selon PGEC posséderait les propriétés électroniques d'un semi-conducteur et aurait les propriétés thermiques d'un matériau amorphe.

Dans notre thèse nous avons choisi l'alcalino-terreux (Sr) comme un atome remplisseur électropositif fournit les électrons manquants, sature la liaison et neutralise électriquement la structure. La base de la skutterudite remplie est formée par le complexe chargé  $[M_4X_{12}]^{4-}$   $M$  représente le métal de transition  $Fe$  et  $X$  représente l'antimoine  $Sb$ . Ce remplissage de la cage vide est rendu possible par la substitution occurrente du métal de transition par un élément possédant un électron de moins pour compenser les électrons apportés par l'ion électropositif  $Sr$ . En conséquence ce remplissage favorise la modification de la conductivité électrique et de la conductivité thermique.



**Figure (III.3)** Structure de la skutterudite pleine  $SrFe_4Sb_{12}$ .

### **III.3. Propriétés de la skutterudite $SrFe_4Sb_{12}$**

#### **III.3.1. Propriétés structurales**

## Chapitre III: Généralités sur les skutterudites

Les paramètres des réseaux à l'équilibre sont déterminés après avoir ajusté l'énergie totale en fonction du volume de la skutterudite de strontium, par l'équation d'état de Murnaghan [19] donnée par :

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

$$V = V_0 \left( 1 + \frac{B'P}{B} \right)^{1/B'} \quad (\text{III.2})$$

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 :

$$B_0 = V \frac{d^2 E_{Tot}}{dV^2} \quad (\text{III.3})$$

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

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (\text{III.4})$$

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 pression zéro,  $B$  et  $B'$  sont le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression respectivement.

### **III.3.2. Propriétés élastiques de la skutterudite $SrFe_4Sb_{12}$**

#### **III.3.2.1 Introduction**

Un matériau solide se déforme à cause des forces qui lui sont appliquées. Il est dit élastique s'il retrouve sa forme et sa taille initiale après que les forces appliquées se rompent.

#### **III.3.2.2. Constantes élastiques**

L'élasticité représente la réponse du matériau aux forces appliquées. Ces forces sont décrites à l'aide de ce qu'on appelle tenseurs des contraintes déterminant la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent. Les raisons physiques du comportement élastique diffèrent d'un matériau à un autre. Pour les métaux le treillage atomique change de taille et de forme quand des forces leurs sont appliquées. Quand les forces sont supprimées le système retourne à son état original. Les réponses relatives à ces forces sont appelées déformations et sont similairement décrites par des tenseurs. Le module élastique définit le rapport contrainte/déformation. Pour les faibles

### Chapitre III: Généralités sur les skutterudites

contraintes, ce module est constant et le matériau retrouve ses conditions initiales en anéantissant ces contraintes. Le matériau prototype subit une transformation plastique si on lui applique des grandes contraintes. Quand la force agit sur une seule dimension, la contrainte est appelée compression. La contrainte est dite hydrostatique, lorsque les forces agissent selon toutes les directions.

Si les forces agissent en vue de déplacer les plans parallèles du solide, alors dans ce cas on parle de contraintes de cisaillement. Quant au niveau microscopique, cela provoque le glissement des plans des atomes les uns par rapport aux autres. Le changement de forme s'explique par des défauts cristallins dans le matériau.

Le comportement élastique des solides est formellement lié à la rigidité de la liaison atomique. On peut prévoir certains aspects du comportement élastique d'un échantillon, si le type de liaison dans un solide particulier est connu par exemple les modules d'élasticité  $C_{ij}$ . Les paramètres  $C_{ij}$  déterminent la réponse du cristal aux forces externes et fournissent des informations sur la stabilité de la structure cristalline, sur les caractéristiques des liaisons entre plans atomiques adjacentes et même sur le caractère anisotrope des liaisons. Chacune de ces constantes élastiques représente une mesure de la dureté pour un type particulier de déformation de la maille unitaire représentée par l'équation suivante :

$$\sigma_{ij} = C_{ij} \varepsilon_j \quad (\text{III.5})$$

La skutterudite étudié  $SrFe_4Sb_{12}$  possède une structure cristalline cubique. Sachant que les matériaux cubiques ne possèdent que trois constantes élastiques indépendantes,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  [20]

Alors par raison de symétrie on a :

$$C_{11} = C_{22} = C_{33} \quad (\text{III.6})$$

$$C_{12} = C_{23} = C_{31} = C_{21} = C_{32} = C_{13} \quad (\text{III.7})$$

$$C_{44} = C_{55} = C_{66} \quad (\text{III.8})$$

$$C_{14} = C_{15} = C_{16} = C_{24} = C_{25} = C_{26} = C_{34} = C_{35} = C_{36} = 0 \quad (\text{III.9})$$

### Chapitre III: Généralités sur les skutterudites

Ces facteurs sont évalués par le calcul de l'énergie totale pour un système perturbé. En revanche, on a utilisé la méthode de Mehl [21] afin de les calculer. Cette méthode impose la conservation du volume de l'échantillon sous effet de pression.

Pour calculer les modules d'élasticité  $C_{11}$  et  $C_{12}$ , on a appliqué le tenseur de contrainte orthorhombique suivant;

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (\text{III.10})$$

Ou  $\delta$  est la contrainte appliquée

L'application de cette contrainte influe sur le calcul de l'énergie totale qui prend la forme suivante.

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})v_0\delta^2 + 0[\delta^4] \quad (\text{III.11})$$

Avec  $E(0)$  est l'énergie du système à l'état initial (sans contrainte)

Afin de calculer le coefficient  $C_{44}$ , on utilise le tenseur de contrainte monoclinique suivant en maintenant le volume fixé.

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (\text{III.12})$$

Dans ce cas aussi, l'expression de l'énergie totale change de forme, elle devient :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2}C_{44} V_0\delta^2 + 0[\delta^4] \quad (\text{III.13})$$

### Chapitre III: Généralités sur les skutterudites

Pour un cristal cubique isotrope, le module de compression s'écrit en fonction de  $C_{11}$  et  $C_{12}$  comme suit [24-25]

$$B = \frac{C_{11}+2C_{12}}{3} \quad (\text{III.14})$$

Les modules d'élasticité  $C_{11}$  et  $C_{12}$  sont déterminés en combinant les équations précédentes. Et le module d'élasticité  $C_{44}$  est déduit directement de l'équation (III.13).

#### III.3.2.3. Constantes mécaniques

Le fait de calculer les constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , il est facile d'en déduire les constantes mécaniques dont on a besoin. Le tableau (III.4) regroupe les constantes mécaniques usuelles en fonction des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ .

**Tableau (III.1)** Certaines constantes mécaniques en fonction des constantes élastiques

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

#### III.3.2.4. Température de Debye

Après avoir calculé le module de Young  $E$ , le module de compressibilité  $B$  et le module de cisaillement  $G$ , on peut facilement obtenir la température de Debye  $\theta_D$ , qui est un paramètre lié à plusieurs propriétés physiques telles que les constantes élastiques la chaleur spécifique, les excitations vibratoires résultant exclusivement des vibrations acoustiques. La température de

## Chapitre III: Généralités sur les skutterudites

Debye  $\theta_D$  est reliée à travers les constantes élastiques par l'intermédiaire de la vitesse moyenne du son  $v_m$  exprimée par la relation suivante [24-26]

$$\theta_D = \frac{h}{k_b} \left( \frac{3n}{4\pi V_a} \right)^{\frac{1}{3}} v_m \quad (\text{III.15})$$

Avec  $h = 6,62607004 \times 10^{-34} \text{ m}^2\text{kg s}^{-1}$  Constante de Plank,

$k_b = 1,38064852 \times 10^{-23} \text{ m}^2\text{kg s}^{-2}\text{k}^{-1}$  Constante de Boltzmann et  $V_a$  est le volume à l'état d'équilibre.

$$v_m = \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right)^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{III.16})$$

$$v_t = \left( \frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.17})$$

$$v_l = \left( \frac{3B+4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{III.18})$$

Avec  $v_m$ ,  $v_t$  et  $v_l$  représente la vitesse moyenne du son, la vitesse transversale et la vitesse longitudinale respectivement [27-28].

### III.3.3. Propriétés thermodynamiques de la skutterudite $\text{SrFe}_4\text{Sb}_{12}$

#### III.3.3.1. Introduction

Dans cette étape de calcul, nous avons prédit le comportement thermodynamique de la skutterudite de strontium  $\text{SrFe}_4\text{Sb}_{12}$  en fonction de la température en utilisant le modèle quasi-harmonique de Debye implanté dans le code de Gibbs.(QHD) [29-30]

#### III.3.3.2. Thermodynamique

Les propriétés thermodynamiques d'un matériau sont extrêmement liées aux vibrations du réseau c'est-à-dire aux phonons. C'est la partie de la physique qui traite les relations permettant de déterminer formellement les échanges d'énergie sous forme de travail mécanique et de chaleur dans le cadre de l'étude des transformations de la matière. La connaissance de l'équation d'état (EOS) et du potentiel chimique permet la détermination des propriétés thermodynamiques. L'équation d'état d'une phase cristalline décrit son comportement en fonction du changement des paramètres

### Chapitre III: Généralités sur les skutterudites

macroscopiques tels que la pression et la température. Le changement et la stabilité de phase sont engendrés par la grandeur du potentiel chimique. Du point de vue théorique, le calcul de ces grandeurs par des approches du premier principe, représente un des objectifs principaux de la physique et de la chimie du solide. En menant un système à une température  $T$  et en lui subissant une pression  $P$  hydrostatique constante, l'état d'équilibre de la phase cristalline correspond alors à la minimisation de l'énergie de Gibbs [31] (hors équilibre)

$$G(P, T) = E(V) + PV + A_{vib} \quad (\text{III.19})$$

Avec  $E(V)$  est l'énergie totale du cristal, obtenue par différentes méthodes de simulations.

Et  $A_{vib}$  est l'énergie vibrationnelle libre de Helmholtz qui contient la contribution vibrationnelle.

$$A_{vib} = \int_0^\infty \left[ \frac{1}{2} h\omega + K_B T \ln(1 - e^{-\frac{h\omega}{K_B T}}) \right] g(\omega) d\omega \quad (\text{III.20})$$

Avec  $g(\omega)$  est la densité d'état des phonons et  $K_B$  est la constante de Boltzmann. Le transfert de la chaleur dans les matériaux est assuré par le mode de vibration du réseau. Au fait quand la température augmente, les atomes gagnent une énergie thermique qui conduit à une vibration dont la fréquence est une fonction du module élastique et de la masse volumique du solide. La transmission des vibrations des atomes ce fait par les phonons qui sont des ondes élastiques quantifiables. La contribution des phonons est incluse dans le terme de l'énergie libre de Helmholtz  $A_{vib}$  intervenant dans l'équation de l'énergie de Gibbs du système.

#### III.3.3.3 Capacités calorifiques

La capacité calorifique ou thermique est l'énergie ou la chaleur qu'il faut apporter à un corps pour augmenter sa température d'un kelvin. Donc La capacité thermique d'un corps est une grandeur permettant de quantifier la possibilité que possède un corps pour absorber ou restituer de l'énergie par échange thermique au cours d'une transformation. Elle s'exprime en joule par kelvin (J/K). Dans les solides cristallins la capacité thermique est l'expression de la vibration qui est due aux phonons. Si la température d'un corps augmente, il apparaît un phonon qui lui-même entraîne une vibration de l'atome dans le réseau cristallin en produisant de la chaleur. Deux grandeurs macroscopiques sont définies qui sont les capacités calorifiques à pression et à volume constants soient respectivement  $C_p$  et  $C_v$

### Chapitre III: Généralités sur les skutterudites

Avec

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad \text{et} \quad C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v \quad (\text{III.21})$$

Sachant que :

$$H = E + PV \quad (\text{III.22})$$

Par dérivation de l'équation (III.22)

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dE}{dT} + \frac{d(PV)}{dT} \quad (\text{III.23})$$

$$\text{On trouve} \quad C_p = C_v + \frac{d(PV)}{dT} \quad (\text{III.24})$$

La variation du produit  $PV$  avec la température est négligeable pour les solides et les liquides. C'est pourquoi les capacités calorifiques à volume et à pression constants ont des valeurs voisines :

$$C_p \approx C_v. \quad (\text{III.25})$$

Donc  $C_v$  représente la chaleur absorbée par le corps à température constante rapportée à la variation de volume du corps et  $C_p$  représente la chaleur absorbée par le corps à pression constante rapportée à la variation de température.

Dulong et Petit énoncèrent leur loi sur les solides en 1819 qui stipule qu'à haute température la capacité calorifique tend vers une constante [32].

#### **III.3.3.4. Dilatation thermique**

Le coefficient de dilatation thermique décrit le changement de volume à pression constante en fonction de la température. La dilatation thermique est définie par

$$\langle x \rangle = \frac{3g}{4c^2} k_B T \quad (\text{III.26})$$

#### **III.3.3.5 Modèle de Debye de la densité d'états :**



### Chapitre III: Généralités sur les skutterudites

La relation de dispersion s'écrit selon l'équation (III.28) dans l'approximation de Debye. La vitesse du son est considérée comme constante pour chaque type de polarisation.

$$\omega = vK \quad (\text{III.27})$$

Où  $v$  est la vitesse du son.

$$D(\omega) = V\omega^2/2\pi v^3. \quad (\text{III.28})$$

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

$$\omega_D^3 = 6\pi^2 v^3 N/V. \quad (\text{III.29})$$

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

$$K_D = \frac{\omega_D}{v} = \left(\frac{6\pi^2 v^3 N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}. \quad (\text{III.30})$$

Les vecteurs d'onde plus grands que  $K_D$  ne sont pas autorisés, dans le modèle de Debye.

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 :

$$U = \int d\omega D(\omega)n(\omega)\hbar\omega = \int_0^{\omega_D} d\omega \left(\frac{V\omega^2}{2\pi v^3}\right) \left(\frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{\tau}} - 1}\right) \quad (\text{III.31})$$

Pour chaque type de polarisation, pour simplifier, nous supposons que la vitesse des phonons est indépendante de la polarisation nous multiplions donc (III.31) par 3 pour obtenir :

$$U = \frac{3V\hbar}{2\pi v^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{\tau}} - 1} = \frac{3VK_B^4 T^4}{2\pi^2 v^3 \hbar^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (\text{III.32})$$

### Chapitre III: Généralités sur les skutterudites

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

$$x_D = \frac{\hbar\omega_D}{k_B T} = \frac{\theta}{T} \quad (\text{III.33})$$

Ceci définit la température de Debye  $\theta$  en fonction de  $\omega_D$  définie par (III.29). Nous pouvons exprimer  $\theta$  sous la forme :

$$\theta = \frac{\hbar\omega_D}{k_B} \left( \frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad (\text{III.34})$$

D'où l'énergie total du réseau

$$U = 9Nk_B T \left( \frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad (\text{III.35})$$

Où N est le nombre d'atomes et  $x_D = \frac{\theta}{T}$ . On trouve très facilement la capacité calorifique en dérivant l'équation (III.31) par rapport à la température donc :

$$C_v = \frac{3V\hbar^2}{2\pi v^3 k_B T^2} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^4 e^{\frac{\hbar\omega}{\tau}}}{\left( e^{\frac{\hbar\omega}{\tau}} - 1 \right)^2} \quad (\text{III.36})$$

#### III.3.3.6. Température de Debye

La température de Debye  $\theta_D$  est un paramètre important, caractérisant les propriétés thermiques des solides. C'est la température à laquelle le cristal se comporte classiquement, parce que les vibrations thermiques deviennent plus importantes que les effets quantiques. Lorsque la température s'élève au-dessus du zéro absolu, les atomes du solide entrent progressivement en vibration jusqu'à la température de Debye. Celle-ci représente la température à laquelle les vibrations atteignent leur maximum de modes possibles. Elle est une bonne approximation de la dureté des solides

#### III.3.3.7. Entropie et Enthalpie

L'entropie est une grandeur physique abstraite. Elle peut être interprétée comme la mesure du degré de désordre d'un système au niveau microscopique. Plus l'entropie du système est élevée, moins ses éléments sont ordonnés, capables de produire des effets mécaniques. Cette définition est

## Chapitre III: Généralités sur les skutterudites

donnée par Rudolf Julius Emmanuel Clausius en revanche Ludwig Eduard Boltzmann la définit comme l'état d'équilibre d'un système donné au niveau macroscopique.

L'enthalpie représente un potentiel thermodynamique. Il s'agit d'une fonction d'état qui est une grandeur extensive défini par

$$H = U + PV \quad (\text{III.37})$$

### **III.3.4. Propriétés électroniques de la skutterudite $SrFe_4Sb_{12}$**

#### **III.3.4.1. Introduction**

Les bandes d'énergie représentent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Donc elles sont représentées dans l'espace réciproque. Seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées juste pour simplifier.

#### **III.3.4.2. Structure de band**

Les bandes de valence et les bandes de conduction sont séparées par une bande interdite ou gap. Par définition, le gap d'énergie indique la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. C'est le cas des semi-conducteurs.

Pour les composées qui présentent un croisement ou chevauchement entre la bande de valence et celle de conduction où la largeur de la bande interdite est nulle, ils sont classés comme des conducteurs. Dans un conducteur, un électron libre possède une énergie cinétique suffisante pour pouvoir circuler librement dans le cristal. Son niveau d'énergie correspond à la bande de conduction. Par conséquent, un électron peut circuler directement dans le métal et participer à la conduction, toutefois il ne peut pas sortir du métal en vue d'une barrière de potentiel à sa surface.

### **III.3.5. Propriétés magnétiques de la skutterudite $SrFe_4Sb_{12}$**

#### **III.3.5.1 Introduction**

Le magnétisme à l'échelle atomique est un phénomène d'origine purement quantique. Il existe des matériaux ferromagnétiques et d'autres paramagnétiques et aussi d'autres diamagnétiques. Ceci dépend du nombre d'électron de valence. Le moment magnétique d'un corps se manifeste par la tendance qu'a ce corps à s'aligner dans le sens d'un champ magnétique.

