

**N° D'ordre :**

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



**UNIVERSITE DJILLALI LIABES**  
**FACULTE DES SCIENCES EXACTES**  
**SIDI BEL ABBES**

## **THESE DE DOCTORAT**

**Présentée par :**

**SLAMANI AMEL**

**Spécialité :** Physique

**Option :** physique et chimie des matériaux

**Intitulé:**

Contribution à l'étude des propriétés structurales et électroniques  
des alliages ternaires  $KS_xX_{1-x}$  (X= Se et Te),  $KSe_xTe_{1-x}$  et  
 $UFe_4P_{12}$  : Méthode FP-LMTO.

**Soutenue le : 27 / 04 /2015**

**Devant le Jury composé de :**

<b>Président :</b>	Pr. Bachir Bouhafs	UDL-SBA
<b>Directeur de thèse :</b>	Pr. Mohammed Ameri	UDL-SBA
<b>Examineurs :</b>	Pr. Mokhtar Sebane	UDL-SBA
	Pr. Yarub Al-Douri	Univ. de Perlis (Malaisie)
	Pr. Said Hiadsi	USTO-Oran
	Dr. Omar Arbouche	Université de Saida

Année Universitaire : 2014/2015

## **Résumé :**

Nous avons effectués une étude théorique en utilisant la méthode du potentiel total linéaire de orbitales muffin-tin (FP-LMTO), en premier lieu nous avons entrepris une étude des propriétés structurales et électroniques des alliages binaires KS, KSe et KTe et ternaires  $\text{KS}_x\text{Se}_{1-x}$ ,  $\text{KS}_x\text{Te}_{1-x}$  et  $\text{KSe}_x\text{Te}_{1-x}$  en utilisant la GGA et la LDA dont le paramètre de maille, le module de compressibilité et gap d'énergie ont été investit, ainsi que La déviation des paramètres de maille et des modules de compressibilités en fonction de la concentration  $x$  par rapport de la loi de Vegard ont été observée pour les trois alliages, nous avons aussi calculé le bowing en fonction de la concentration  $x$ . Dans la seconde partie de notre travail nous avons étudiés les propriétés structurales, élastiques, thermodynamiques et électroniques du composé skutterudite  $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$  basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dont le potentiel d'échange-corrélation est traité par l'approximation de la densité locale (LDA). Les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau et les positions atomiques sont en bon accord avec les données disponibles. Les résultats obtenus des structures de bandes montrent l'apparition d'un pseudo gap au dessus du niveau de fermi au point  $\Gamma$ . Nous avons calculé aussi les propriétés élastiques et composés ainsi que l'effet de la température et de la pression sur les propriétés thermodynamiques.

**Les mots clés:** FP-LMTO, DFT, GGA, LDA, KS, KSe, KTe, Skutterudites,  $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$ .

## **Abstract :**

We have performed a theoretical study using the full-potential linear muffin–tin orbital approach (FP-LMTO) based on the density functional theory (DFT). The first part devoted to the study of the structural and electronic properties of the binary KS, KSe and KTe and their ternary alloys  $\text{KS}_x\text{Se}_{1-x}$ ,  $\text{KS}_x\text{Te}_{1-x}$  and  $\text{KSe}_x\text{Te}_{1-x}$  using the GGA and LDA approximations. The lattice parameter, bulk modulus and band gap were investigated. Deviation of the lattice constants from Vegard law's and bulk modulus were observed for the three alloys. Using the approach of Zunger, the microscopic origins of band gap bowing have been detailed and explained. In the second part we have reported the structural, elastic, thermodynamic, and electronic properties of skutterudites compounds  $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$ . The exchange-correlation potential is treated by the local density approximation (LDA). The calculated structural properties such as the equilibrium lattice parameter and atomic position are in good agreement with the available data. The obtained results for the band structure show tendency of forming gap pseudo-gap that appears above the Fermi level at  $\Gamma$  point. The dependence of the energy band gaps. We have also calculated the elastic properties of this compounds as well as the effects of temperature and pressure on the thermodynamic properties.

**Key words:** FP-LMTO, DFT, GGA, LDA, KS, KSe, KTe, Skutterudites,  $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$ .

## ملخص :

قمنا بانجاز دراسة نظرية باستعمال طريقة FP-LMTO في اطار نظرية الكثافة الدالية باستعمال تقريب الكثافة المحلية و تقريب الكثافة المعمم لدراسة الخصائص البنيوية والالكترونية للمركبات الثنائية KS, KSe, KTe و الثلاثية  $KS_xSe_{1-x}$  و  $KSe_xTe_{1-x}$  لمعرفة معامل الشبكة معامل الانضغاط و مشتقه. بالنسبة للمركبات الثلاثية تم اعتماد قانون فيغادر لحساب انحراف معامل الشبكة و استعمال طريقة Zunger لحساب الخصائص الفيزيائية . لتعيين الخواص البنيوية, المرنة, الحرارية و الالكترونية للمركب  $UFe_4P_{12}$  ثم حساب تبادل الكمون الترابط باستعمال تقريب الكثافة المحلية. الخواص البنيوية مثل مقادير ثابت الشبكة موافقة للقيم المتوفرة. النتائج التحصل عليها للبنية الالكترونية تبين ظهور شبه فجوة طاقوية فوق مستوى Fermi عند  $\Gamma$ . قمنا بحساب الخواص المرنة و الحرارية لهذا المركب و تأثير الحرارة و الضغط على الخواص الحرارية.