#### **III.3.5.2. Moment magnétique**

### Chapitre III: Généralités sur les skutterudites

Le moment magnétique atomique est une combinaison vectorielle entre deux grandeurs physiques : le moment magnétique orbital  $\vec{m}_L$ , dû à la mobilité de l'électron autour du noyau et le moment magnétique de spin  $\vec{m}_S$ , qui lui résulte de la rotation de l'électron autour de soi-même.

$$\vec{m} = \vec{m}_L + \vec{m}_S \quad (\text{III.38})$$

$$\text{Avec } \vec{m}_L = -\frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L} \quad \text{et} \quad \vec{m}_S = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} \quad (\text{III.39})$$

Où  $\vec{L}$  représente le moment cinétique orbital,  $\vec{S}$  le moment cinétique de spin,  $\hbar$  est la constante de Planck,  $g$  est appelé facteur de Landé. Ce facteur ainsi que le moment cinétique total  $\vec{J}$  ( $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ ) sont déterminés par les règles de Hund.  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr,  $\mu_B = 9.27 \times 10^{-24} \text{ A.m}^2$ . Les moments magnétiques sont exprimés en termes de  $\mu_B$ . Les atomes avec sous-couches électroniques incomplètes possèdent un moment magnétique par contre ceux avec sous-couches complètes ne l'ont pas. Seuls les éléments qui possèdent une sous-couche électronique 3d, 4f ou 5f incomplète et qui appartiennent respectivement à la famille du fer, des lanthanides (ou terres rares) et des actinides qui conservent leurs moment magnétiques dans un édifice atomique (molécule, liquide, solide...).

#### Références Chapitre III

- [1] 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.
- [2] D. Bérardan Thèse de Doctorat « Etude de skutterudites de terres-rares (R) et de métaux d (M) du type  $\text{RM}_4\text{Sb}_{12}$  : de nouveaux matériaux thermoélectriques pour la génération d'électricité. Université Paris XII Val de Marne, 2004.
- [3] C. Uher, in Recent Trends in Thermoelectric Materials Research I, Semiconductors and semimetals, Vol.69,P 139, edit by T.M. Tritt, (Academic, San Diego, 2000).
- [4] W. Jeitschko, D.Braun,  $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$  with filled  $\text{CoAs}_3$ -type structure and isotypic lanthanoid-transition metal polyphosphides, *Acta Cryst.*3401 (1977).

### Chapitre III: Généralités sur les skutterudites

- [5] N.T. Stetson, S. M. Kauzlarich and H. Hope, The synthesis and structure of two filled skutterudites compounds BaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> and BaRu<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 91, pp.140 (1991).
- [6] C.B H. Evers , L . Boonk and W . Jeitschko, Alkaline earth transition metal antimonides AT<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> with LaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> structure, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, Vol . 620, pp. 1028 (1994).
- [7] D. Braun and W.Jeitschko, Thorium containing pnictides with the LaFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> structure , *Journal of the less-Common Metals*, Vol. 76, pp.33 (1980) .
- [8] G.P. Meisner, M.S .Torikachvili, K.N. Yang M. B. Mapel, and R.P Guertin *Journal of Applied Physics*, Vol. 57, No. 8, pp.3073 (1985).
- [9] A. Leithe-jasper, W, Schnelle, H. Rosner et coll., Ferromagnetic Ordering in Alkali-Metal Iron Antimonides: NaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> and KFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>, *Physical Review Letters*, Vol.91, pp. 037208 (2003).
- [10] B.C. Sales , B.C. Chakoumakos and D. Mandrus, Thermoelectric properties of thallium filled skutterudites , *Physical Review B*, Vol. 61, pp.2475 (2000).
- [11] I. Oftedal, The cristal structure of skutterudites and smaltite-chlonthite, *Z. Kristallogr.*A66, 517, (1928).
- [12] S. Rundquist and N. O. Ersson, Structure and bonding in skutterudite type phosphides, *Ark. Kemi*, Vol. 30, No. 10 (1968), pp. 103.
- [13] J. Ackerman and J. Wold, The preparation and characterization of the cobalt skutterudites CoP<sub>3</sub>, CoAs<sub>3</sub> and CoSb<sub>3</sub>, *Journal of Physics and Chemistry of solids*, Vol. 38 (1977), pp. 1013.
- [14]. C.chubilleau Thèse de Doctorat « Influence d'inclusions de PbTe ou de ZnO sur les propriétés thermoélectriques de matériaux skutterudites » Institut National Polytechnique de Lorraine : Science et Ingénierie des Matériaux et Métallurgie
- [15] G. Mahan, B.Sales and J. Sharp, *Physics Today*, 42-45 (1997).
- [16] V. Da Ros thèse de Doctorat «Transport dans les composés thermoélectriques skutterudites de type R<sub>x</sub>Co<sub>4-y</sub>Ni<sub>y</sub>Sb<sub>12</sub>. Institut National Polytechnique de Lorraine : Science et Ingénierie des Matériaux
- [17] T. Tritt Kluwer Thermal conductivity theory, properties, and applications, edited by Academic (2004).

### Chapitre III: Généralités sur les skutterudites

- [18] G.A. Slack, "New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling" in CRC Handbook of Thermoelectric, D.M.Rowe (Ed.) CRC Press, Boca Raton (1995).
- [19] F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 30 (1944) 244–247.
- [20] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics, Saunders College, Philadelphia, PA, 1976.
- [21] M.J. Mehl, J.E. Osburn, D.A. Parakantopoulos, B.M. Klein, Structural properties of ordered high-melting-temperature intermetallic alloys from first-principles total-energy calculations, Phys. Rev. B 41 (1990) 10311–10323.
- [22] M. Ameri, F. Belkharroubi, B. Ameri, Y. A-Douri, B. Bouhafs, F.Z. Boufadi, A. Touia, K. Boudia, F. Mired, Materials Science in Semiconductor Processing 26 (2014) 205-217.
- [23] S. Benalia, M. Ameri, D. Rached, R. Khenata, M. Rabah, A. Bouhemadou First-principle calculations of elastic and electronic properties of the filled skutterudite  $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$  Comput Mater Sci. 2008; 43: 1022-1026.
- [24] Y. Nakanishi, T. Yamaguchi, H. Hazama, T. Goto, T.D. Matsuda, H. Sugawara, H. Sato, M. Yoshizawa, Elastic properties of filled skutterudite compounds, J. Phys. Soc. Jpn. 71 (2002) (249-172).
- [25] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, Elastic Constants and Their Measurement, Mc Graw-Hill, New York, 1973.
- [26] P. Wachter, M. Filzmoser, J. Rebizant, Electronic and elastic properties of the light actinide tellurides, Physica B: 293 (2001) 199-223.
- [27] W. Voigt, Semiconductors and Semimetals. Lehrbuch der Kristall-physik, Leipzig: Taubner, 1929.
- [28] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, Elastic constants and their measurements, Mc Graw-Hill, New York, 1973.
- [29] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, GIBBS: isothermal–isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model, Comput. Phys. Commun. 158 (2004) 57.

### Chapitre III: Généralités sur les skutterudites

[30] M.A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, Thermodynamical properties of solids from microscopic theory: applications to  $\text{MgF}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , J. Mol. Struct. (Theochem.) 368 (1996) 245.

[31]. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss and I. P. Ipatova, Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation, Academic Press, 1971.

[32] T. Takabatake, E. Matsuoka, S. Narazu, K. Hayashi, S. Morimoto, T. Sasakawa, K. Umeo, M. Sera, Roles of spin fluctuations and rattling in magnetic and thermoelectric properties of  $\text{AT}_4\text{Sb}_{12}$  (A= Ca, Sr, Ba,La; T=Fe, Ru, Os) Physica B:383 (2006) 93-102

# *Chapitre IV*

## *Résultats et discussions*

*« Dieu ne joue pas aux  
dés »*

*Albert Einstein*



## Chapitre IV : Résultats et Discussions

### IV.1.. Introduction

La détermination des propriétés structurales est l'étape la plus importante pour développer les autres propriétés physiques d'un matériau. Etant donné que ces dernières dépendent du paramètre cristallin optimisé.

Les propriétés structurales consistent à déterminer le paramètre du réseau à l'équilibre ( $a_0$ ), le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée par rapport à la pression  $B'$ . C'est pourquoi, nous avons effectué un calcul de l'énergie totale pour des valeurs du paramètre du réseau au voisinage du paramètre expérimental.

### IV.2. Détail de calcul :

Les calculs ont été accomplis à l'aide du code de calcul Mstudio Mindlab 5.0 qui utilise une base plus parfaite que celle d'autres programmes conçus pour la détermination des propriétés structurales des alliages.

Ce code est conçu de façon à effectuer la structure de band électronique, la densité d'état, la densité de charge électronique et l'énergie totale du cristal. Le code s'appuie sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT qui est une approche universelle de la mécanique quantique [1], où l'espace est divisé en deux régions. La première région dite sphère muffin-tine (MTS) où sont utilisées les fonctions harmoniques sphériques pour décrire précisément les valeurs propres. Elle est centrée sur les noyaux. La deuxième région dite région interstitielle (IR), située entre les sphères où sont utilisées les ondes planes. [2-3]

Les fonctions d'onde, les densités électroniques et le potentiel sont développés en combinaisons harmoniques sphériques autour des sites atomiques c'est-à-dire dans les sphères Muffin-tin avec un cut-off (rayon de coupure)  $l_{\max}=6$ , et en série de Fourier dans la région interstitielle.

Nous avons utilisé l'approximation de la densité locale LDA paramétré par Perdew-Wang et l'approximation de la densité de spin locale LSDA développée par Perdew- Burke [1,4, 5]. Les différents résultats, représentés dans ce chapitre, sont obtenus à l'aide d'un calcul DFT. Le potentiel d'échange et de corrélation est traité par l'approximation LDA paramétrée par Perdew et Wang [6-8].

Nous avons, dans nos calculs, utilisés l'approximation LDA et la correction LSDA en tenant en compte de la procédure de plusieurs itérations jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge en dépit du cycle d'auto cohérence. La convergence a été environ à 50 itérations pour l'alliage

## Chapitre IV : Résultats et discussions

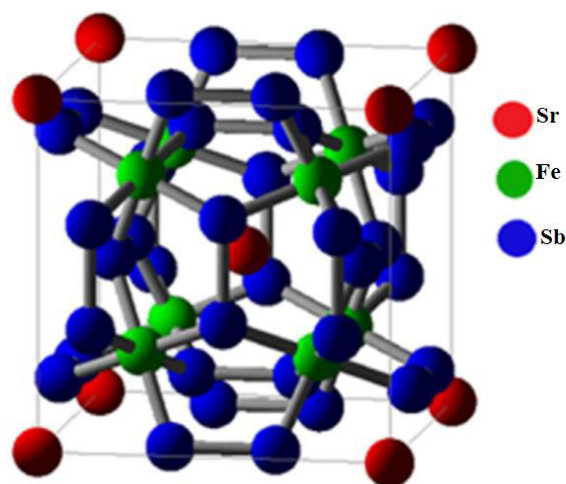
étudié  $SrFe_4Sb_{12}$  afin d'assurer l'intégration de la majorité des électrons et d'éviter le chevauchement des sphères (Muffin-tin).

Pour les fonctions de base, nous avons utilisé la méthode FP-LMTO implémentée dans le code de calcul LMTART [9] qui est écrit par FORTRAN 90 et qui utilise un schéma de mémoire entièrement dynamique.

**Tableau (IV.1)** Paramètres d'optimisation. [10]

Atomes	Position atomique
Sr	(0, 0, 0)
Fe	(-1/4, 1/4, 1/4) (1/4, -1/4, 1/4) (1/4, 1/4, -1/4) (1/4, 1/4, 1/4)
Sb	(0, y, z) (0, y, -z) (z, 0, y) (-z, 0, y) (y, z, 0)(y, -z, 0)(0, -y, -z) (0, -y, z) (-z, 0, -y)(z, 0, -y)(-y, -z, 0)(-y, z, 0)

D'abord dans nos calculs, l'énergie de coupure  $E_{cut}$  a été déterminée afin de garantir la convergence de l'énergie totale  $E_{tot}$ . Le test de convergence a été effectué par « linear mixing de 0.1 ». Nous avons optimisé les valeurs de  $y = 0.335$  et  $z = 0.160$  qui représentent les positions du pnictogène Sb [11], afin de calculer l'énergie totale à différentes valeurs du volume de la cellule. Dans le tableau (IV.2), les positions des atomes sont représentées pour une éventuelle optimisation. Après avoir optimisé les paramètres  $a_0$ ,  $y$  et  $z$  nous avons déterminé le groupe cristallin et représenté la skutterudite  $SrFe_4Sb_{12}$  par « Atoms page of bands » représentée sur la figure (IV.1)



## Chapitre IV: Résultats et discussions

**Figure (IV.1)** Structure d'une cellule élémentaire de la skutterudite  $SrFe_4Sb_{12}$  par Mstudio (Atoms page of bands)

Le tableau (IV.2) résume le calcul automatique par LDA et LSDA de l'énergie de cut-off  $E_{Cut}$  (en Rydberg), le rayon de muffin-tin MTS (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 planes (NPW).

**Tableau (IV.2)** Paramètres utilisés dans nos calculs effectués par la méthode FP-LMTO.

SrFe4Sb12	LDA			LSDA		
NPW	39326			39326		
Ecut (Ry)	94.487			94.100		
MTS (a.u.)	Sr	Fe	Sb	Sr	Fe	Sb
	3.836	2.251	2.539	3.844	2.256	2.544

### IV.3. Propriétés de la skutterudite $SrFe_4Sb_{12}$

#### IV.3.1. Propriétés structurales

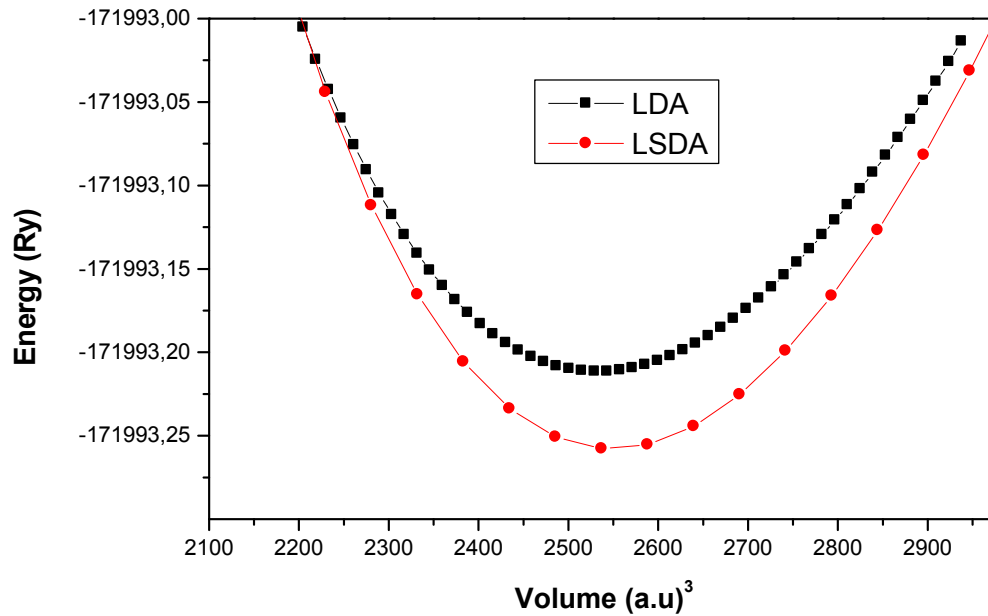
Comme nous l'avons évoqué, la DFT permet de calculer l'énergie de l'état fondamental d'un système atomique. Nous pouvons donc optimiser les paramètres géométriques de cet alliage, en calculant les énergies pour différents volumes. Le volume qui minimise l'énergie, est celui de l'état fondamental. Donc, il est primordial de calculer les propriétés structurales de notre skutterudite pleine afin de comprendre le comportement de ce matériau du point de vue microscopique. Pour déterminer le paramètre de réseau, le module de rigidité et sa dérivée par rapport à la pression, nous avons procédé au calcul de l'énergie totale dans un intervalle qui varie entre (-10%) et (+10%) au voisinage du paramètre expérimental. en utilisant l'équation d'état de Murnaghan citée dans le chapitre précédent. [12]

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'+1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0)$$

## Chapitre IV : Résultats et discussions

La figure (IV.2) représente l'énergie totale en fonction du volume, en utilisant origin 5.0

Les courbes  $E = f(V)$  pour LDA et LSDA sont ajustées à l'équation d'état de Murnaghan:



**Fig. (IV.2)** Graphe représentant l'énergie totale en fonction du volume du matériau  $SrFe_4Sb_{12}$

Après la minimisation de l'énergie, les propriétés structurales sont affectées dans le tableau (IV.3). Ce tableau regroupe toutes les grandeurs à l'équilibre telles que la constante du réseau  $a_0$ , l'énergie d'équilibre  $E_0$ , le module de compression  $B_0$  et sa dérivé  $B'$  qui sont calculées par la méthode FP-LMTO en utilisant les deux approximations LDA, et LSDA.

**Tableau (IV.3) :** Propriétés structurales (le paramètre du réseau  $a_0$ , le module de compressibilité  $B_0$  et sa dérivée  $B'_0$ ) de  $SrFe_4Sb_{12}$

$SrFe_4Sb_{12}$						
	y	z	$a_0(a.u)$	$B(Gpa)$	$B'$	$E_0(Ry)$
LDA	0.335	0.160	9.089	113.655	3.817	-171993.212
LSDA	0.335	0.160	9.107	130.416	3.135	-171993.258
Exp[13]			9.178			
Exp[11]			9.18			

## Chapitre IV : Résultats et discussions

On remarque que la valeur du paramètre de réseau est en accord de 99.01% pour LDA et de 99.22 % pour LSDA concernant la skutterudite  $SrFe_4Sb_{12}$  en comparant avec les valeurs expérimentales qui se trouvent dans la littérature [11,13]. Nous notons que les approximations LDA et LSDA reproduisent les paramètres de réseaux avec une légère différence en les sous-estimant en vue de l'insuffisance de reproduction exacte de l'énergie d'échange et de corrélation. Pour le module de compressibilité ou de rigidité, nos résultats sont des prédictions. Il n'existe pas des résultats dans la littérature et l'expérimental pour une éventuelle comparaison. Néanmoins, les résultats obtenus par le modèle Quasi-harmonique de Debye établi par le programme Gibbs en thermodynamique sont en bon accord avec nos résultats par le lissage de l'énergie totale en fonction du volume. Avec  $y$  et  $z$  représentent les paramètres internes, ils définissent les positions des atomes du pnictogène Sb.

### IV.3.2. Propriétés élastiques de la skutterudite $SrFe_4Sb_{12}$

#### IV.3.2.1. Constantes élastiques

Pour déterminer les propriétés élastiques de la skutterudite  $SrFe_4Sb_{12}$  nous avons procédé, d'abord à appliquer des contraintes orthorhombique et monoclinique respectivement. Le tableau (IV.5) résume les résultats obtenus des constantes élastiques en fonction de la pression et en appliquant des contraintes d'une gamme de 0.02236 ; 0.031622 ; 0.038729 ; 0.044721 et 0.05 Gpa . Nous notons que l'énergie possède une forme linéaire en fonction de la contrainte appliquée. Par les pentes mesurées voir équation (III.11) et (III.13) chapitre III, nous avons déterminé les constantes élastiques ainsi que le module de compressibilité en fonction de la pression qui sont présentés dans la figure (IV.3), pour la Skutterudite de strontium  $SrFe_4Sb_{12}$ .

Il est clair que les valeurs des constantes élastiques,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et,  $C_{44}$ , augmentent avec l'accroissement de la pression d'une allure linéaire. La linéarité des coefficients des constantes élastiques en fonction de la pression est déterminée par l'ajustement linéaire (linear fit).

Pour qu'un matériau de structure cubique ait une stabilité mécanique il doit répondre aux exigences suivantes sur les constantes élastiques selon les critères de stabilité de Born-Huang. [14-15]

$$C_{11}, C_{12} > 0, \quad C_{44} > 0, \quad C_{11} + 2C_{12} > 0 \quad \text{et} \quad C_{11} > C_{12} \quad (\text{IV.1})$$

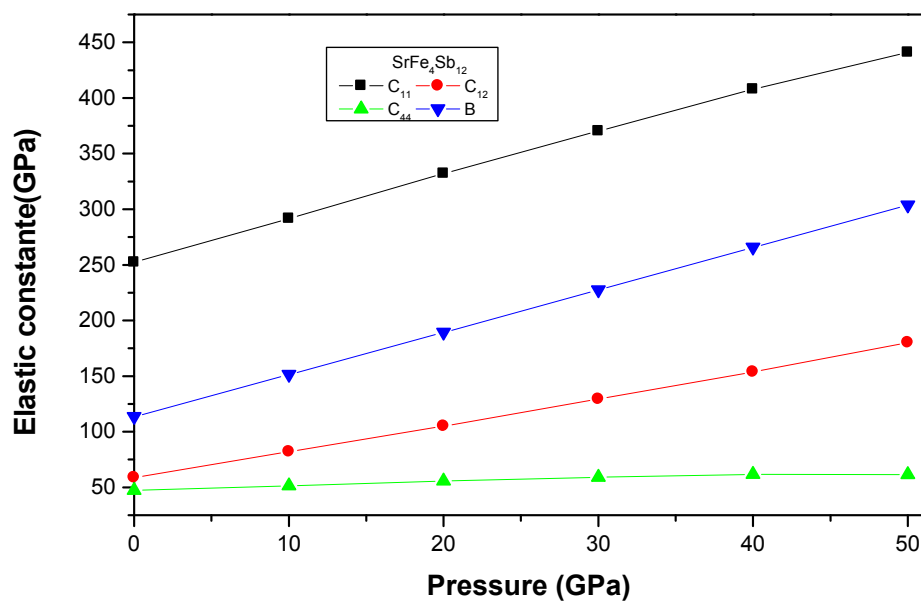
les constantes élastiques à différentes pressions de la skutterudite de strontium en fer  $SrFe_4Sb_{12}$ , sont présentées dans le **tableau (IV.4)**. Ces résultats obéissent aux conditions de stabilité précédente présentées par l'équation (IV.1). On remarque pareillement que les constantes élastiques calculées respectent les conditions de stabilité cubique

$$C_{12} < B < C_{11} \quad (IV.2)$$

Alors notre matériau est stable mécaniquement.

**Tableau (IV.4)** Constantes élastiques,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  (GPa) à différentes pressions pour  $SrFe_4Sb_{12}$ .

P(GPa)	B(GPa)	$C_{11}-C_{12}$ (GPa)	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)
0	113.560	191.178	250,029	58,851	47,409
10	151.290	207.553	289,658	82,105	51,314
20	189.310	252.553	357,673	105,121	55,613
30	227.450	294.496	423,791	129,295	58,956
40	265.600	335.919	489,557	153,637	61,607
50	303.712	370.486	550,706	180,232	61,392



**Figure (IV.3)** Graphe représentant les constantes élastiques en fonction de la pression du matériau  $SrFe_4Sb_{12}$

#### IV.3.2.2. Constantes mécaniques

## Chapitre IV : Résultats et discussions

Après le calcul des constantes élastiques, nous avons procédé le calcul des constantes mécaniques en utilisant le tableau (III.1) chapitre III. Les résultats sont énumérés dans le **tableau (IV.5)**.

**Tableau (IV.5)** Constantes mécaniques : module de compressibilité  $B$  (GPa), module de Young et module de cisaillement  $E$ ,  $G$  (GPa), coefficient de Poisson  $\nu$ , le paramètre anisotrope  $A$  et le rapport  $B/G$  de  $SrFe_4Sb_{12}$  pour différentes pressions.

$P$	$B$	$G$	$E$	$\nu$	$A$	$B/G$
0	113,576	71,031	176,330	0,241	0,490	1,599
10	151,290	72,299	187,093	0,294	0,494	2,093
20	189.310	83,878	219,252	0,307	0,440	2,257
30	227.450	94,273	248,489	0,318	0,400	2,413
40	265.600	104,148	276,328	0,327	0,367	2,550
50	303.700	110,930	296,672	0,337	0,331	2,738

On note que la valeur du module de compressibilité ( $B = 113.576 \text{ GPa}$ ), présentée dans le **tableau (IV.5)** et calculée à partir des constantes élastiques à pression zéro, possède presque la même valeur que celle obtenue à partir des points de lissage  $E_{tot}$  (V) en utilisant l'équation d'état de Murnaghan. ( $B = 113.655 \text{ GPa}$ ). De ce fait on peut qualifier d'une bonne estimation de la précision et de la conformité des constantes élastiques de  $SrFe_4Sb_{12}$ .

La valeur calculée du paramètre anisotrope de Zener  $A$  à pression  $0 \text{ GPa}$  et qui figure dans le **tableau (IV.5)** est égale à 0.49 diverge de 1 ce qui indique que notre matériau  $SrFe_4Sb_{12}$  présente une élasticité anisotrope.

Les valeurs typiques du coefficient de Poisson pour les matériaux covalents est d'environ 0.1, alors que pour les matériaux ioniques est d'environ 0,25 [16].

On remarque qu'à pression  $0 \text{ GPa}$  notre alliage présente une contribution covalente puisque la valeur du coefficient de Poisson ( $\nu$ ) est de 0.24 inférieure à 0.25 voir tableau (IV.5) également on remarque que  $C_{12} - C_{44}$  est positive ce qui donne le caractère de covalent. Cette valeur s'appelle pression de Cauchy. Alors que pour les pressions de 10 à  $50 \text{ GPa}$  la valeur du coefficient de Poisson est supérieure à 0.25 pour ce composé.

## Chapitre IV : Résultats et discussions

La skutterudite de strontium  $SrFe_4Sb_{12}$  est triée comme matériau fragile et dur puisque la valeur de  $B/G$  à pression 0GPa est de 1.59 s'explique par l'absence de plans de glissement principaux. Pour les pressions de 10 à 50 GPa la valeur de  $B/G$  est supérieure à 1.75. Selon la formule empirique de Pugh [17], qui stipule que la valeur critique du rapport  $B/G$  scinde le comportement ductile du comportement fragile des matériaux est d'environ 1.75, c'est à dire, si  $\frac{B}{G} > 1.75$ , le matériau se comporte d'une manière ductile, sinon le matériau a un comportement fragile.

### IV.3.2.5. Température de Debye

Pour la skutterudite de strontium  $SrFe_4Sb_{12}$ , on a calculé la température de Debye à partir des constantes élastiques à température 0K et à pression égale à zéro. Elles sont identiques à celles déterminées en utilisant le modèle Quasi-harmonique de Debye établi par le programme Gibbs. On a utilisé les équations (III.15), (III.16), (III.17) et (III.18) chapitre III afin de calculer la température de Debye, les résultats sont énumérés dans le tableau (IV.7) pour la skutterudite de strontium  $SrFe_4Sb_{12}$ . En utilisant les données du tableau (IV.6)

**Tableau (IV.6)** Paramètres physiques de la skutterudite  $SrFe_4Sb_{12}$

Matériaux	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$V_0$ (a. u) <sup>3</sup>	N <sup>bre</sup> d'atome
$SrFe_4Sb_{12}$	7.670	2533.148	17

**Tableau (IV.7)** Vitesse moyenne du son, vitesses longitudinale et transversale de propagation du son ( $v_m$ ,  $v_l$ , et  $v_t$  en m/s) et la température de Debye ( $\theta_D$ , en K) pour le composé  $SrFe_4Sb_{12}$ .

P(GPa)	$B$ (GPa)	$G$ (GPa)	$v_t$ (m/s)	$v_l$ (m/s)	$v_m$ (m/s)	$\theta_D$ (K)
0	113.57	67,150	2958,874	5145,976	3286,087	348,726
10	151.29	72,689	3078,484	5688,672	3435,537	364,586
20	189.3	78,787	3205,015	6195,001	3587,863	380,751
30	227.45	83,581	3301,073	6647,100	3704,654	393,145
40	265.60	87,828	3383,915	7063,729	3805,133	403,808
50	303.70	88,968	3405,803	7420,365	3837,795	407,275



## Chapitre IV: Résultats et discussions

On note que la température de Debye  $\theta_D$  augmente avec l'augmentation de la pression appliquée sur notre alliage. On sait que lorsque la température s'élève au-dessus du zéro absolu, les atomes du solide entrent progressivement en vibration jusqu'à la température de Debye. Celle-ci représente la température à laquelle les vibrations atteignent leur maximum de modes possibles

Les résultats trouvés sont presque identiques à ceux trouvés par la méthode quasi-harmonique de Debye mais un peu plus que les valeurs expérimentalement trouvées par Takabatake et al. [13] Nous avons trouvés par la méthode des constantes élastiques  $\theta_D = 348.726K$  et par la méthode quasi-harmonique de Debye  $\theta_D = 345.470K$ . Takabatake et al. Ont trouvé  $\theta_D = 279K$  à pression et température nuls

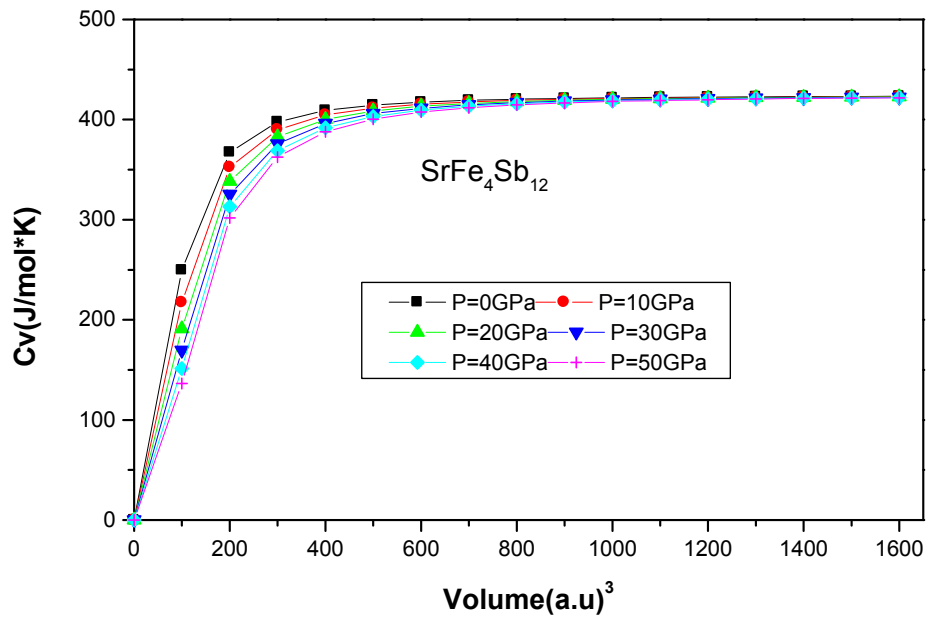
### **IV.3.3. Propriétés thermodynamiques de la skutterudite $SrFe_4Sb_{12}$**

L'approximation quasi-harmonique de Debye a été appliquée en vue d'étudier les propriétés thermiques du composé  $SrFe_4Sb_{12}$  sous hautes températures et hautes pressions. Les propriétés thermiques sont déterminées dans la gamme de température de 0 à 1600 K et une gamme de pression de 0 à 50Gpa, où le modèle quasi-harmonique de Debye reste entièrement valable.

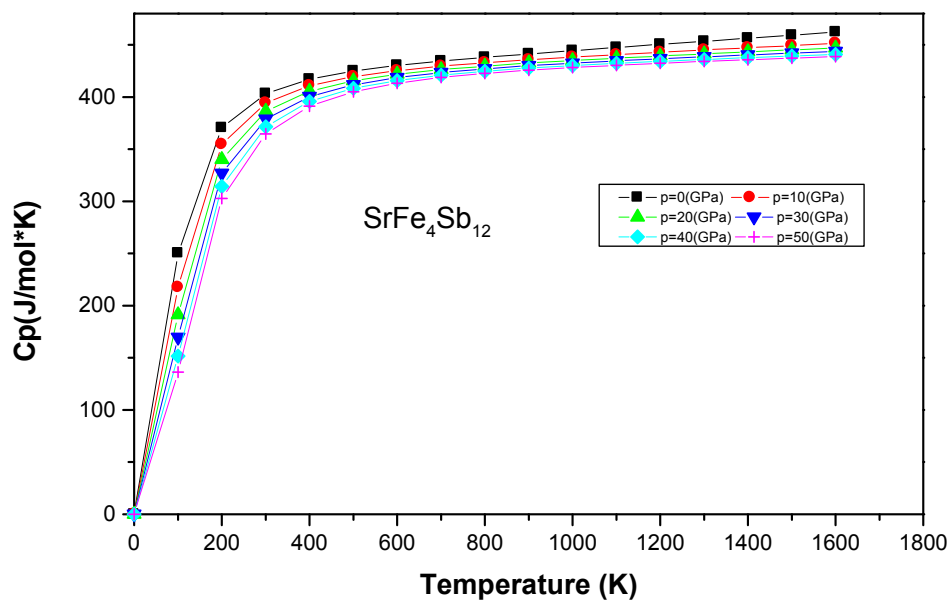
#### **IV.3.3.1. Capacités calorifiques**

Les variations des capacités calorifiques  $C_V$  en fonction de la température à des pressions allant de 0 à 50 GPa sont représentées sur la **figure (IV.4)**. On note que les graphes contiennent deux parties : lorsque  $T < 600$  K, la capacité calorifique  $C_V$  est fonction de la température et de la pression de manière presque linéaire. A plus haute température ( $T > 600$  K)  $C_V$  tend vers la limite Petit et Dulong [18], qui est caractéristique des matériaux solides à haute température. Au-delà de 600 K  $C_V$  s'approche de 422 J/mol.k pour la skutterudite  $SrFe_4Sb_{12}$ .

Cependant la capacité calorifique  $C_p$  représentée dans la **figure (IV.5)**, augmente fortement avec l'augmentation de la température au dessous de 600 K. Au-delà de celle-ci, elle augmente faiblement avec l'augmentation de la température. On note bien que la capacité calorifique de notre alliage diminue avec l'augmentation de la pression.



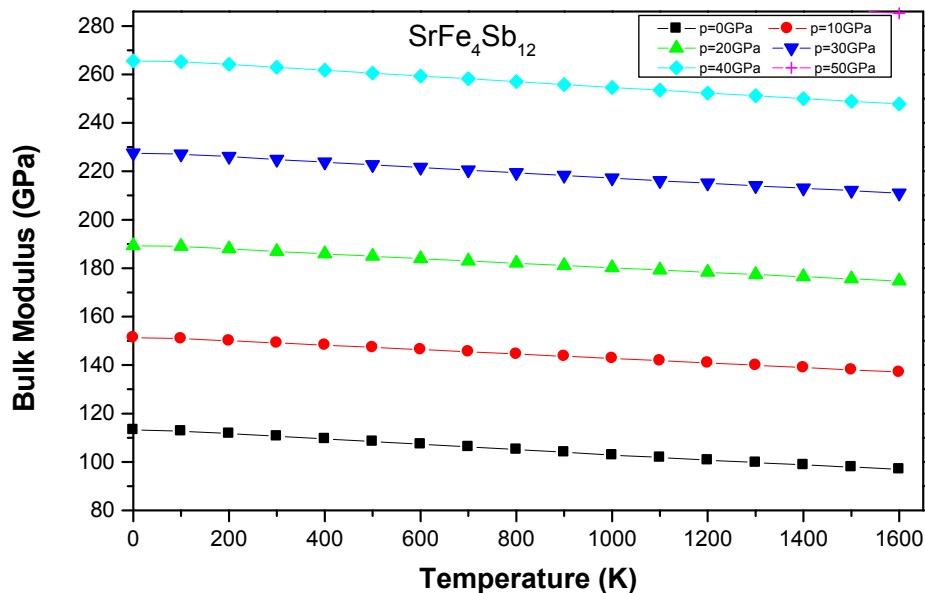
**Figure (IV.4)** Variation de la capacité calorifique  $C_v$  en fonction de la température à différentes pressions pour  $SrFe_4Sb_{12}$



**Figure (IV.5)** Variation de la capacité calorifique  $C_p$  en fonction de la température à différentes pressions pour  $SrFe_4Sb_{12}$

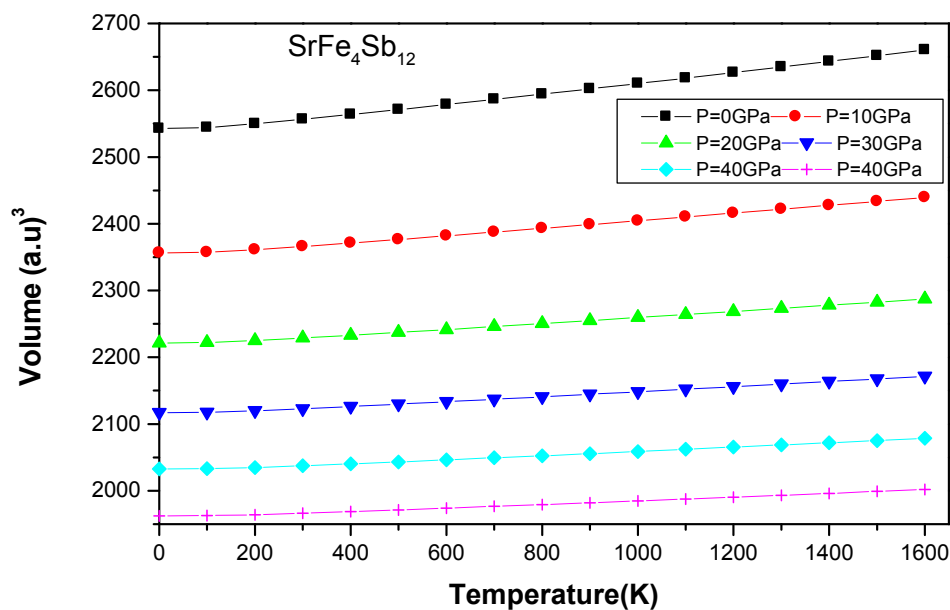
### IV.3.3.2. Module de compressibilité

La **figure (IV.6)** représente la variation du module de compressibilité  $B$  en fonction de la température, à différentes pressions. On aperçoit que le module de compressibilité est presque constant de 0 à 600 K et décroît linéairement quand la température augmente au-delà de 600 K. La compressibilité diminue avec l'augmentation de la température à pression constante et à  $T$  constante  $B$  augmente avec l'augmentation de la pression. On remarque qu'à la pression zéro et à la température zéro la valeur de  $B$  est conforme à celle retrouvée par les constantes élastiques.