**الكلمات المفتاحية :** نظرية الكثافة, تقريب الكثافة المحلية, تقريب الكثافة المعمم, ثابت الشبكة, البنية الالكترونية, الخواص المرنة و الحرارية.

# *Dédicace*

*Je dédie ce travail à toute ma famille particulièrement mes parents qui m'ont beaucoup soutenu tout au long de mon parcours.*

## Remerciements

*Je remercie ALLAH le tout puissant qui m'a offert la santé, le courage, la patience et la volonté, me permettant de mener à terme ce présent travail.*

*Je remercie particulièrement mon encadreur **Pr Mohammed Ameri** directeur de recherche au laboratoire physico- chimie des matériaux avancés (L.P.C.M.A) de m'avoir soutenu tout au long de mon doctorat, pour ses conseils, la pleine confiance, le temps et la patience qu'il m'a accordée. Il est impossible de résumer ici toutes les raisons de mes remerciements, mais je voudrais souligner, l'excellence des conditions de travail et mon admiration pour ses qualités humaines.*

*Je tiens à remercier vivement Mr **Bachir Bouhafs** professeur à l'université de Sidi Bel Abbes qui m'a fait l'honneur de présider ce jury de thèse. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.*

*Mes remerciements s'adressent également à messieurs les membres de jury : Mr **Mokhtar Sebane** professeur à l'université de Sidi Bel Abbes; Mr **Yarub Al-Douri** professeur à l'université de Perlis (Malaisie), Mr **Said Hiadsi** professeur à l'université de l'USTO-Oran, Mr **Omar Arbouche** maître de conférence à l'université de Saida qui ont apporté tous leurs soins dans l'évaluation de ce travail.*

*En fin je remercie Mr **Boualem Abidri** professeur à l'université de Sidi Bel Abbes pour l'aide qu'il m'a apporté.*

## **Table des matières**

Liste des figures	iv
Liste des tableaux	viii
<b>Introduction générale</b>	<b>01</b>
Références	05
<b>Chapitre I : La théorie de la fonctionnelle de la densité</b>	
I.1-Introduction	06
I.2-Approximation de Born –Oppenheimer	06
I.3-Approximation de Hartree-Fock	07
I.4-Approximation de Thomas-Fermis	08
I.5-Approximation Slater	09
I.6-La théorie de la Fonctionnelle de la Densité	09
I.7-Les Théorèmes de Hohenberg et Kohn	10
I.8-Les équations de Kohn et Sham	13
I.9- La fonctionnelle d'échange-corrélation	14
II.9.1-L'approximation de la densité locale (LDA)	15
II.9.2-L'approximation du gradient généralisée (GGA)	15
I.9.3-Approximation LSDA et GGA avec polarisation de spin (SGGA)	16
I.10- Résolution des équations de Kohn et Sham	16
Références	19
<b>Chapitre II : La méthode FP-LMTO</b>	
II.1-Introduction	21
II.2-Approximation de muffin-tin	22
II.3-Instruction de base	23
II.4-Fonction de base	23
II.4.1-Sphères Muffin-tin	24
II.4.2-Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs	26
II.5-Fonctions lisses de Hankel de base	28
II.5.1-Propriétés de base	29

II.5.2-Formalismes des fonctions de Hankel lissées	30
II.5.3-Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel	31
II.6-Intégrales analytiques de deux centres	33
II.7- Développement autour d'un site	34
II.8-Augmentations dans la méthode FP-LMTO	36
II.9-Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie $M-T$ )	37
II.10-La contribution d'échange et de corrélation	37
II.11-Les fonctions d'ondes	38
II.12-Calcul de la densité de charge	39
II.13-Harmoniques sphériques	39
II.14-Augmentation dans les méthodes LAPW et LMTO	40
II.15-Les avantages et les inconvénients de la méthode FP-LMTO	41
Références	44

### **Chapitre III : Généralités sur les Chalcogénures de Potassium et les skutterudites**

III.1-Introduction	45
III.2-Les métaux alcalins	45
III.2.1-Le potassium	45
III.3-Les chalcogènes	46
III. 3.1- Le soufre	46
III. 3.2- Le sélénium	46
III. 3.3- Le tellure	47
III.4-Les skutterudites	47
III.4.1-Introduction	47
III.4.2-Les skutterudites binaires	48
III.4.2.a- Structure cristalline des skutterudites binaires	48
III.4.2.b- Les propriétés des skutterudites binaires	51
III.4.3-Les skutterudites remplies	52
III.4.3.a - Les propriétés des skutterudites remplies	54
III.3.3.b-Estimation des longueurs des paramètres de maille « a » et des paramètres internes « y » et « z » pour les skutterudites remplies	55
Références	58