**Figure (IV.6)** Variation du module de compressibilité  $B$  en fonction de la température à différentes pressions pour  $SrFe_4Sb_{12}$

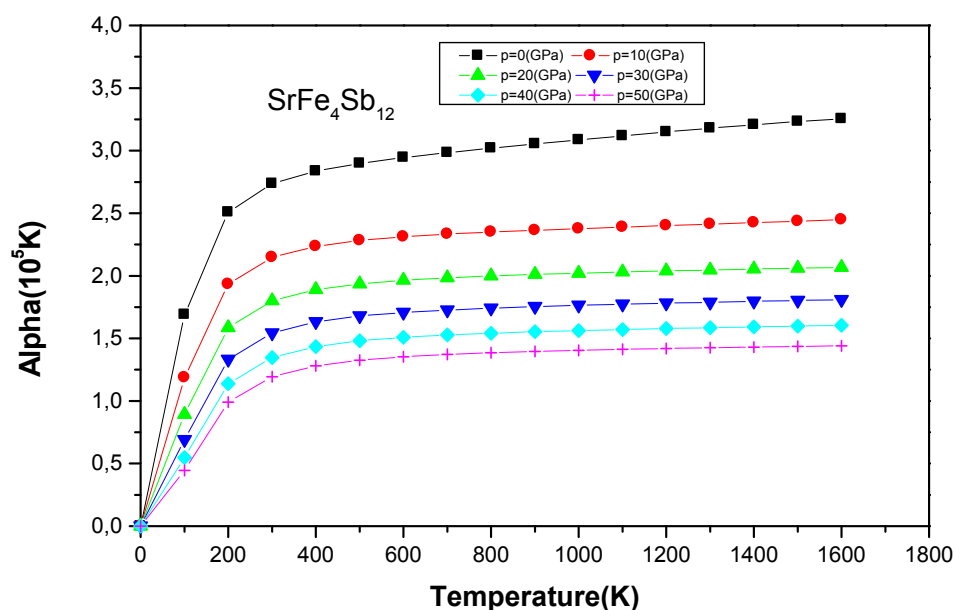
Le volume de la maille primitive augmente avec l'augmentation de la température néanmoins le taux est plus important pour les températures supérieure à 600 K à pression constante. Par contre si on fixe la température le volume de la maille diminue avec l'augmentation de la pression. La **figure (IV.7)** représente le schéma du volume normalisé de la skutterudite  $SrFe_4Sb_{12}$  en fonction de la température.



**Figure (IV.7)** Variation du volume élémentaire en fonction de la température à différentes pressions pour  $SrFe_4Sb_{12}$

#### IV.3.3.3. Coefficient de dilatation thermique

La **figure (IV.8)** représente l'effet de la température sur le coefficient de la dilatation thermique ( $\alpha$ ). Ce dernier augmente avec l'augmentation de la température. A une pression fixe le coefficient thermique  $\alpha$  augmente fortement avec l'augmentation de la température jusqu'à 600 K. Au-dessus de cette température,  $\alpha$  a une augmentation presque linéaire en fonction de la température.



**Figure (IV.8)** Variation du coefficient de la dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions pour  $SrFe_4Sb_{12}$

#### IV.3.3.4. Température de Debye

La **figure (IV.9)** montre l'évolution de la température de Debye  $\theta_D$  avec la température à différentes pressions de notre skutterudite de strontium. On perçoit que  $\theta_D$  est à peu près constante de 0 à 600 K et décroît linéairement lorsque la température augmente à pression fixe. Pour une température fixée, la température de Debye augmente avec l'augmentation de la pression. Nos calculs de  $\theta_D$  à pression nulle et la température ambiante est égale à  $\theta_D = 345.47K$ , pour la skutterudite  $SrFe_4Sb_{12}$ . On peut déduire que le modèle quasi-harmonique de Debye est un signe capital pour tenir en compte les effets thermiques en un temps de calcul très réduit.

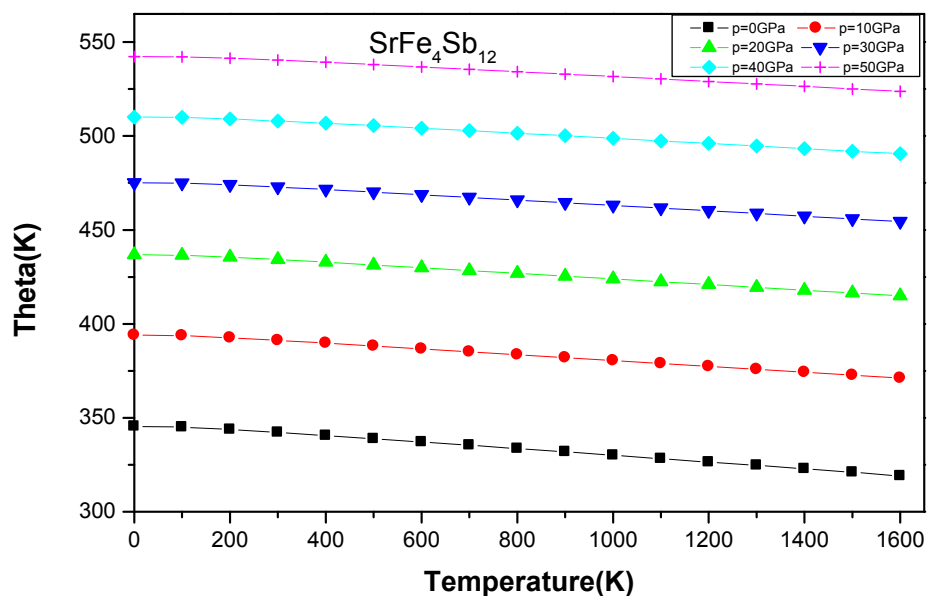
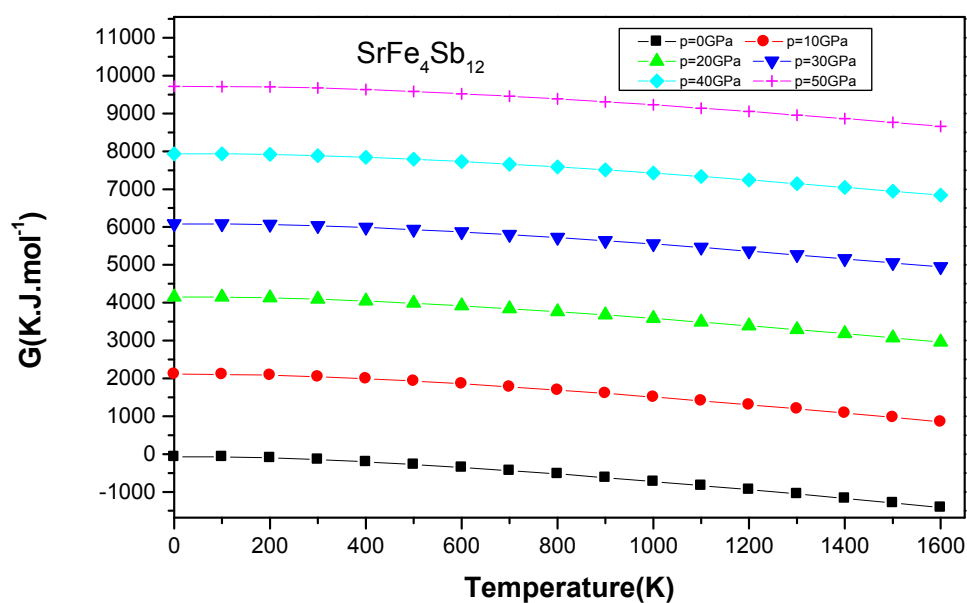


Figure (IV.9) Variation de la température de Debye en fonction de la température à différentes pressions pour  $SrFe_4Sb_{12}$

#### IV.3.3.5. L'énergie interne G de Gibbs

On note que la variation de l'énergie interne G de Gibbs diminue avec l'augmentation de la température tandis qu'elle augmente avec l'augmentation de la pression.

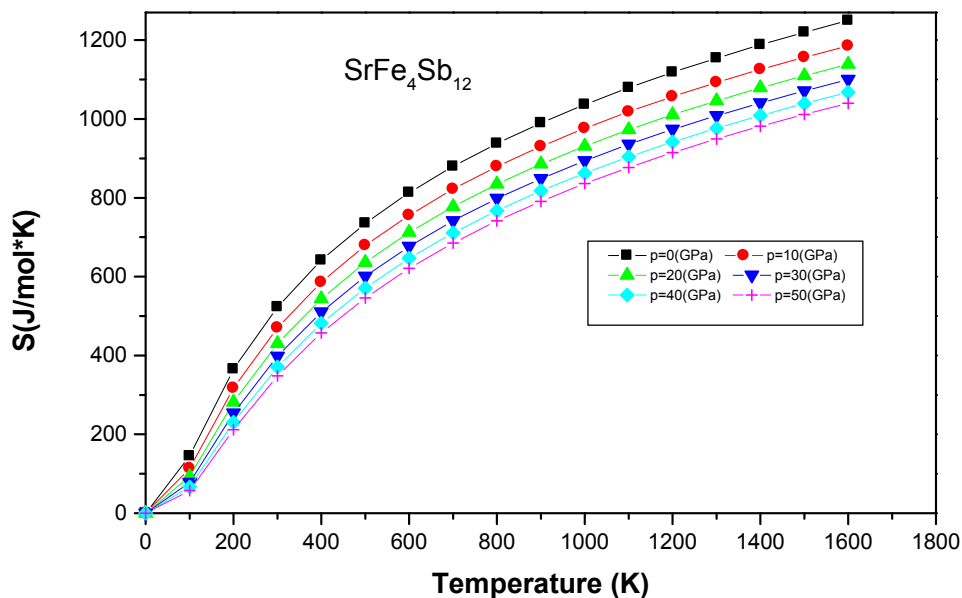
La figure (IV.10) décrit les variations de l'énergie interne de Gibbs de notre alliage.



**Figure (IV.10)** Variation de l'énergie de Gibbs en fonction de la température à différentes pressions pour  $SrFe_4Sb_{12}$

#### IV.3.3.6. L'entropie

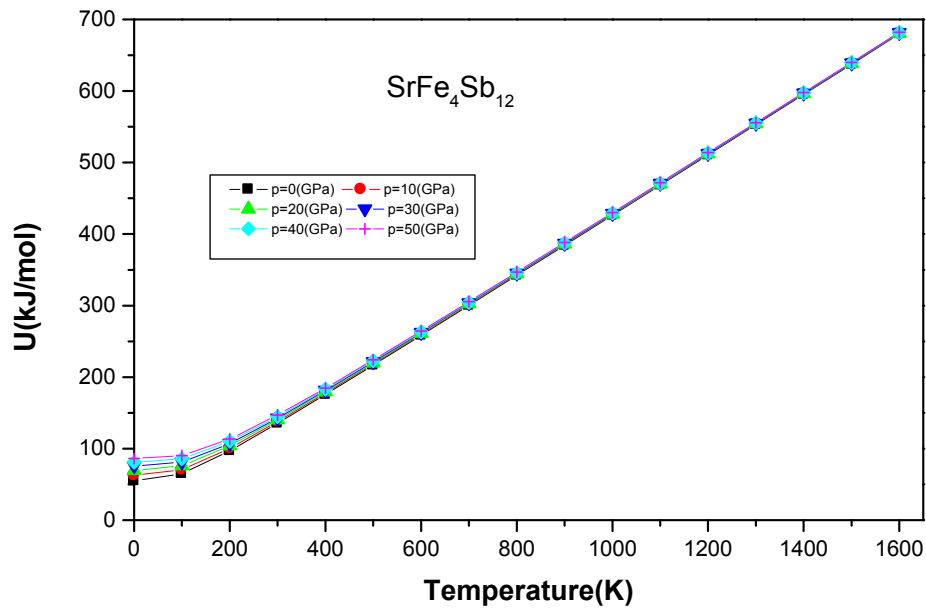
L'entropie  $S$  est représentée par la **figure (IV.11)** pour la skutterudite de strontium  $SrFe_4Sb_{12}$ . On voit que l'entropie  $S$  augmente fortement jusqu'à ce que la température atteigne 600K. Au dessus de cette valeur  $S$  augmente de manière presque linéaire avec l'augmentation de la température. Toutefois, elle diminue avec l'augmentation de la pression.



**Figure (IV.11)** Variation de l'entropie  $S$  en fonction de la température à différentes pressions de  $SrFe_4Sb_{12}$

#### IV.3.3.7. l'énergie interne

La **figure (IV.12)** représente la variation de l'énergie interne  $U$  en fonction de la température à différentes pressions. L'énergie interne augmente avec l'augmentation de la température.



**Figure (IV.12)** Variation de l'énergie interne  $U$  en fonction de la température à différentes pressions de la skutterudite  $SrFe_4Sb_{12}$

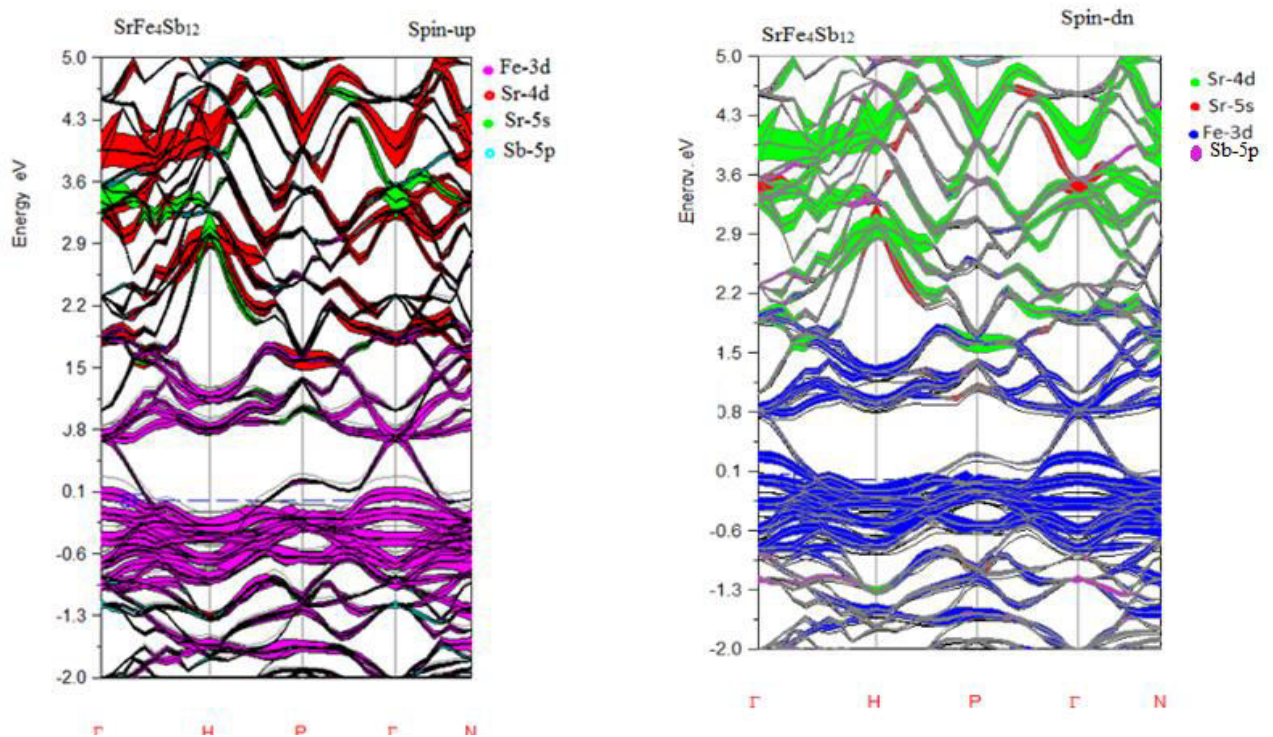
#### IV.3.4. Propriétés électroniques de la skutterudite $SrFe_4Sb_{12}$

La structure de bandes de la skutterudite de strontium  $SrFe_4Sb_{12}$  a été étudiée en utilisant les paramètres de la maille à l'état d'équilibre obtenus dans la séquence « propriétés structurales » avec l'approximation LDA. Les structures de bandes polarisées par spin, calculées selon les directions de haute symétrie dans la 1ère zone de Brillouin à la constante de réseau à l'état d'équilibre, sont représentées dans la **figure (IV.13)**. Ces spectres sont calculés pour le spin-up et le spin-down en utilisant l'approximation LSDA. Comme on le voit, les états de la bande de conduction et de la bande de valence sont superposés ou entassés et n'ont pas d'énergie interdite au niveau de Fermi dans les deux sens à la pression 0GPa. Par conséquent, note matériau possède un comportement métallique. On observe pour le matériau  $SrFe_4Sb_{12}$ , que la bande de valence est dominée par les états du métal de transition Fe-3d avec une faible contribution des états Sb-5p et Sr-4d. Au-dessus de l'énergie de Fermi, la contribution des états Fe-3d est considérable avec une très faible contribution des états Sr-5s. Néanmoins, la bande de conduction est envahie par les états Sr-5s. Il est clair que la dominance des états de Sr-5s est moyenne avec une faible présence d'états de Sb-5p.

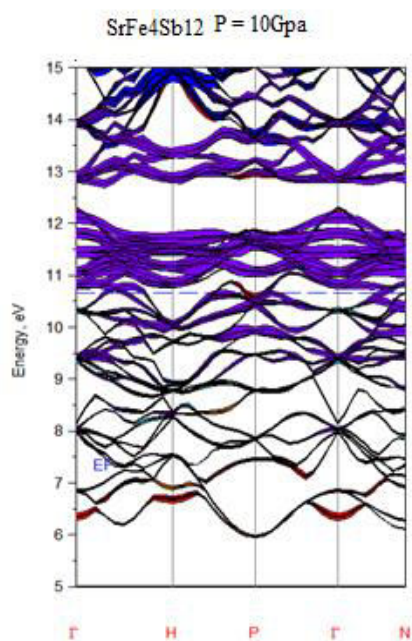
Pour la gamme des pressions allant de 10GPa à 50GPa l'énergie de Fermi change de niveau mais le composé ait toujours un comportement métallique Voir les **figures (IV.14), (IV.15)**,



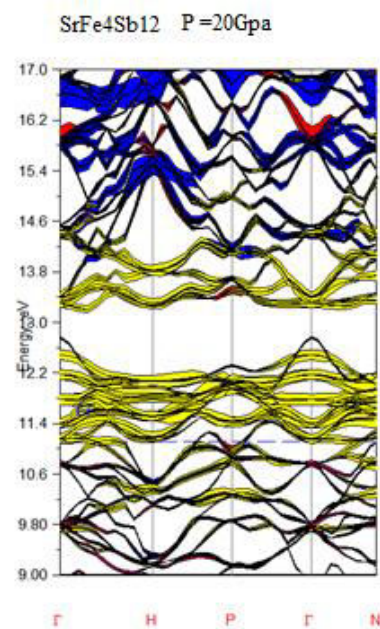
(IV.16), (IV. 17) et (IV.18). Cette variation est représentée dans le tableau (IV.9) et par le graphe de variation dans la figure (IV.19)



**Figure (IV.13)** Structure de bandes de la skutterudite  $SrFe_4Sb_{12}$  spin up et spin down ( $P = 0\text{GPa}$ )

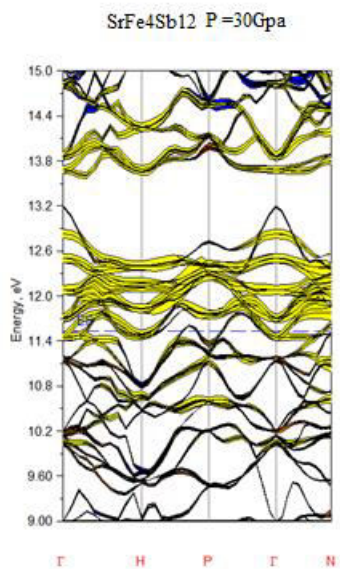


**Figure (IV.14)** Structure de bande de la



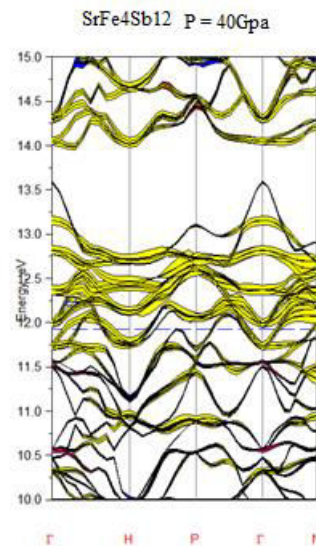
**Figure (IV.15)** Structure de bande de la

skutterudite  $SrFe_4Sb_{12}$  spin up et spin  
down (P = 10GPa)

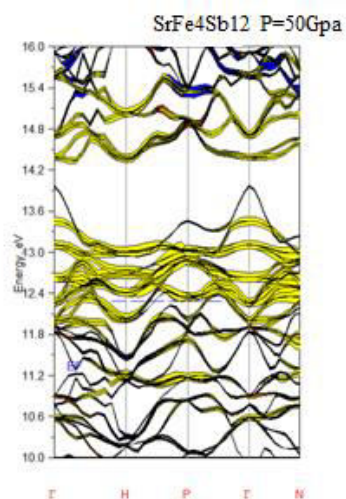


**Figure (IV.16)** Structure de bande de la skutterudite  $SrFe_4Sb_{12}$  spin up et spin down (P = 30GPa)

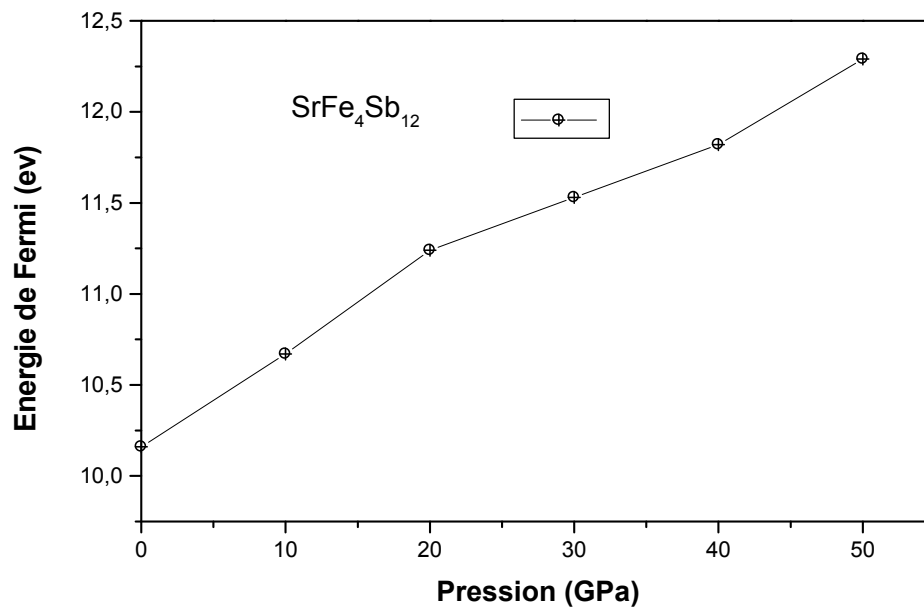
skutterudite  $SrFe_4Sb_{12}$  spin up et spin  
down (P = 20GPa)



**Figure (IV.17)** Structure de bande de la skutterudite  $SrFe_4Sb_{12}$  spin up et spin down (P = 40GPa)



**Figure (IV.18)** Structure de bande de la skutterudite  $SrFe_4Sb_{12}$  spin up et spin down (P = 50GPa)



**Figure (IV.19)** Variation de l'énergie de Fermi en fonction de la pression de l'alliage  $SrFe_4Sb_{12}$

**Tableau (IV.8)** Variation de l'énergie de Fermi en fonction de la pression de notre alliage  $SrFe_4Sb_{12}$ .

P (GPa)	E.F.(e.v)	P (GPa)	E.F. (e.v)	P (GPa)	E.F.(e.v.)
0	10.16	20	11.24	40	11.82
10	10.67	30	11.53	50	12.29

#### IV.3.5. Propriétés magnétiques de la skutterudite $SrFe_4Sb_{12}$

En utilisant l'approximation LSDA le moment magnétique total de l'alliage  $SrFe_4Sb_{12}$  a été calculé en accomplissant une variation des pressions sur une gamme de 0 GPa à 50 GPa à la température ambiante. On note que le moment magnétique total de notre composant diminue par augmentation de la pression. La contribution majeure du moment magnétique total est due aux

## Chapitre IV : Résultats et discussions

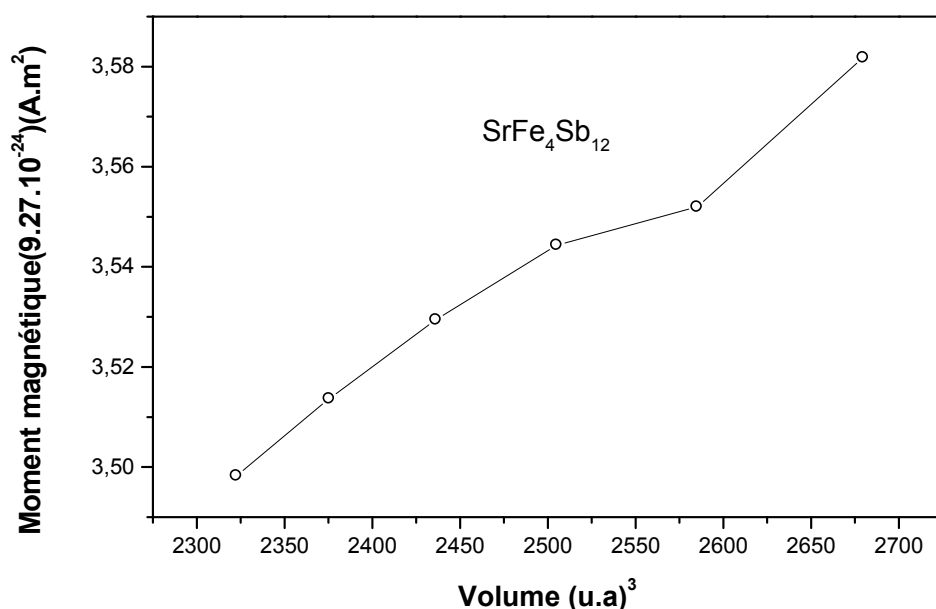
atomes de fer comme le montre le **tableau (IV.9)**. On note que le moment magnétique augmente avec l'augmentation de la pression pour les atomes du Fer et du Strontium mais celui de l'atome d'antimoine diminue avec l'augmentation de la pression. Toutefois le moment magnétique total diminue avec l'augmentation de la pression. Ce qui explique l'évolution du moment magnétique par augmentation du volume. Quand le volume augmente (c'est-à-dire la pression diminue) le moment magnétique augmente voir **figure (IV.20)**

**Tableau (IV.9)** Le moment magnétique à différentes pressions de la skutterudite  $SrFe_4Sb_{12}$

Pression (GPa)	Sr	Moment magnétique ( $\mu_B$ ) (LSDA)		
		Fe	Sb	Total
0	0.1829577	0.2305393	0.2063881	3.5817721
10	0.1880859	0.2345320	0.2029796	3.5519691
20	0.1929399	0.2368061	0.2003479	3.5443391
30	0.1972179	0.2394042	0.1978815	3.5294127
40	0.2011616	0.2412602	0.1956202	3.5136448
50	0.2046091	0.2426376	0.1935927	3.4982719

Le **tableau (IV.10)** représente la correspondance pression-volume de la skutterudite  $SrFe_4Sb_{12}$

Pression(GPa)	Volume(a.u) <sup>3</sup>	Pression(GPa)	volume(a.u) <sup>3</sup>	pression(GPa)	volume(a.u) <sup>3</sup>
0	2679,779	20	2505,061	40	2375,518
10	2585,013	30	2436,208	50	2322,521



**Figure (IV.20).** L'évolution du moment magnétique en fonction du volume

### Références Chapitre IV

- [1] R. Parr & W. Yang, in *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, (1989).
- [2] S.Y. Savrasov Linear-response theory and lattice dynamics: a muffin-tin-orbital approach. *Phys Rev B*. 1996; 16470-16486
- [3] S. Savrasov, D. Savrasov. Full-potential linear-muffin-tin-orbital method for calculating total energies and forces. *Phys. Rev. B* 46 (1992) 12181-12195.
- [4] J.P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.*, 82, (1999), 2544.
- [5] J. P. Perdew, K. Burke et M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett*, vol.77, (1996) 3865.
- [6] 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).
- [7] J. P. Perdew, *Physica B* 1, 172 (1991).
- [8] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [9] <http://www.Physics.ucdavis.Edu/> S. Savrasov/
- [10] D. Bérardan Thèse de Doctorat « Etude de skutterudites de terres-rares (R) et de métaux d (M) du type  $RM_4Sb_{12}$  : de nouveaux matériaux thermoélectriques pour la génération d'électricité Université Paris XII Val de Marne, 2004.
- [11] I. Oftedal, The cristal structure of skutterudites and smaltite-chlonthite, *Z. Kristallogr.*A66, 517, (1928).
- [12] F.D. Murnaghan. The Compressibility of Media under Extreme Pressures. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30(9) :244–247, 1944.

## Chapitre IV: Résultats et discussions

- [13] T. Takabatake, E. Matsuoka, S. Narazu, K. Hayashi, S. Morimoto, T. Sasakawa, K. Umeo, M. Sera, Roles of spin fluctuations and rattling in magnetic and thermoelectric properties of  $AT_4Sb_{12}$  (A= Ca, Sr, Ba,La; T=Fe, Ru, Os) *Physica B*:383 (2006) 93-102
- [14] M. Born, K. Huang, in: Clarendon (Ed.), *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford. University Press, 1956.
- [15] M. Born, On the stability of crystal lattices. *Proc. Cambridge. Philos. Soc.* 36 (1940) 160–172.
- [16] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, Synthesis and design of superhard materials, *Annu. Rev. Mater. Res.* 31 (2001) 1–23.
- [17] S.F. Pugh, Predicted studies of semiconductors *Philos. Mag.* 45 (1954)823–843
- [18] A.T. Petit, P.L. Dulong Recherches sur quelques points important de la théorie de la chaleur. *Ann Chim Phys.* 1819; 10: 395-413.

## *Conclusion générale*

*« L'imagination est  
plus importante que le  
savoir. »*

*Albert Einstein*

## Conclusion générale

### **Conclusion générale**

Le travail présenté dans cette thèse est consacré au développement des propriétés structurales, élastiques, thermodynamiques, électroniques et magnétiques de la skutterudite de strontium  $SrFe_4Sb_{12}$  qui a une structure cubique appartenant au groupe d'espace  $Im\bar{3}(204)$ .

Les calculs ont été réalisés à l'aide de la méthode FP-LMTO (Full Potential Linear Muffin-Tin Orbital) fondée sur la DFT. L'énergie d'échange et de corrélation est déterminée par l'approximation LDA et sa correction LSDA.

Nous avons, en premier lieu, déterminé les propriétés structurales de la skutterudite remplie  $SrFe_4Sb_{12}$ . En second lieu, nous avons déterminés les propriétés élastiques, thermodynamiques, électroniques et magnétiques par effet de la pression qui varie d'une gamme de 0 Gpa à 50 Gpa.

Les valeurs obtenues pour le paramètre du réseau et le module de compressibilité sont en bon accord avec les résultats théoriques mais légèrement déviés par rapport aux résultats expérimentaux en utilisant LDA et de même pour LSDA faute de l'insuffisance de la reproduction exacte de l'énergie d'échange et de corrélation.

Les constantes élastiques obtenues sous l'effet de la pression allant de 0 Gpa à 50 Gpa, obéissent aux conditions de stabilité. La valeur calculée de  $A$  à pression Zéro et à la température 0K, indique que  $SrFe_4Sb_{12}$  est un matériau qui présente un comportement d'élasticité anisotrope. Les valeurs du coefficient de Poisson ( $\nu$ ) est de 0.24 ce qui suggère une contribution covalente intra-atomique de liaison pour cette alliage. La valeur de la température de Debye on utilisant les constantes élastiques à pression zéro est presque la même retrouvée lors de l'utilisation de la QHD.

La skutterudite de strontium  $SrFe_4Sb_{12}$  est triée comme matériaux dur et fragile à pression égale à zéro. L'étude des structures de bandes électroniques, nous a permis de conclure que notre alliage présente un comportement métallique vu le chevauchement des bandes de conduction et de valence. Concernant les propriétés thermodynamiques de la skutterudite  $SrFe_4Sb_{12}$  (capacité calorifique, le coefficient de dilatation thermique, l'entropie, l'enthalpie, l'énergie interne de Gbbs), elles sont déterminées en utilisant QHD.

L'effet de l'augmentation de la température sur le volume de la cellule élémentaire est la même que la diminution de la pression. Nous avons montré que le coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ) augmente avec l'augmentation de la température. A une pression fixée le coefficient thermique  $\alpha$  augmente fortement avec l'augmentation de la température jusqu'à 600 K. Au-dessus de cette température,  $\alpha$  a une augmentation presque linéaire en fonction de la température.



## Conclusion générale

Nous avons trouvé que  $\theta_D$  la température de Debye est décroissante linéairement avec l'augmentation de la température. Pour une température fixée, la température de Debye augmente avec l'augmentation de la pression.

Les variations de la capacité calorifique  $C_V$  en fonction de la température à des pressions allant de 0Gpa à 50Gpa contiennent deux parties : lorsque  $T < 600$  K, la capacité calorifique  $C_V$  est fonction de la température et de la pression de manière presque linéaire. A plus haute température ( $T > 600$  K)  $C_V$  tend vers la limite Petit et Dulong qui s'approche de 422 J/(mol.k) pour la skutterudite  $SrFe_4Sb_{12}$ .

Cependant la capacité calorifique  $C_p$  augmente fortement avec l'augmentation de la température au dessous de 600 K , au-delà de celle-ci elle augmente faiblement avec l'augmentation de la température mais elle diminue avec l'augmentation de la pression.

Or la variation de l'énergie de Gibbs  $G$  diminue avec l'augmentation de la température tandis qu'elle augmente avec l'augmentation de la pression. De même l'entropie  $S$  augmente fortement jusqu'à ce que la température atteigne 600K. Au dessus de cette valeur  $S$  augmente de manière presque linéaire avec l'augmentation de la température. Toutefois, elle diminue avec l'augmentation de la pression.

On a constaté que les états de la bande de conduction et de la bande de valence sont superposés et n'ont pas d'énergie interdite au niveau de Fermi dans les deux sens. Par conséquent, notre matériau ait un comportement métallique.

Nous avons vérifié la variation de la magnétisation sous l'effet de la pression hydrostatique variant de de 0 Gpa à 50 GPa avec une démarche de 10 GPa. On remarque que lorsque la pression augmente la magnétisation diminue.

En conclusion, l'approche LMTO nous a permis de trouver des résultats satisfaisants, en les comparant avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux. Par conséquent cette méthode reste un outil puissant pour le calcul et la prédiction des propriétés des matériaux. Par ailleurs les simulations du premier principe peuvent apporter un appui à l'expérience en confirmant les hypothèses ou en apportant une interprétation aux phénomènes.

## *Abstract*

The subject of the thesis focuses on the study of structural properties, as part of a first principal study.

Then by pressure effect we calculated the elastic, thermodynamic, electronic and magnetic properties for the  $\text{SrFe}_4\text{Sb}_{12}$  skutterudite using the Full Potential linear muffin-tin-orbital method (FP-LMTO).

This method is based on density functional theory (DFT). The exchange and correlation energy is described in the local density approximation (LDA) and its LSDA correction using the Perdew parameters.

The calculated properties are in good agreement with the available experimental and theoretical results.

From the results of the calculated properties, we find that our material  $\text{SrFe}_4\text{Sb}_{12}$  has a metallic behavior. It is mechanically stable. It is anisotropic and it is in the hard manner.