## **Chapitre IV : Applications aux alliages ternaires**

### **$KS_xSe_{1-x}$ $KS_xTe_{1-x}$ et $KSe_xTe_{1-x}$**

<b>IV. 1-</b> Détails de calculs	<b>62</b>
<b>IV.2-</b> Etude des propriétés structurales des composés binaires KS, KSe et KTe	<b>62</b>
<b>IV.2.1-</b> Sulfure de Potassium KS	<b>63</b>
<b>IV.2.2-</b> Séléniure de Potassium KSe	<b>65</b>
<b>IV.2.3-</b> Tellure de Potassium KTe	<b>66</b>
<b>IV.3-</b> Propriétés électroniques des composés binaires KS, KSe et KTe	<b>69</b>
<b>IV.4-</b> Etude des alliages ternaires $KS_xSe_{1-x}$ , $KS_xTe_{1-x}$ et $KSe_xTe_{1-x}$	<b>73</b>
<b>IV.4.1-</b> Méthode de calcul	<b>73</b>
<b>IV.4.2-</b> Propriétés structurales des alliages $KS_xSe_{1-x}$ , $KS_xTe_{1-x}$ et $KSe_xTe_{1-x}$	<b>74</b>
<b>IV.4.3-</b> Propriétés électroniques des alliages $KS_xSe_{1-x}$ , $KS_xTe_{1-x}$ et $KSe_xTe_{1-x}$	<b>82</b>
<b>IV.4.4-</b> Calcul des paramètres de courbures (bowing) des alliages ternaires	<b>92</b>
Références	<b>97</b>

## **Chapitre IV : Applications aux skutterudites $UFe_4P_{12}$**

<b>V.1-</b> Détails de calculs	<b>98</b>
<b>V.2-</b> Les propriétés structurales du skutterudite $UFe_4P_{12}$	<b>98</b>
<b>V.3-</b> Les propriétés élastiques	<b>100</b>
<b>V.4-</b> Les propriétés thermodynamiques	<b>106</b>
<b>V.5-</b> Les propriétés électroniques	<b>114</b>
Références	<b>117</b>
<b>Conclusion générale</b>	<b>120</b>

## Liste des figures

<b>Figure (I -1) :</b>	Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.	<b>18</b>
<b>Figure (II-1) :</b>	Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse	<b>30</b>
<b>Figure (II-2) :</b>	la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel.	<b>33</b>
<b>Figure (II -3) :</b>	Une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW.	<b>42</b>
<b>Figure (III-1) :</b>	Structure cristalline d'une skutterudite.	<b>48</b>
<b>Figure (III-2) :</b>	Schéma précisant les coordonnées atomiques et les distances interatomiques.	<b>49</b>
<b>Figure (III-3) :</b>	Situation des skutterudites par rapport à la relation d'Oftadel.	<b>51</b>
<b>Figure (III-4) :</b>	La maille de la structure skutterudite remplie.	<b>53</b>
<b>Figure (IV-1) :</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé KS dans différentes structures en utilisant la LDA et GGA.	<b>64</b>
<b>Figure (IV-2) :</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé KSe dans différentes structures en utilisant LDA et GGA.	<b>67</b>
<b>Figure (IV-3) :</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé KTe dans différentes structures en utilisant LDA et GGA.	<b>68</b>
<b>Figure (IV-4) :</b>	Structures de bandes de KS (en eV) dans la structure NaCl en utilisant LDA et GGA.	<b>70</b>
<b>Figure (IV-5)</b>	Structures de bandes de KSe (en eV) dans la structure NaCl en utilisant LDA et GGA.	<b>70</b>
<b>Figure (IV-6)</b>	Structures de bandes de KTe (en eV) dans la structure NaCl en utilisant LDA et GGA.	<b>71</b>
<b>Figure (IV-7) :</b>	Structures de bandes de KS (en eV) dans la structure CsCl en utilisant LDA et GGA.	<b>71</b>
<b>Figure (IV-8) :</b>	Structures de bandes de KSe (en eV) dans la structure CsCl en utilisant LDA et GGA.	<b>72</b>
<b>Figure (IV-9) :</b>	Structures de bandes de KTe (en eV) dans la structure CsCl en utilisant LDA et GGA.	<b>72</b>

## Liste des figures

---

<b>Figure (IV-10) :</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du $\text{KS}_x\text{Se}_{1-x}$ pour $x = 0.25, 0.5$ et $0.75$ (NaCl) en utilisant a LDA et GGA.	<b>76</b>
<b>Figure (IV-11) :</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du $\text{KS}_x\text{Te}_{1-x}$ pour $x = 0.25, 0.5$ et $0.75$ (NaCl) en utilisant GGA et LDA.	<b>77</b>
<b>Figure (IV-12) :</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume du $\text{KSe}_x\text{Te}_{1-x}$ pour $x = 0.25, 0.5$ et $0.75$ (NaCl) en utilisant GGA et LDA.	<b>78</b>
<b>Figure (IV-13) :</b>	Variation du paramètre du réseau $a$ calculé en fonction de la concentration $x$ de L'alliage $\text{KS}_x\text{Se}_{1-x}$ en utilisant LDA et la GGA	<b>80</b>
<b>Figure (IV-14) :</b>	Variation du paramètre du réseau $a$ calculé en fonction de la concentration $x$ de L'alliage $\text{KS}_x\text{Te}_{1-x}$ en utilisant LDA et GGA.	<b>80</b>
<b>Figure (IV-15) :</b>	Variation du paramètre du réseau $a$ calculé en fonction de la concentration $x$ de L'alliage $\text{KSe}_x\text{Te}_{1-x}$ en utilisant LDA et GGA	<b>80</b>
<b>Figure (IV-16)</b>	Variation du module de compressibilité calculé en fonction de la concentration $x$ de L'alliage $\text{KS}_x\text{Se}_{1-x}$ en utilisant LDA et GGA	<b>81</b>
<b>Figure (IV-17) :</b>	Variation du module de compressibilité calculé en fonction de la concentration $x$ de L'alliage $\text{KS}_x\text{Te}_{1-x}$ en utilisant LDA et GGA	<b>81</b>
<b>Figure (IV-18) :</b>	Variation du module de compressibilité calculé en fonction de la concentration $x$ de L'alliage $\text{KSe}_x\text{Te}_{1-x}$ en utilisant LDA et GGA.	<b>81</b>
<b>Figure (IV-19) :</b>	La structure de bande du $\text{KS}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$ ; (a) en l'équilibre, (b) en VCA en utilisant LDA.	<b>83</b>
<b>Figure (IV-20) :</b>	La structure de bande du $\text{KS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ ; (a) en l'équilibre, (b) en VCA en utilisant LDA.	<b>83</b>
<b>Figure (IV-21) :</b>	La structure de bande du $\text{KS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$ ; (a) en l'équilibre, (b) en VCA en utilisant LDA.	<b>84</b>
<b>Figure (IV-22) :</b>	La structure de bande du $\text{KS}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$ ; (a) en l'équilibre, (b) en VCA en utilisant GGA.	<b>84</b>
<b>Figure (IV-23) :</b>	La structure de bande du $\text{KS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ ; (a) en l'équilibre, (b) en VCA pour GGA.	<b>85</b>
<b>Figure (IV-24) :</b>	La structure de bande du $\text{KS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$ ; (a) en l'équilibre, (b) en VCA pour GGA.	<b>85</b>
<b>Figure (IV-25) :</b>	La structure de bande du $\text{KS}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$ ; (a) en l'équilibre, (b) en VCA en utilisant LDA.	<b>86</b>

## Liste des figures

---

<b>Figure (IV-26) :</b>	La structure de bande du $\text{KS}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ ; (a) en l'équilibre, (b) en VCA en utilisant LDA.	<b>86</b>
<b>Figure (IV-27) :</b>	La structure de bande du $\text{KS}_{0.75}\text{Te}_{0.25}$ ; (a) en l'équilibre, (b) en VCA en utilisant LDA.	<b>87</b>
<b>Figure (IV-28) :</b>	La structure de bande du $\text{KS}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$ ; (a) en l'équilibre, (b) en VCA en utilisant GGA.	<b>87</b>
<b>Figure (IV-29) :</b>	La structure de bande du $\text{KS}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ ; (a) en l'équilibre, (b) en VCA en utilisant GGA.	<b>88</b>
<b>Figure (IV-30) :</b>	La structure de bande du $\text{KS}_{0.75}\text{Te}_{0.25}$ ; (a) en l'équilibre, (b) en VCA en utilisant GGA.	<b>88</b>
<b>Figure (IV-31) :</b>	La structure de bande du $\text{KSe}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$ ; (a) en l'équilibre, (b) en VCA en utilisant LDA.	<b>89</b>
<b>Figure (IV-32) :</b>	La structure de bande du $\text{KSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ ; (a) en l'équilibre, (b) en VCA en utilisant LDA.	<b>89</b>
<b>Figure (IV-33) :</b>	La structure de bande du $\text{KSe}_{0.75}\text{Te}_{0.25}$ ; (a) en l'équilibre, (b) en VCA en utilisant LDA.	<b>90</b>
<b>Figure (IV-34) :</b>	La structure de bande du $\text{KSe}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$ ; (a) en l'équilibre, (b) en VCA en utilisant GGA.	<b>90</b>
<b>Figure (IV-35) :</b>	La structure de bande du $\text{KSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ ; (a) en l'équilibre, (b) en VCA en utilisant GGA.	<b>91</b>
<b>Figure (IV-36) :</b>	La structure de bande du $\text{KSe}_{0.75}\text{Te}_{0.25}$ ; (a) en l'équilibre, (b) en VCA en utilisant GGA.	<b>91</b>
<b>Figure (IV-37) :</b>	Paramètre de courbure en fonction de la concentration (x) de l'alliage $\text{KS}_x\text{Se}_{1-x}$ en utilisant LDA et la GGA.	<b>94</b>
<b>Figure (IV-38) :</b>	Paramètre de courbure en fonction de la concentration (x) de l'alliage $\text{KS}_x\text{Te}_{1-x}$ en utilisant LDA et GGA.	<b>95</b>
<b>Figure (IV-39) :</b>	Paramètre de courbure en fonction de la concentration (x) de l'alliage $\text{KSe}_x\text{Te}_{1-x}$ en utilisant LDA et GGA.	<b>96</b>
<b>Figure (V-1) :</b>	Structure cristalline du skutterudite $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$	<b>99</b>
<b>Figure (V-2) :</b>	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$ .	<b>100</b>
<b>Figure (V-3) :</b>	Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte appliquée au orthorhombique et monoclinique de $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$ .	<b>105</b>