### **Keywords:**

FP-LMTO skutterudite; structural properties; elastic properties; Thermodynamic properties; electronic properties; Magnetic properties; Debye temperature,  $\text{SrFe}_4\text{Sb}_{12}$

## Résumé

Le sujet de la thèse s'intéresse, dans le cadre d'une étude de premier principe, à l'étude des propriétés structurales. Puis par effet de pressions nous avons calculé les propriétés élastiques, thermodynamiques, électroniques et magnétiques pour la skutterudite  $SrFe_4Sb_{12}$  en utilisant la méthode Full Potentiel linear muffin-tin orbital (FP-LMTO). Cette méthode se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'énergie d'échange et de corrélation est décrite dans l'approximation de la densité locale (LDA) et sa correction LSDA en utilisant les paramètres de perdew.

Les propriétés calculées sont en bon accord avec les données expérimentales et théoriques disponibles.

D'après les résultats des propriétés calculées, nous constatons que notre matériau  $SrFe_4Sb_{12}$  a un comportement métallique. Il est stable mécaniquement. Il est anisotrope et il est fragile et dur.

### Mots clefs:

FP-LMTO; Skutterudite; propriétés structurales ; propriétés Élastiques ; propriétés Thermodynamiques ; propriétés Electroniques ; propriétés Magnétiques ; Debye température,  $SrFe_4Sb_{12}$

## ملخص

موضوع الأطروحة يهتم، في إطار دراسة المبدأ الأول، بدراسة الخصائص البنيوية. ثم وبتأثير الضغط قمنا بحساب خصائص المرونة، الديناميكا الحرارية، الإلكترونية والمغناطيسية باستعمال طريقة FP-LMTO للمركب skutterudite  $SrFe_4Sb_{12}$  هذه الطريقة تعتمد على DFT حيث طاقة التحويل و الترابط معروضة بتقريب (LDA) و (LSDA) باستعمال إعدادات perdw . النتائج المتحصل عليها توافق بشكل جيد الحسابات النظرية والتجريبية الموجودة في المراجع. حسب نتائجنا  $SrFe_4Sb_{12}$  له مميزات المعادن . كما أنه يخضع لقانون الاستقرار . فهو أيضا fragile et dur .anisotrope

### الكلمات المفتاحية:

إلكترونيك، بنيوية، إلكترونية ديناميكا حرارية مغناطيسية FP-LMTO ،  $ZnTe$ ،  $CdTe$  skutterudite  
(LSDA) و (LDA)  $SrFe_4Sb_{12}$

# *Annexe*

## *Publications et communications*

*« La connaissance s'acquiert  
par l'expérience, tout le reste  
n'est que de l'information. »*

*Albert Einstein*

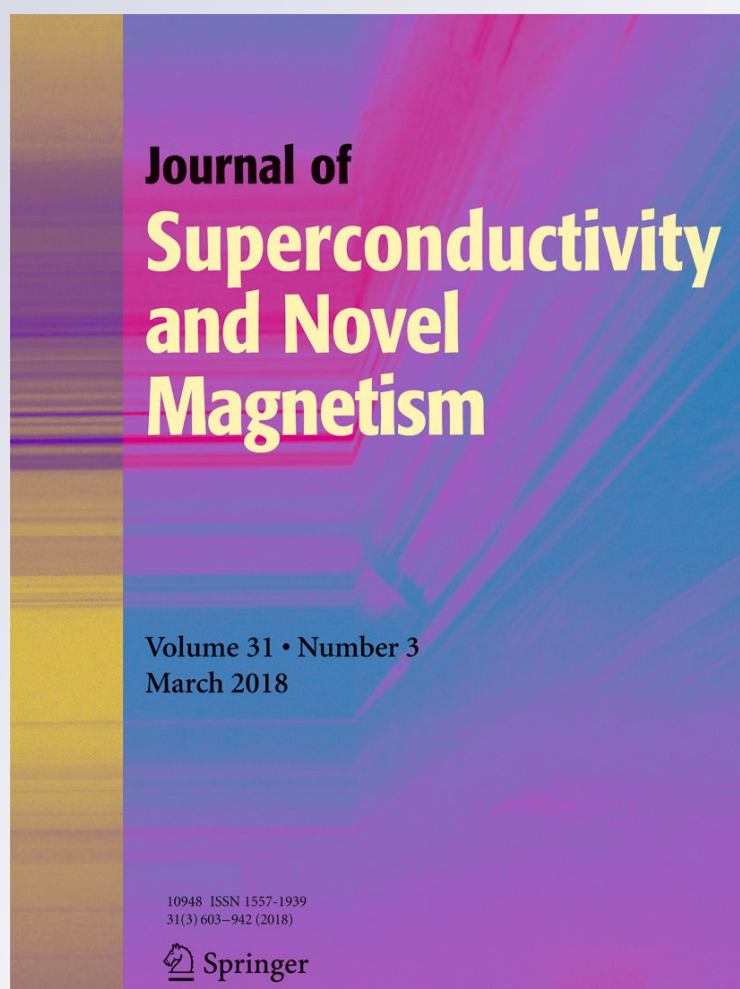
*Effect of Temperature and Pressure on  
Structural and Magnetic Properties of  
Strontium-Filled Skutterudites SrT<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>:  
LDA and LSDA Calculations*

**Malika Amari, Mohammed Ameri, Amel  
Zahira Bouyakoub, Omar Arbouche,  
Kada Bidai, Djillali Bensaid, Ibrahim  
Ameri & Y. Al-Douri**

**Journal of Superconductivity and  
Novel Magnetism**  
Incorporating Novel Magnetism


ISSN 1557-1939  
Volume 31  
Number 3

J Supercond Nov Magn (2018)  
31:915-923  
DOI 10.1007/s10948-017-4268-1



**Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science+Business Media, LLC. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your article, please use the accepted manuscript version for posting on your own website. You may further deposit the accepted manuscript version in any repository, provided it is only made publicly available 12 months after official publication or later and provided acknowledgement is given to the original source of publication and a link is inserted to the published article on Springer's website. The link must be accompanied by the following text: "The final publication is available at [link.springer.com](http://link.springer.com)".**

# Effect of Temperature and Pressure on Structural and Magnetic Properties of Strontium-Filled Skutterudites $\text{SrT}_4\text{Sb}_{12}$ : LDA and LSDA Calculations

Malika Amari<sup>1</sup> · Mohammed Ameri<sup>1,2</sup> · Amel Zahira Bouyakoub<sup>1</sup> · Omar Arbouche<sup>1</sup> · Kada Bidai<sup>1</sup> · Djillali Bensaid<sup>1,3</sup>  · Ibrahim Ameri<sup>2</sup> · Y. Al-Douri<sup>2,4</sup>

Received: 27 July 2017 / Accepted: 29 July 2017 / Published online: 9 August 2017  
 © Springer Science+Business Media, LLC 2017

**Abstract** The structural, elastic, thermodynamic, magnetic, and electronic properties of strontium-filled skutterudite component  $\text{SrFe}_4\text{Sb}_{12}$  using the full potential-linear muffin-tin orbital (FP-LMTO) calculation were studied. The local density approximation (LDA) and local spin density approximation (LSDA) for predicting the physical properties were used. The internal parameters used to calculate the ground state properties such as lattice constant, bulk modulus, and its derivative pressure were optimized. Then, we have deduced the elastic constants, shear modulus  $G$ , Young modulus  $E$ , Poisson's ratio  $\nu$ , anisotropic parameter  $A$ , ratio  $B/G$ , and the Debye temperature ( $\theta_D$ ). The quasi-harmonic Debye model as implemented in the Gibbs program is applied to determine the thermal properties such as the Debye temperature ( $\theta_D$ ), heat capacity  $C_v$  and  $C_p$ , thermal expansion coefficient  $\alpha$  Helmholtz free energy ( $A$ ), Gibbs free energy ( $G$ ),

entropy ( $S$ ) and internal energy ( $U$ ) at different pressures and temperatures.

**Keywords** Skutterudites · Structural · Thermodynamic · First-principles calculations

## 1 Introduction

Many works have mentioned the importance of skutterudites for their magnetic [1, 2], superconducting [3–7], thermoelectric [8], and other properties [9–16]. The ternary filled skutterudites that have the chemical formula  $\text{RT}_4\text{X}_{12}$  form various compounds according to the elements R, T, and X such as R = Ca, Sr, Ba, La, Eu, Yb, Th, U; T = Fe, Ru, Os; and X = P, As, Sb [17, 18]. However, the  $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$  compound presents a strange leap in the resistivity at low temperature. At 6.5 K, this compound takes the insulating phase [19–24]. Another side, the magnetic field-induced takes quadrupole order in  $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$  and the pressure induces superconducting phase in  $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$  [3–5, 25, 26].

In this work, we predict the structural, elastic, magnetic, electronic, and thermodynamic properties of the strontium-filled skutterudite component  $\text{SrFe}_4\text{Sb}_{12}$  using the full potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO) [27–29] augmented by a plane wave (PLW) implemented in the LMTART code [29] which is written on FORTRAN 90 and it uses a fully dynamical memory scheme. So, the description of the FP-LMTO computational method is presented in Section 2, and Section 3 displays the results and discussion for structural, elastic, electronic, magnetic, and thermodynamic properties. The conclusions are summarized in Section 4.

✉ Mohammed Ameri  
 lttsameri@yahoo.fr  
<http://www.univ-sba.dz/lpcma>

<sup>1</sup> Laboratory Physico-chemistry of Advanced Materials, University of Djillali Liabes, BP 89, 22000, Sidi-Bel-Abbes, Algeria  
<sup>2</sup> Physics Department, Faculty of Science, University of Sidi-Bel-Abbes, 22000, Sidi-Bel-Abbes, Algeria  
<sup>3</sup> Institute of Science and Technology, University BELHADJ Bouchaib, BP 284, 46000, Ain-Temouchent, Algeria  
<sup>4</sup> Nanotechnology and Catalysis Research Center (NANOCAT), University of Malaya, 50603 Kuala Lumpur, Malaysia



## 2 Computational Method

The FP-LMTO method treats muffin-tin spheres (MTS) and interstitial region (IR) on the same footing which leads to accuracy and improvement of the eigenvalues [27–29]. In this method, the space is divided into two regions, IR and MTS. So, the MTS region is described by the atomic spheres in which are used the radial functions. On the other hand, the IR region used the plane waves [27, 28]. Inside the IR, the Fourier series represents the basic functions, but in the MTS, the basic functions are represented by the numerical solutions of the radial Schrödinger equation multiplied by spherical harmonics [27, 28]. All the information regarding our calculations at equilibrium phase is given in Table 1. The charge density and the potential are represented inside the muffin-tin radius by the spherical harmonics up to  $l_{\max} = 6$ . All the same, these skutterudites are crystallized in the cubic group  $Im\bar{3}(\#240)$  [30–36].

In this method, the treatment of the exchange correlation is affected by the local density approximation (LDA) parameterized by Perdew and Wang [37, 38] and the local spin density approximation (LSDA) developed by Perdew and Burke. The  $k$ -integrations over the Brillouin zone (BZ) is carried out up to a (6, 6, 6) grid in the irreducible Brillouin zone, using the tetrahedron method [39, 40].

## 3 Results and Discussion

### 3.1 Structural Properties

The conventional cell has a cubic structure in the strontium-filled skutterudite  $SrFe_4Sb_{12}$  and contains atoms occupying the positions listed in Table 2. We note that the mentioned compound is characterized by non-equivalent atomic positions  $y$  and  $z$ , which are not fixed by symmetry. To determine the structural proprieties at the equilibrium state such as lattice parameter  $a_0$ , the bulk modulus  $B$ , and its pressure derivative  $B'$ , we optimize the values of  $y$  and  $z$  by minimizing the total energy and maintaining the value of volume cell fixed as seen in Fig. 1. The optimized values of

**Table 1** The number of plane wave (NPW), energy cutoff (Ry), and the MTS (a.u.) used in our calculations

	Sr	Fe	Sb	$SrFe_4Sb_{12}$
NPW				34,412
E. cutoff (Ry)				83.27339
MTS (a.u.)	4.209	2.414	2.572	

**Table 2** The atomic position in the ternary skutterudite  $SrFe_4Sb_{12}$

Atom	Atomic position
Sr	(0, 0, 0)
Fe	(−1/4, 1/4, 1/4) (1/4, −1/4, 1/4) (1/4, 1/4, −1/4) (1/4, 1/4, 1/4)
Sb	(0, $y$ , $z$ )(0, $y$ , $-z$ )( $z$ , 0, $y$ )( $-z$ , 0, $y$ ) ( $y$ , $z$ , 0)( $y$ , $-z$ , 0)(0, $-y$ , $-z$ )(0, $-y$ , $z$ ) ( $-z$ , 0, $-y$ )( $z$ , 0, $-y$ )( $-y$ , $-z$ , 0)( $-y$ , $z$ , 0)

$y$  and  $z$  are used to calculate the total energy at different unit cell volume.

So, these values are interpolated inside Murnaghan's equation of state [41] given by

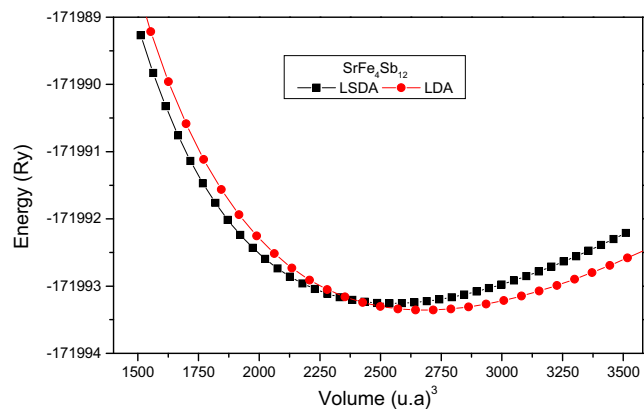
$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'+1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \tag{3.1}$$

where  $E_0$  and  $V_0$  are energy and volume at equilibrium state.

$$\text{and } B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} B' = \frac{\partial B}{\partial P} \tag{3.2}$$

The calculation of  $y$ ,  $z$ ,  $a_0$ ,  $B$ ,  $B'$  and  $E_0$  for  $SrFe_4Sb_{12}$  with LDA and LSDA is displayed in Table 3.

We noted that our calculated lattice constants are greater than the experimental value with a percentage of 1.24% using LDA and smaller with a percentage of 0.77% using LSDA. However, for  $B$  and its pressure derivative, there are no theoretical or experimental results available in the literature.



**Fig. 1** Total energy versus volume curve of  $SrFe_4Sb_{12}$  within LSDA and LDA

**Table 3** Lattice constant  $a_0$  (in Å), parameters  $y$  and  $z$ , bulk modulus  $B$  (in GPa), its pressure derivative  $B'$ , and minimum energy at equilibrium  $E_0$  (in Ry) of SrFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>

	$a_0$	$y$	$z$	$B$	$B'$	$E_0$
SrFe <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>						
Present						
LDA	9.26068	0.353	0.160	123.359009	2.87959	-17,1993.35856
LSDA	9.10728	0.353	0.160	130.416497	3.1354	-17,1993.258
Exp [59]	9.1782					
Exp [55]	9.18					

### 3.2 Elastic Properties

When we apply a stress on the materials, it responds by the elastic constants. The elastic properties depend on elastic constants. These elastic constants linking the mechanical and dynamical behavior of a crystal provide important information on the nature of the force acting in the solid. Generally, the stress possesses three tractions and three shear components giving six components in total [42]. The linear elastic constant from a  $6 \times 6$  symmetric matrix has 27 different components such that  $\sigma_{ij} = C_{ij}\epsilon$  for small stress  $\sigma$  and strain  $\epsilon$ . So, a cubic crystal has only three different symmetry elements  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ , and  $C_{44}$  due to  $C_{11} = C_{22} = C_{33}$  and  $C_{12} = C_{23} = C_{31}$  and  $C_{44} = C_{55} = C_{66}$ . To determine the elastic constants we follow the Mehl method [43–45] which imposed the conservation of the sample volume under pressure effect. To calculate the difference between the modulus of elasticity  $C_{11}-C_{12}$ , we apply the following orthorhombic strain tensor:

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

where  $\delta^2$  is the stress applied on the crystal. Its value is  $5 \times 10^{-4}$  to  $2.5 \times 10^{-3}$ . So, the total energy takes the form:

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11}-C_{12})v_0\delta^2 + 0[\delta^4] \quad (3.3)$$

**Table 4** Bulk modulus  $B$  (in GPa);  $C_{11}-C_{12}$  in (GPa);  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ , and  $C_{44}$  (in GPa) of SrFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>

$P$ (GPa)	$B$ (GPa)	$C_{11}-C_{12}$ (GPa)	$C_{11}$ (GPa)	$C_{12}$ (GPa)	$C_{44}$ (GPa)
0	123.359009	193.523283	252.374531	58.851248	47.4094780
10	151.94	209.504187	291.609458	82.105271	51.3137538
20	180.82	227.095923	332.217282	105.121359	55.6132849
30	209.64	241.035945	370.33063	129.294685	58.9557206
40	238.41	254.320423	407.956949	153.636526	61.6069392
50	267.12	260.664727	440.896485	180.231758	61.3919133

where  $V_0$  is the volume of unit cell and  $E()$  represents the total energy of the crystal without stress. Furthermore, the bulk modulus is related to  $C_{ij}$  constants [46, 47] according to

$$B = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (3.4)$$

But for  $C_{44}$ , we used the following monoclinic strain tensor:

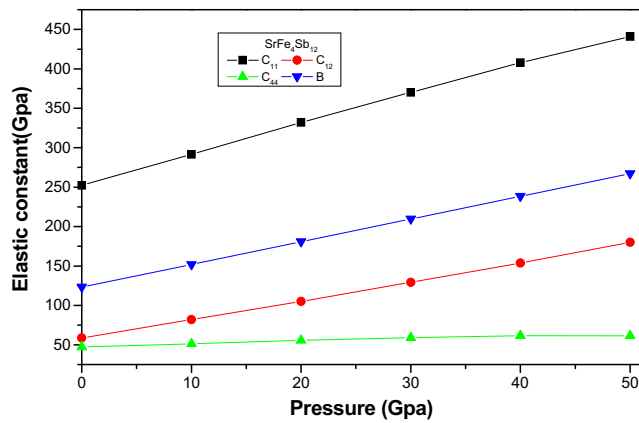
$$\bar{\epsilon} = \begin{bmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

Then (3.3) takes the following form:

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2}C_{44}V_0\delta^2 + 0[\delta^4] \quad (3.6)$$

The existence of the mechanical stability of the cubic structure requires the following restrictions on the elastic constants  $C_{11}, C_{12} > 0, C_{44} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0$  with the  $C_{11}$  constant must be lower than  $C_{12}$  and  $C_{12} < B < C_{11}$  [48, 49]. We noted that  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  and  $B$  increase as pressure increases as may be seen that the value of bulk modulus calculated from the elastic constants at zero pressure is almost the same value obtained from the fit points  $E_{tot} = f(v)$  using Murnaghan's equation of state (EOS). The elastic constants of strontium-filled skutterudites are listed in Table 4 and shown in Fig. 2. We noted that our elastic constants obey the mechanical stability conditions. So, our component is elastically stable.