## Liste des figures

---

<b>Figure (V-4) :</b>	Variation des constantes élastiques $C_{ij}$ et le module de compressibilité $B_0$ en fonction de la pression pour $UFe_4P_{12}$ .	<b>106</b>
<b>Figure (V-5) :</b>	Variation de la vitesse d'onde élastique moyenne, longitudinale et transversale en fonction de la pression pour $UFe_4P_{12}$ .	<b>110</b>
<b>Figure (V-6) :</b>	Variation de la capacité calorifique en fonction de la température pour $UFe_4P_{12}$ .	<b>110</b>
<b>Figure (V-7) :</b>	Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température à différentes pression pour $UFe_4P_{12}$ .	<b>111</b>
<b>Figure (V-8) :</b>	Variation de la température de Debye $\theta_D$ en fonction de la température à différentes pression pour $UFe_4P_{12}$ .	<b>111</b>
<b>Figure (V-9) :</b>	Variation du volume $V$ de la maille unitaire en fonction de la température à différentes pression pour $UFe_4P_{12}$ .	<b>112</b>
<b>Figure (V-10) :</b>	Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour $UFe_4P_{12}$ .	<b>113</b>
<b>Figure (V-11) :</b>	La variation de l'énergie de Gibbs à $P=0$ Gpa.	<b>113</b>
<b>Figure (V-12) :</b>	Structure de bande électronique le long des directions des hautes symétries dans la zone de Brillouin de $UFe_4P_{12}$ pour 0, 10,30 et 50Gpa respectivement.	<b>115</b>
<b>Figure (V-13) :</b>	Energie de bande en fonction de la pression pour $UFe_4P_{12}$ .	<b>116</b>

## Liste des tableaux

<b>Tableau (III-1)</b>	: Caractéristiques cristallographiques du composé binaire $\text{CoSb}_3$	<b>50</b>
<b>Tableau (III-2)</b>	: Données cristallographiques et propriétés d'état fondamental des skutterudites remplies. Cle d'Acronymes : S = superconductor, HGS = hybridization gap semiconductor, HFM = heavy fermion metal, M = metallic, NFL = non-Fermi-liquid, QCP = quantum critical point, QO = quadrupolar order, FIHF = field induced heavy fermion metal, FMM = ferromagnetic metal, AFM = antiferromagnetic metal, M-I = metal to insulating transition, AFM? = unusual magnetic phase transition, Td = displacive transition.	<b>56</b>
<b>Tableau (IV-1)</b>	: paramètres constitutifs des binaires KS utilisés dans nos calculs.	<b>63</b>
<b>Tableau (IV-2)</b>	: Les propriétés structurales de KS étudiées dans différentes structures.	<b>65</b>
<b>Tableau (IV-3)</b>	: paramètres constitutifs des binaires KSe utilisés dans nos calculs.	<b>65</b>
<b>Tableau (IV-4)</b>	: Les propriétés structurales de KSe étudiées dans différentes structures.	<b>66</b>
<b>Tableau (IV-5)</b>	: paramètres constitutifs des binaires KTe utilisés dans nos calculs.	<b>66</b>
<b>Tableau (IV-6)</b>	: Les propriétés structurales de KTe étudiées dans différentes structures.	<b>69</b>
<b>Tableau (IV-7)</b>	: Energies des transitions des composés KS, KSe et KTe dans la structure CsCl en utilisant les approximations LDA et GGA.	<b>69</b>
<b>Tableau (IV-8)</b>	: Paramètres constitutifs de l'alliage $\text{KS}_x\text{Se}_{1-x}$ utilisées dans nos calculs.	<b>75</b>
<b>Tableau (IV-9)</b>	: Paramètres constitutifs de l'alliage $\text{KS}_x\text{Te}_{1-x}$ utilisées dans nos calculs.	<b>75</b>