We have calculated Young's and shear moduli  $E, G$ , respectively, Poisson's ratio  $\nu$ , the anisotropic parameter  $A$ ,



**Fig. 2** Elastic constants versus pressure curve of SrFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>

and the ratio  $B/G$  with LDA at different pressures for the strontium-filled skutterudites SrFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> that are defined by the following equations and presented in Table 5.

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \tag{3.7}$$

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \tag{3.8}$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \tag{3.9}$$

$$\nu = \frac{3B - E}{6B} \tag{3.10}$$

We see that bulk modulus  $B$  and elastic constants  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  increase as pressure increases. For  $C_{44}$ , it increases then decreases as pressure increases. Concerning Poisson's ratio  $\nu$ , if its value reaches 0.15, the material takes a covalent contribution and, if this value achieves about 0.25, the component is in the ionic phase [50]. It is clear that our value of Poisson's ratio is bigger than 0.15. Our results belong to the interval [0.270.35] at different pressures, so our result

classifies the strontium skutterudite SrFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> in the ionic material. The ratio of  $B/G$  is higher at 1.75. It varies between 1.83 and 3.00 at different pressures, so the filled skutterudite SrFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> behaves in a ductile manner according to the empirical formula of Pugh [51].

### 3.3 Debye Temperature

The importance of the elastic constants appears in the calculation of Debye temperature at zero pressure. However, the  $\theta_D$  [52] may be calculated from the average sound velocity  $v_m$

$$\theta_D = \frac{h}{K_b} \left( \frac{3n}{4\pi V_a} \right)^{\frac{1}{3}} v_m \tag{3.11}$$

where  $h$  is Plank's constant and equals  $662607004 \times 10^{-34} \text{ m}^2 \text{ kgs}^{-1}$ ,  $k_b$  is Boltzmann's constant and equals  $138064852 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kgs}^{-2} \text{ k}^{-1}$  and  $V_a$  is the atomic volume at equilibrium. The average sound velocity in the crystal [53, 54] is given by

$$v_m = \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_t^3} + \frac{1}{v_l^3} \right)^{-\frac{1}{3}} \tag{3.12}$$

where

$$v_t = \left( \frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{and} \quad v_l = \left( \frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{3.13}$$

$\rho$  is the density for the component.

$$\rho = 7.67 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 7.67 \times 10^3 \text{ kg/m}^3 \quad V_a = 2679.75977 \quad (\text{u.a.})$$

The sound velocity and Debye temperature for SrFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> are calculated at different pressures with LDA approximation. These results are listed in Table 6 We noted that at zero pressure the Debye temperature takes the value 340.69K using elastic constants; on the other hand it takes the value, 365K using the quasi-harmonic Debye model as implemented in the Gibbs program. We notice that these two

**Table 5** Bulk modulus  $B$  (in GPa), Young's and shear modulus  $E$  and  $G$  (in GPa), Poisson's ratio  $\nu$ , the anisotropic parameter  $A$ , and  $B/G$  ratio with LDA at different pressures  $P$  (in GPa) of SrFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>

$P$	$B$	$G$	$E$	$\nu$	$A$	$B/G$
0	123.359009	67.1503434	170.511737	0.26962669	0.48996149	1.83705701
10	151.94	72.6890897	188.075143	0.29369582	0.48985898	2.09027243
20	180.82	78.7871555	206.38588	0.30976857	0.48977792	2.29504414
30	209.64	83.5806214	221.328331	0.32404095	0.48918613	2.50823692
40	238.41	87.8282481	234.66815	0.33594917	0.48448283	2.71450251
50	267.12	88.9680934	240.233253	0.35010903	0.4710412	3.00242469

**Table 6** Longitudinal, transverse, and average sound velocities  $v_t, v_l, v_m$  ( $\text{ms}^{-1}$ ) and Debye temperature  $\theta_D$  (K) with LDA at different pressures of the  $\text{SrFe}_4\text{Sb}_{12}$

$P$ (GPa)	$B$	$G$	$v_t$	$v_l$	$v_m$	$\theta_D$
0	123.359009	67.1503434	2958.87376	5268.44930	3292.590213	340.693049
10	151.94	72.6890897	3078.48422	5696.11576	3435.865919	355.518166
20	180.82	78.7871555	3205.01472	6105.00831	3584.394207	370.886783
30	209.64	83.5806214	3301.07290	6470.07783	3698.662343	382.710410
40	238.41	87.8282481	3383.91486	6808.17756	3797.438804	392.931072
50	267.12	88.9680934	3405.80249	7091.72649	3829.245863	396.222233

values are almost the same and are close to the experimental value found by Takabatake et al. [55]. This difference is due to the inability to reproduce exactly the exchange and correlation energy by LDA approximation. For the moment, our results are considered a prediction; no results exist in the literature at this time for eventual comparison.

### 3.4 Thermodynamic Properties

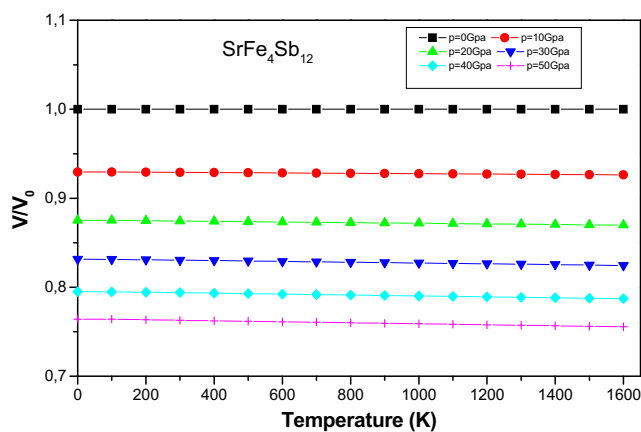
To determine the thermal properties for the ternary skutterudite  $\text{SrFe}_4\text{Sb}_{12}$  under high temperature and pressure, we have used the quasi-harmonic Debye model as implemented in the Gibbs program [56, 57].

The thermal properties are determined in the temperature from 0 to 1600 K, and the pressure varies from 0 to 50 GPa using LDA approximation. The ratio  $v/v_0$  versus temperature is shown in Fig. 3. So, we notice that the value of this ratio increases almost linearly with increasing temperature. Generally, the ratio increases as temperature increases and it decreases as the pressure increases. The variation of bulk modulus  $B$  with temperature at several pressures is displayed in Fig. 4. It is clear that  $B$  is nearly constant from 0 to  $T = 300$  K and decreases with increasing temperature for

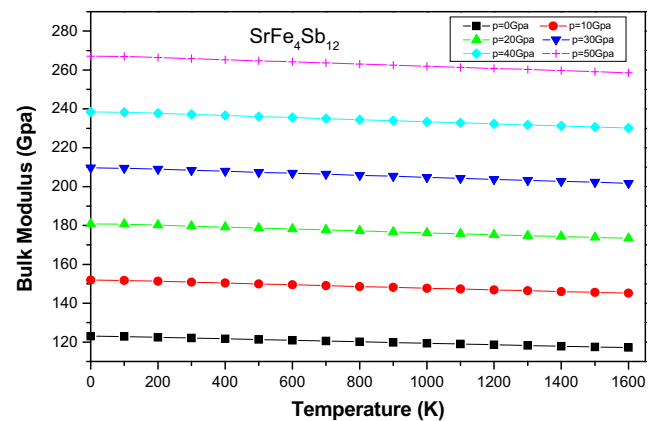
$T$  higher than 300 K. On the other hand,  $B$  is greater when the pressure is high. The compressibility decreases with increasing temperature at a given pressure and increases with pressure at a given temperature. It is noticed that the effect of the pressure is different to the effect of temperature on the ternary filled skutterudite  $\text{SrFe}_4\text{Sb}_{12}$ .

The variation of heat capacities  $C_p$  and  $C_v$  versus temperature at different pressures is presented in Figs. 5 and 6, respectively. In these curves, there are two steps. At  $T < 600\text{K}$ , the heat capacity  $C_v$  increases with increasing temperature and with decreasing pressures. At  $T > 600\text{K}$ , the  $C_v$  tends to the limit Dulong-Petit [58] as for all solids at high temperature. In this case,  $C_v$  tends towards the value 422 J/mol k. When the temperature is fixed, the  $C_v$  decreases with applied pressures. However, the variation of  $C_p$  at  $T < 600\text{K}$  increases with increasing temperature but at  $T > 600\text{K}$ , it decreases with increasing pressures.

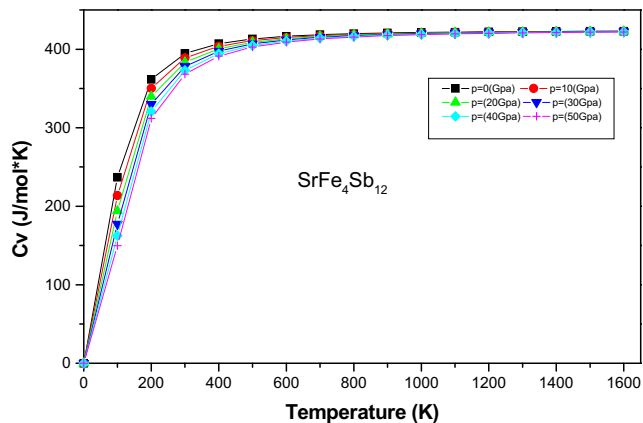
The specific heat is due to the vibratory motion of ions. However, a small part of heat is due to the motion of free electrons which at low temperature becomes important. Figure 7 shows the variation of Gibbs free energy  $G$  as a function of temperature under different pressures. It is clear that  $G$  is almost constant between 0 and 400 K and



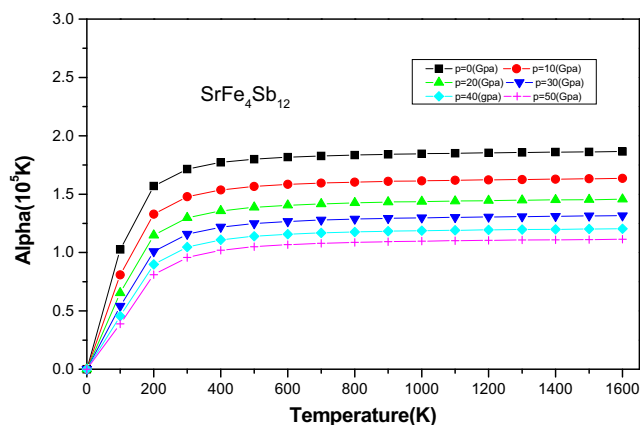
**Fig. 3** Ratio  $V/V_0$  versus temperature curve at different pressures of  $\text{SrFe}_4\text{Sb}_{12}$



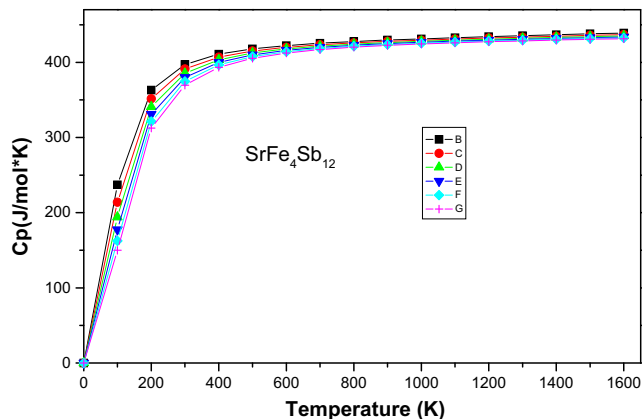
**Fig. 4** Bulk modulus versus temperature curve at different pressures of  $\text{SrFe}_4\text{Sb}_{12}$



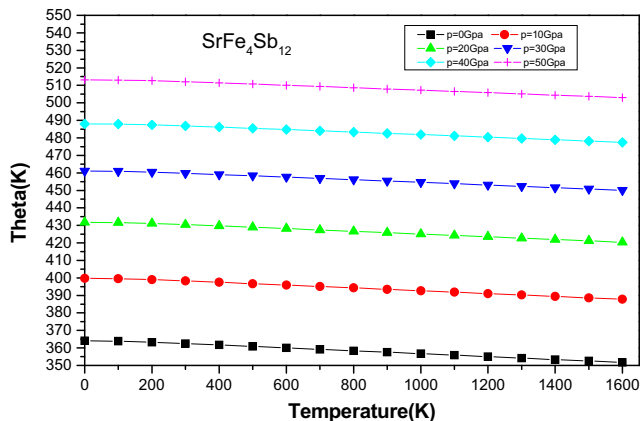
**Fig. 5** Heat capacity ( $C_v$ ) versus temperature curve at different pressures of  $\text{SrFe}_4\text{Sb}_{12}$



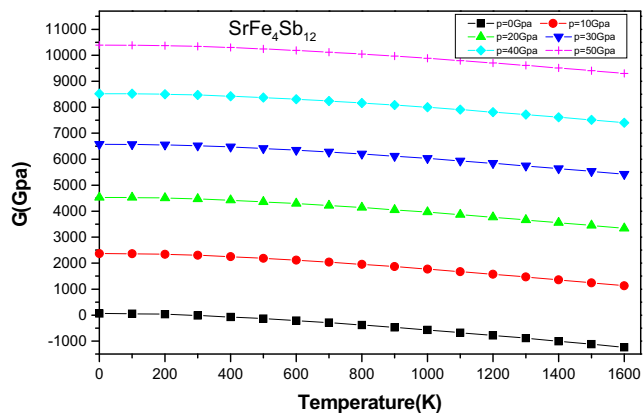
**Fig. 8** Thermal expansion coefficient versus temperature curve at different pressures of  $\text{SrFe}_4\text{Sb}_{12}$



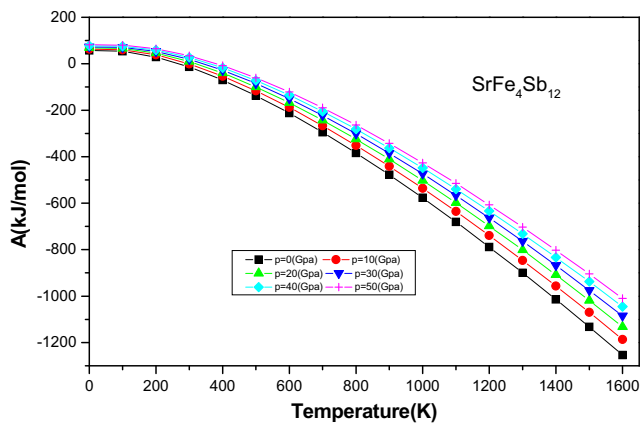
**Fig. 6** Heat capacity ( $C_p$ ) versus temperature curve at different pressures of  $\text{SrFe}_4\text{Sb}_{12}$



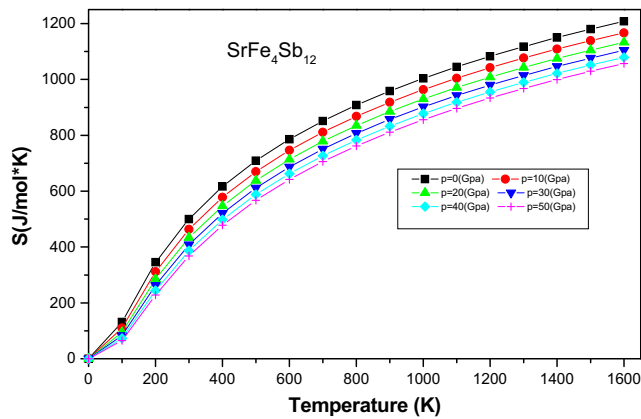
**Fig. 9** Debye temperature versus temperature curve at different pressures of  $\text{SrFe}_4\text{Sb}_{12}$



**Fig. 7** Free energy versus temperature curve at different pressures of  $\text{SrFe}_4\text{Sb}_{12}$



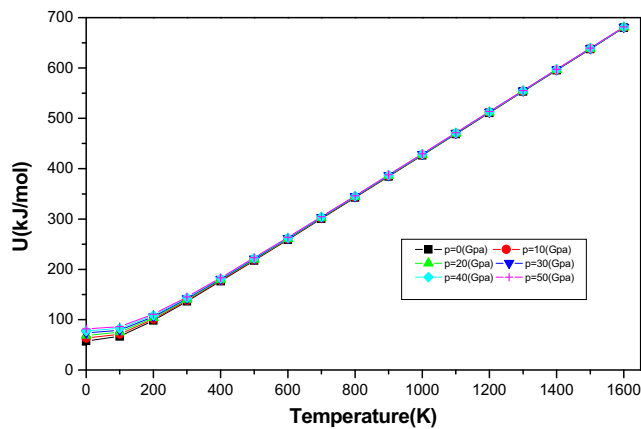
**Fig. 10** The variation of free energy versus temperature curve at different pressures of  $\text{SrFe}_4\text{Sb}_{12}$



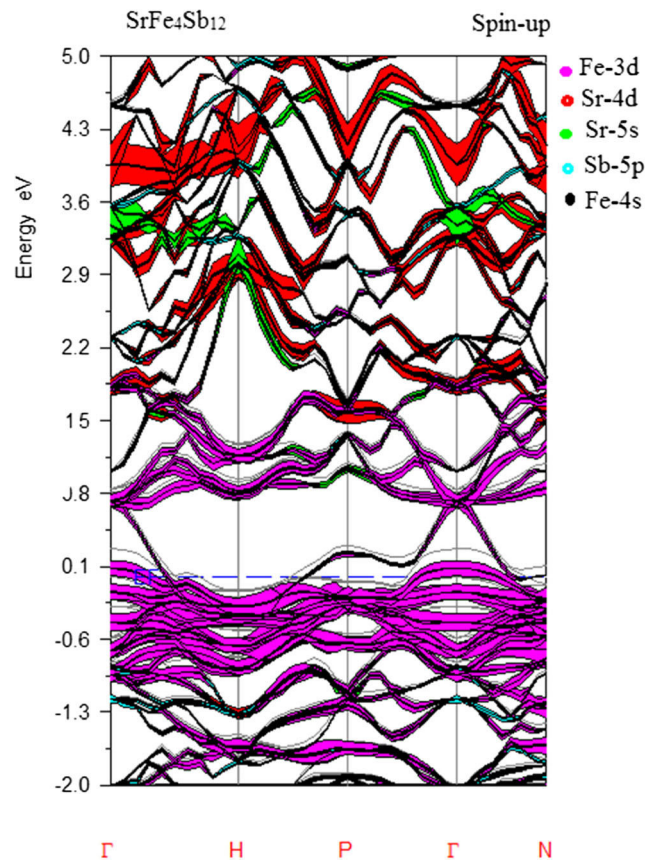
**Fig. 11** The variation of entropy versus temperature curve at different pressures of SrFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>

decreases linearly with increasing temperature at more than 400 K. At constant temperature,  $G$  increases with pressure. We have studied the effect of thermal expansion coefficient  $\alpha$  as shown in Fig. 8. We notice that  $\alpha$  increases with increasing temperature and decreases with increasing pressure. From  $T = 400$  K, it takes an almost constant value at different pressures.