<b>Tableau (IV-10) :</b>	Paramètres constitutifs de l'alliage $\text{KSe}_x\text{Te}_{1-x}$ utilisées dans nos calculs.	<b>75</b>
<b>Tableau (IV-11) :</b>	Les propriétés structurales de l'alliage $\text{KS}_x\text{Se}_{1-x}$ .	<b>79</b>
<b>Tableau (IV-12) :</b>	propriétés structurales de l'alliage $\text{KS}_x\text{Te}_{1-x}$ .	<b>79</b>
<b>Tableau (IV-13) :</b>	propriétés structurales de l'alliage $\text{KSe}_x\text{Te}_{1-x}$ .	<b>79</b>
<b>Tableau (IV-14) :</b>	Gaps énergétiques des alliages $\text{KS}_x\text{Se}_{1-x}$ , $\text{KS}_x\text{Te}_{1-x}$ et $\text{KSe}_x\text{Te}_{1-x}$ calculées par la LDA et La GGA.	<b>82</b>
<b>Tableau (IV-15) :</b>	Décomposition du bowing optique des gaps directs de l'alliage $\text{KS}_x\text{Se}_{1-x}$ .	<b>92</b>
<b>Tableau (IV-16) :</b>	Décomposition du bowing optique des gaps directs de l'alliage $\text{KS}_x\text{Te}_{1-x}$ .	<b>92</b>
<b>Tableau (IV-17) :</b>	Décomposition du bowing optique des gaps directs de l'alliage $\text{KSe}_x\text{Te}_{1-x}$ .	<b>93</b>
<b>Tableau (V-1) :</b>	Le nombre des ondes planes utilisées (NPW), énergie de cut-off (Ryd) et le rayon de la muffin-tin sphère (MTS) (a.u).	<b>98</b>
<b>Tableau (V-2) :</b>	Le paramètre de réseau $a_0$ , le module de compressibilité, sa dérivée première et les paramètres internes $y$ et $z$ du $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$ .	<b>100</b>
<b>Tableau (V-3) :</b>	Les constants élastiques $C_{ij}$ (en GPa), le module de compressibilité $B$ , le module de cisaillement $G$ , le module de Young $Y$ , le coefficient de Poisson $\nu$ , le paramètre d'anisotropie $A$ et le rapport de Paugh pour différentes pressions hydrostatique.	<b>104</b>
<b>Tableau (V-4) :</b>	La vitesse d'onde élastique longitudinal, transversal et moyenne ( $v_l, v_t$ et $v_m$ en m/s) et la température de Debye ( $\theta_D$ en K) du composé $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$ .	<b>109</b>
<b>Tableau (V-5) :</b>	Energie de gap (eV) pour $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$ pour différentes pression.	<b>114</b>

# ***Introduction générale***



## Introduction générale

---

Le développement technologique et industriel dans les différents domaines dépend fortement de l'avancement de la recherche dans le domaine de la science des matériaux. Avec le début du vingtième siècle, la mécanique quantique est apparue permettant de calculer et définir les propriétés de la matière et tous les phénomènes naturels. Elle décrit théoriquement les propriétés physiques des matériaux qui dépendent des lois régissant les interactions entre les différentes particules.

Les méthodes de calculs quantiques se basent sur divers formules mathématiques dont l'application de l'équation de Schrödinger est devenue nécessaire. L'impossibilité d'atteindre les solutions de cette équation a encouragé les chimistes et les physiciens théoriciens à développer plusieurs méthodes se basant sur des formalismes mathématiques afin d'obtenir les observables de la mécanique quantique: tout progrès dans ces connaissances dépend essentiellement de l'élaboration de techniques d'approximation fiables.

Grace aux énormes progrès de la technologie moderne des ordinateurs, il est devenu possible de mener des théories permettant une bonne description des structures solides, de leurs propriétés électroniques, mécaniques au moyen des méthodes de simulation, les atouts de ces méthodes sont leurs prédictibilités et la possibilité de pouvoir traiter à priori n'importe quel élément et atteindre des zones inaccessibles à l'expérience, elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses et même irremplaçables en laboratoires.

Il y a plusieurs méthodes théoriques disponibles pour l'étude des propriétés des matériaux, et notamment l'ab-initio [1]. Ces méthodes nécessitent des paramètres d'entrées libres basés seulement sur les interactions fondamentales entre les électrons eux-mêmes et entre électrons et noyaux pour les calculs des propriétés voulues.

Ab initio, vient de la signification latine premiers principes, est un groupe de méthodes permettant de calculer les propriétés des matériaux en n'utilisant rien d'autre que l'équation de Schrödinger et les valeurs des constantes fondamentales. La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) [2-3] a été formulée par Hohenberg, Kohn et Sham qui ont fourni les fondations pour des calculs précis. En DFT, l'énergie totale est décomposée en trois contributions, une énergie cinétique, une énergie classique de Coulomb dû à des interactions électrostatiques entre toutes les particules chargées dans le système, et un terme appelé l'énergie d'échange-corrélation qui assure toutes les interactions à plusieurs corps.

## Introduction générale

---

Jusqu'au 19<sup>ème</sup> siècle l'utilisation des matériaux était essentiellement empirique. Une évolution majeure a eu lieu quand Josiah Willard Gibbs réussit à démontrer que les propriétés thermodynamiques reliées à la structure atomique avaient un lien direct avec les propriétés physiques d'un matériau. À la suite de cela, la science des matériaux ne s'est plus limitée aux métaux ou aux céramiques et s'est considérablement diversifiée, notamment avec le développement des semi-conducteurs. Aujourd'hui, le principal moteur de l'innovation de cette science est constitué par le développement de nouvelles technologies destinées à des domaines de pointe tels que les nanotechnologies.

L'histoire des semi-conducteurs commence en 1833 avec M. Faraday qui a remarqué que le pouvoir conducteur de certains matériaux augmente avec la température, contrairement à ce qui se passe habituellement pour les états classiques. La même année, A. Becquerel découvre l'effet photovoltaïque il constate qu'en éclairant le point de contact entre un conducteur et un électrolyte une différence de potentiel est détectable. En 1879, E. H. Hall observe un écart de potentiel dans du cuivre dans la direction perpendiculaire au courant et au champ magnétique : C'est l'effet Hall. Mais c'est en 1931 que K.G. Wilson jeta les bases de la théorie moderne des semi-conducteurs comme des isolants à faible bande interdite et introduisit la notion de trou. L'effet transistor fut découvert en 1947 par John Bardeen, William H. Brattain et William Shockley.

La détection de particules alpha au moyen de jonction dans un cristal semi-conducteur de germanium a été observé par K. G. Mac Kay En 1949. Dès lors, de nombreux laboratoires se sont intéressés au développement de détecteurs semi-conducteurs soit sous la forme de pixel, soit sous la forme de micro pistes. Depuis, leur excellente résolution en énergie et en position ainsi que leur excellente réponse temporelle en ont fait des détecteurs populaires en physique des particules. Les premiers transistors au silicium furent fabriqués en 1954 et dès février 1954, les premiers ordinateurs complètement transistorisés virent le jour.

Ces dernières décennies un grand intérêt suscité par la thermoélectricité, cette dernière est représenté par l'augmentation du nombre de recherches effectués dans ce domaine. La thermoélectricité permet de transformer l'énergie électrique en énergie thermique et de même elle devrait convertir la chaleur en électricité. Le premier effet thermoélectrique est observé par Thomas Johann Seebeck en 1821 [4]. Il a remarqué qu'une aiguille métallique peut être déviée si elle est placée à proximité d'un circuit formé de deux conducteurs de nature distincte, soudée dont les jonctions sont portées à des températures différentes.

## Introduction générale

---

En 1835 le physicien Jean Charles Peltier a mis en évidence une absorption de chaleur aux Jonctions de deux matériaux différents traversés par un courant électrique [5], quelques années plus tard Thomson (Lord Kelvin) démontra une théorie basée sur la thermodynamique classique, il a prouvé qu'un matériau est soumis à une variation de température est parcouru par un courant électrique, une partie de la chaleur est dissipée irréversiblement par le matériau [6-7]. En suite à la fin des années 1930 au début des années 1960 s'est déroulée une période de progrès important, durant laquelle améliorée une connaissance des phénomènes à l'échelle microscopique et où ont été découvert et optimisé la plupart des matériaux semi-conducteurs utilisées à l'heure actuelle.

Les dispositifs thermoélectriques présentent de plusieurs avantages tels que la fiabilité, l'absence de pièces mobiles ou fluides ou de composés dangereux pour l'environnement. Par contre leurs coûts très élevés et leurs faibles performances restent jusqu'à présent cantonnés à des niches technologiques où la fiabilité et la durabilité constituent des critères importants.

Parmi les nouveaux matériaux développés possédant des propriétés thermoélectriques intéressantes qui atteignent des performances thermoélectriques intéressantes pour les applications de générations d'électricité dans la gamme de 600K-900K figurent les skutterudites, dont ils tiennent leurs noms d'un village de skutterud en Norvège où ils étaient découverts en 1845 sous forme de triarséniure de cobalt  $\text{CoAs}_3$  la structure des skutterudites binaires a été établie en 1928 par Oftedal [8].

La famille des composés binaires de structure skutterudite comporte neuf composés de formules  $\text{MX}_3$  où M (métal de transition = Co, Rh, Ir) où X (pnictogène = P, As, ou Sb), ces composés cristallisent dans le groupe d'espace  $\text{Im}\bar{3}D$  et nombreuses substitutions sur le site du métal M que sur le site du pnictogène X associées à la possibilité de synthétiser des composés ternaires avec des atomes du groupe VII nous entraînent à une pléthore de propriétés physiques exotiques.