The thermal expansion coefficient presents a sharp decrease with increasing pressure and a sharp increase with increasing temperature up to  $T = 400$  K. Above 400 K,  $\alpha$  approaches gradually to a linear increase with high temperature. The Debye temperature is related to elastic constants, specific heat, and melting temperature as shown in Fig. 9. We deduce the value of  $\theta_D$  at zero pressure and temperature which is found to be  $\theta_{D0} = 365$  K. We notice that  $\theta_D$  is nearly constant from 0 to 400 K. Above 400 K,  $\theta_D$  decreases almost linearly. The curve of Helmholtz free energy  $A$  is depicted in Fig. 10. It is clear that  $A$  decreases gradually with increasing



**Fig. 12** The variation of internal energy versus temperature curve at different pressures of SrFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>

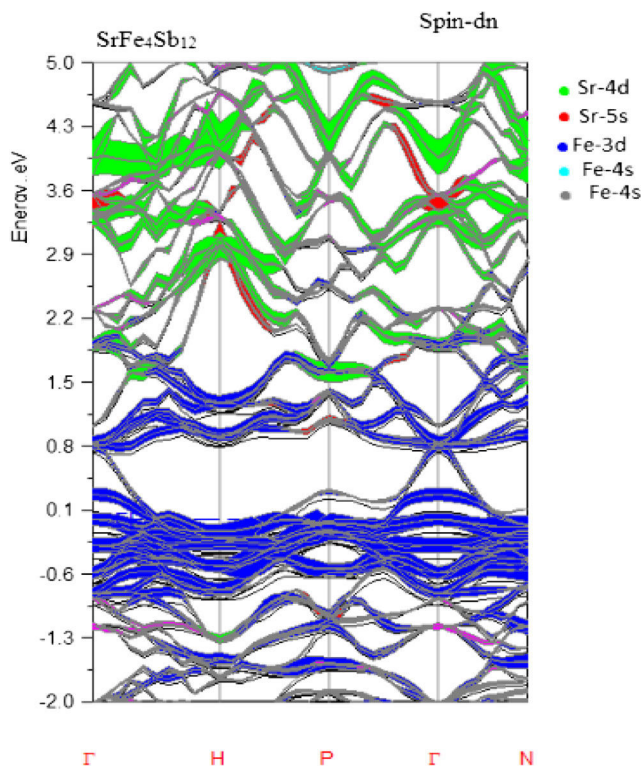


**Fig. 13** Spin-up polarized band structure for majority spin and minority spin of SrFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> at the equilibrium structure using LSDA approximation

temperature and increases with decreasing pressure. The curve of entropy  $S$  as a function of temperature at different pressures is presented in Fig. 11.  $S$  decreases with pressure but increases with temperature. We see that  $S$  is more sensitive to the temperature than the pressure. The internal energy versus temperature at different pressures is shown in Fig. 12. We see that the total internal energy  $U$  increases with increasing temperature and pressure.

### 3.5 Electronic and Magnetic Moment

The spin polarized band structures computed along the high symmetry directions in the first Brillouin zone at an equilibrium lattice constant are shown in Figs. 13 and 14. These spectra are calculated for spin up and spin down using LSDA approximation. As seen, the conduction-band and valence-band states are overlapped and do not have a forbidden energy at Fermi level in both spins. Therefore, our material SrFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> has a metallic behavior. We observed that the valence band is dominated by the Fe-3d states with



**Fig. 14** Spin-dn polarized band structure for majority spin and minority spin of SrFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> at the equilibrium structure using LSDA approximation

a low contribution of Sb-5p and Sr-4d states. Above Fermi energy, the contribution of Fe-3d states is considerable with a very low contribution of Sr-5s states. Nevertheless, the conduction band is invaded by Sr-5s states. It is clear that the dominance of Sr-5s states is average with low presence of Sb-5p states. Using LSDA approximation, the total magnetic moment of SrFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> was calculated by varying the pressures from 0 to 50 GPa. The total magnetic moment of our component decreases as opposing to the increasing of pressure. The major contribution of total magnetic moment is due to iron atoms as seen in Table 7.

**Table 7** Total and partial magnetic moments of SrFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> using LSDA

	Magnetic moment ( $\mu_B$ ) using LSDA			
	Sr	Fe	Sb	Total
$P = 0$ GPa	-0.205	1.271	-0.057	4.199
$P = 10$ GPa	-0.106	0.644	-0.027	2.146
$P = 20$ GPa	-0.071	0.405	-0.018	1.334
$P = 30$ GPa	-0.035	0.190	-0.008	0.621
$P = 40$ GPa	-0.010	0.061	-0.003	0.193
$P = 50$ GPa	-0.005	0.027	-0.001	0.086

### 4 Conclusions

In this present work, we have studied the structural, elastic, thermodynamic, magnetic, and electronic properties of the strontium-filled skutterudite SrFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> using the PFLMTO approach based on DFT within LDA and LSDA approximations. Concerning the structural properties as lattice parameter, bulk modulus, and its pressure derivative, the result obtained is compatible with those found in the literature. For elastic properties, our component is mechanically stable and it is classified in a ductile manner. We gave a predictive result of shear modulus, Young modulus, Poisson's ratio, and anisotropy parameter. Using the quasi-harmonic Debye model, we have estimated the sound velocities  $v_l$ ,  $v_t$ ,  $v_m$  and Debye temperature with pressure in the range 0 to 50 GPa. We have obtained the dependence of the primitive cell volume  $v/v_0$ , expansion coefficient  $\alpha$ , bulk modulus  $B$ , heat capacity  $C_v$  and  $C_p$ , Debye temperature  $\theta_D$ , Helmholtz free energy  $A$ , Gibbs free energy  $G$ , entropy  $S$ , and internal energy  $U$  versus temperature at different pressures. The band structure shows that our component has a metallic behavior at 0 pressure.

### References

- Danebrock, M.E., Christoph, B., Evers, H., Jeitschko, W.: J. Magnetic properties of alkaline earth and lanthanoid iron antimonides AF<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> (A = Ca, Sr, Ba, La, Nd, Sm, Eu) with the LaFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> structure. Phys. Chem. Solids **57**, 381–387 (1996)
- Torikachvili, M.S., Rossel, C., McElfresh, M.W., Maple, M.B., Guertin, R.P., Meisner, G.P.: J. Magn. Magn. Mater. **54**, 365–375 (1986)
- Meisner, G.P.: Superconductivity and magnetic order in ternary rare earth transition metal phosphides. Phys. B **108**, 763 (1981)
- Shirotani, I., Uchiumi, T., Ohno, K., Sekine, C., Nakazawa, Y., Kanoda, K., Todo, S., Yagi, T.: Superconductivity of filled skutterudites LaRu<sub>4</sub>As<sub>12</sub> and PrRu<sub>4</sub>As<sub>12</sub>. Phys. Rev. B **56**, 7866 (1997)
- Bauer, E.D., Frederick, N.A., Ho, P.-C., Zapf, V.S., Maple, M.B.: Superconductivity and heavy fermion behavior in PrOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>. Phys. Rev. B **65**, 100506 (2002)
- Savrasov, S., Savrasov, D.: Full-potential linear-muffin-tin-orbital method for calculating total energies and forces. Phys. Rev. B **46**, 12181–12195 (1992)
- Savrasov, S.Y.: Linear-response theory and lattice dynamics: muffin-tin-orbital approach. Phys. Rev. B **54**, 16470–16486 (1996)
- Sales, B.C., Mandrus, D., Williams, R.K.: Filled skutterudite antimonides: a new class of thermoelectric materials. Science **272**, 1325 (1996)
- Shirotani, I., Uchiumi, T., Sekine, C., Hori, M., Kimura, S., Hamaya, N.: Electrical and magnetic properties of La1-xCexRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub> and CeOs<sub>4</sub>P<sub>12</sub> with the skutterudite structure. Solid State Chem. **142**, 146 (1999)
- Sekine, C., Uchiumi, T., Shirotani, I., Yagi, T.: Metal insulator transition in PrRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub> with skutterudite structure. Phys. Rev. Lett. **79**, 3218 (1997)
- Shirotani, I., Hayashi, J., Adachi, T., Sekine, C., Kawakami, T., Nakanishi, T., Taka-hashii, H., Tang, J., Matsushita, A., Matsumoto, T.: Metal to insulator transition of filled skutterudite

- PrRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub> at low temperatures and high pressures. *Physics* **B322**, 408 (2002)
12. Meisner, G.P., Torikachvili, M.S., Yang, K.N., Maple, M.B., Guertin, R.P.: *J. Appl. Phys.* **57**, 3073–3076 (1985)
  13. Morelli, D.T., Meisner, G.P.: *J. Appl. Phys.* **77**, 3777–3782 (1995)
  14. Gajewski, D.A., Dilley, N.R., Bauer, E.D., Freeman, E.J., Chau, R., Maple, M.B., Mandrus, D., Sales, B.C., Lacerda, A.: *J. Phys. Condens. Mater.* **10**, 6973–6978 (1998)
  15. Maple, M.B., Dilley, N.R., Gajewski, D.A., Bauer, E.D., Freeman, E.J., Chau, R., Mandrus, D., Sales, B.C., *Physica, B: Condens. Matter* **259**, 8–9 (1999)
  16. Dilley, N.R., Freeman, E.J., Bauer, E.D., Maple, M.B.: *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **58**, 6287–6290 (1998)
  17. Tkeda, N., Ishikawa, M., *Physica, B: Condens. Matter* **259**, 92–93 (1999)
  18. Bauer, D.J., Jeitschko, W.: *J. Less-Common Met.* **72**, 147 (1980)
  19. Jeitschko, W., Bauer, D.J.: *Acta Crystallogr. B* **33**, 3401 (1977)
  20. Sato, H., Abe, Y., Okada, H., Matsuda, T.D., Sugawara, H., Aoki, Y.: Unusual behaviors in ReFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> (ReLa, Pr and Nd). *Physica B* **281–282**, 306–307 (2000)
  21. Matsuda, T.D., Okada, H., Sugawara, H., Aoki, Y., Sato, H., Andreev, A.V., Shiolkawa, Y., Sechovsky, V., Honma, T., Yamamoto, E., Ōuki, Y.: Specific-heat anomaly of metamagnetism on PrFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> and UCoAl. *Physica B* **281–282**, 220–222 (2000)
  22. Sato, H., Abe, Y., Okada, H., Matsuda, T.D., Aoki, S.H.: Anomalous transport properties of RFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> (R=La, Ce, Pr and Nd). *Phys. Rev. B* **62**, 15125–15130 (2000)
  23. Torikachvili, M.S., Chen, J.W., Dalichaouch, Y., Guertin, R.P., McElfresh, M.W., Rossel, C., Maple, M.B., Meisner, G.P.: Low-temperature properties of rare-earth and actinide iron phosphide compounds MFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> (M=La, Pr, Nd, and Th). *Phys. Rev. B* **36**, 8660–8664 (1987)
  24. Nakanishi, Y., Simizu, T., Yoshizawa, M., Matsuda, T.D., Sugawara, H., Sto, H.: Elastic constants of PrFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> in magnetic fields. *Phys. Rev. B* **63**, 184429–184434 (2000)
  25. Miyake, A., Shimizu, K., Sekine, C., Kihou, K., Shirovani, I.: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2370 (2004)
  26. Aoki, Y., Tsuchiya, A., Kanayama, T., Saha, S.R., Sugawara, H., Sato, H., Higemoto, W., Koda, A., Ohishi, K., Nishiyama, K., Kadono, R.: *Phys. Rev. Lett.* **91**, 067003 (2003)
  27. Savrasov, S.Y.: Linear-response theory and lattice dynamics: a muffin-tin-orbital approach. *Phys. Rev. B* **16470–16486** (1996)
  28. Savrasov, S., Savrasov, D.: Full-potential linear-muffin-tin-orbital method for calculating total energies and forces. *Phys. Rev. B* **46**, 12181–12195 (1992)
  29. <http://www.Physics.ucdavis.edu/S.Savrasov/>
  30. Shirovani, I., Hayashi, J., Adachi, T., Sekine, C., Kawakami, T., Nakanishi, T., Taka-hashii, H., Tang, J., Matsushita, A., Matsumoto, T.: Metal to insulator transition of filled skutterudite PrRu<sub>4</sub>P<sub>12</sub> at low temperatures and high pressures. *Physics* **B322**, 408 (2002)
  31. Bauer, E.D., Slebarski, A., Freeman, E.J., Siirvent, C., Maple, M.B.: Kondo insulating behaviour in the filled skutterudite compound CeOs<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>. *J. Phys. Condens. Matter* **13**, 4495 (2001)
  32. Takeda, N., Ishikawa, M.: The effect of La substitution and magnetic field on non-Fermi-liquid behaviour in CeRu<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>. *J. Phys. Condens. Matter* **13**, 5971 (2001)
  33. Sales, B.C., Mandrus, D., Williams, R.K.: Filled skutterudite antimonides: a new class of thermoelectric materials. *Science* **272**, 1325 (1996)
  34. Dilley, N.R., Freeman, E.J., Bauer, E.D., Maple, M.B.: Intermediate valence in the filled skutterudite compound YbFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>. *Phys. Rev. B* **58**, 6287 (1998)
  35. Danebrock, M.E., Christoph, B., Evers, H., Jeitschko, W.: J. Magnetic properties of alkaline earth and lanthanoid iron antimonides AFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> (A = Ca, Sr, Ba, La, Nd, Sm, Eu) with the LaFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> structure. *Phys. Chem. Solids* **57**, 381 (1996)
  36. Jeitschko, W., Braun, D.: LaFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> with filled CoAs<sub>3</sub>-type structure and iso-typic lanthanoid-transition metal polyphosphides. *Acta Crystallogr. B* **33**, 3401 (1977)
  37. Perdew, J.P., Wang, Y.: Accurate and simple analytic representation of electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B* **45**, 13244–13249 (1992)
  38. Perdew, J.P.: Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B* **33**, 8822–8824 (1986)
  39. Perdew, J.P., Wang, Y.: Pair-distribution function and its coupling-constant average for the spin-polarized electron gas. *Phys. Rev. B* **46**, 12947 (1992)
  40. Blochl, P., Jepsen, O., Andersen, O.K.: Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **49**, 16223–16233 (1994)
  41. Murnaghan, F.D.: The compressibility of media under extreme pressures. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **30**, 244–247 (1944)
  42. Ashcroft, N.W., Mermin, N.D.: *Solid State Physics*. Saunders College, Philadelphia (1976)
  43. Mehl, M.J., Osburn, J.E., Paraconstantopoulos, D.A., Klein, B.M.: Structural properties of ordered high-melting-temperature intermetallic alloys from first-principles total-energy calculations. *Phys. Rev. B* **41**, 10311–10323 (1990)
  44. Ameri, M., Belkharroubi, F., Ameri, B., A-Douri, Y., Bouhaf, B., Boufadi, F.Z., Touia, A., Boudia, K., Mired, F.: *Mater. Sci. Semicond. Process.* **26**, 205–217 (2014)
  45. Benalia, S., Ameri, M., Rached, D., Khenata, R., Rabah, M., Bouhemadou, A.: First-principle calculations of elastic and electronic properties of the filled skutterudite CeFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>. *Comput. Mater. Sci.* **43**, 1022–1026 (2008)
  46. Nakanishi, Y., Yamaguchi, T., Hazama, H., Goto, T., Matsuda, T.D., Sugawara, H., Sato, H., Yoshizawa, M.: Elastic properties of filled skutterudite compounds. *J. Phys. Soc. Jpn.* **71**, 249–172 (2002)
  47. Schreiber, E., Anderson, O.L., Soga, N.: *Elastic Constants and Their Measurement*. Mc Graw-Hill, New York (1973)
  48. Born, M., Huang, K.: In: Clarendon (ed.) *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford University Press (1956)
  49. Born, M.: On the stability of crystal lattices. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **36**, 160–172 (1940)
  50. Haines, J., Leger, J.M., Bocquillon, G.: Synthesis and design of superhard materials. *Annu. Rev. Mater. Res.* **31**, 1–23 (2001)
  51. Pugh, S.F.: Predicted studies of semiconductors. *Philos. Mag.* **45**, 823–843 (1954)
  52. Wachter, P., Filzmoser, M., Rebizant, J.: Electronic and elastic properties of the light actinide tellurides. *Physica B* **293**, 199–223 (2001)
  53. Voigt, W.: *Semiconductors and Semimetals*. Lehrbuch der Kristall-physik. Leipzig, Taubner (1929)
  54. Schreiber, E., Anderson, O.L., Soga, N.: *Elastic Constants and Their Measurements*. Mc Graw-Hill, New York (1973)
  55. Takabatake, T., Matsuoka, E., Narazu, S., Hayashi, K., Morimoto, S., Sasakawa, T., Umeo, K., Sera, M.: Roles of spin fluctuations and rattling in magnetic and thermoelectric properties of AT<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> (A = Ca, Sr, Ba, La; T = Fe, Ru, Os). *Physica B* **383**, 93–102 (2006)
  56. Blanco, M.A., Francisco, E., Luaña, V.: GIBBS: isothermal–isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model. *Comput. Phys. Commun.* **158**, 57 (2004)
  57. Blanco, M.A., Martín Pendás, A., Francisco, E., Recio, J.M., Franco, R.: Thermodynamical properties of solids from microscopic theory: applications to MgF<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **368**, 245 (1996)
  58. Petit, A.T.: Dulong PL Recherches sur quelques points important de la théorie de la chaleur. *Ann. Chim. Phys.* **10**, 395–413 (1819)
  59. Sales, B.C.: Filled skutterudites. In: Gschneidner, K.A. Jr., Bünzli, J.-C.G., Pecharsky, V.K. (eds.) *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 33, pp. 1–34. Elsevier, Amsterdam (2003)