En 1977, Jeitschiko et Braun [10] ont montré qu'il est possible d'insérer de nombreux atomes tels que des alcalins (K,Na), des alcalino-terreux (Ca, Ba,Sr), des métaux de transitions (In,Ti) ou bien des terres-rares telle que Pr,Yb, Ce, La,Nd ou Eu (ces atomes ont nommes atomes remplisseur dans la cage vide du skutterudites binaire) par la substitution concomitante du métal de transition par un élément de moins, a été suivie par une élaboration d'un grand nombre de composés appartenant aux familles des arséniures et des antimoniures pour former un skutterudite remplie de formule  $\text{RM}_4\text{X}_{12}$ .

## Introduction générale

---

Le travail dans cette thèse est organisé comme suit : Le premier chapitre est consacré aux fondamentales de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), On présente : l'équation de Schrödinger, les différentes approximations utilisées pour la résolution de l'équation de Schrödinger, les équations de Kohn et Sham, les approximations de la densité locale et du gradient généralisé utilisées lors de la détermination du terme d'échange et de corrélation de l'énergie et la méthode de la résolution des équations de Kohn et Sham.

Une description détaillée de la méthode FP-LMTO est représenté dans le deuxième chapitre. Le troisième chapitre contient quelques généralités sur les chalcogénures de Potassium et les skutterudites.

Les chapitres IV et V seront consacrés à des applications de la méthode de calcul, nous calculerons les propriétés structurales et électroniques des alliages ternaires  $\text{KS}_x\text{Se}_{1-x}$ ,  $\text{KS}_x\text{Te}_{1-x}$  et  $\text{KSe}_x\text{Te}_{1-x}$  et l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques du skutterudite  $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$ , nous avons reporté les résultats de nos calculs. Enfin nous terminerons cette étude par une conclusion générale.

### Références :

- [1] C.Pisani, R.Dovesi, C. Roetti. Hartree-Fock ab-initio treatment of crystalline systems, (spriger Veralg).
- [2] P.Hohenberg and W.Kohn, Phys.Rev.B 864, 136 (1964).
- [3] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A 1133 (1965).
- [4] T. J. Seebeck, Abhandlung der Deutschen Akademie des Wissenschaften zu Berlin, 265,1823.
- [5] J.C.Peltier, Annale de chimie, Vol1, P.371 ,1834.
- [6] B. C. Sales, D. Mandrus, and R. K. Williams, Filled Skutterudite Antimonides : A New Class of Thermoelectric Materials, Science 272 (1996) 1325.
- [7] C. Uher, Chap skutterudites : Prospective novel thermoelectrics. In Semiconductors and Semimetals : Recent trends in Thermoelectric Materials research I ; Tritt, T., Ed. ; Academic press : New York, (2001) ; Vol, 69 : pp 139.
- [8] I. Z. Oftadel, Die Kristallstrukturu von skutterudite und speiskobalt chloanthit. Zeitschrift für Kristallographie, Vol. 66 (1928), pp.517.
- [9] W. Jeitschko and D. Braun, LaFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> with filled CoAs<sub>3</sub> type structure and isotopic lanthanoid transition metal polyphosphides, Act. Crys.B 33,3401 (1977).

# ***Chapitre 1***

### I.1- Introduction :

L'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, électroniques et optiques d'un cristal périodique est un des sujets traditionnels de la physique de l'état solide. Plusieurs modèles théoriques ont été proposés dans le but d'interpréter des mesures expérimentales et récemment, de prédire de nouveaux effets ainsi que de concevoir de nouveaux matériaux. D'un point de vue microscopique le problème peut être établi d'une manière simple. Le calcul de l'énergie totale d'un système composé d'ions et d'électrons en interaction est obtenu dans le cas général par la résolution de l'équation de Schrödinger des états stationnaires:

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

avec  $H$  l'Hamiltonien,  $\Psi$  une fonction d'onde décrivant l'état du système et  $E$  son énergie totale.

Généralement, l'Hamiltonien  $H$  est donné par :

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

avec  $T_e$  l'énergie cinétique des électrons,  $T_n$  l'énergie cinétique des noyaux,  $V_{e-e}$  l'énergie potentielle d'interaction entre les électrons,  $V_{n-e}$  l'énergie potentielle d'interaction entre électrons-noyaux et  $V_{n-n}$  l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux. Malheureusement la résolution de l'équation de Schrödinger (équation I.1) pour un tel système est extrêmement difficile, comme l'a déclaré Dirac en 1929 [1]. Dans tous les autres cas (systèmes poly-électroniques), il faut faire recours à des approximations, en particulier à celle de Born-Oppenheimer [2].

### I.2-L'approximation de Born –Oppenheimer :

Selon Born et Oppenheimer [2], et du fait que les noyaux sont plus lourds que les électrons, donc plus lents, on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons et l'on ne prend en compte que celui des électrons dans le réseau rigide périodique des potentiels nucléaires. On néglige ainsi l'énergie cinétique des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante.

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

À ce niveau, il existe plusieurs méthodes de résolution de l'équation (I-3) dont les premières sont celles de Hartree [3] et Hartree-Fock [4] basées sur l'hypothèse des électrons libres (individuels) interagissant avec les noyaux et tous les autres électrons du système. Ces méthodes sont plus utilisées en chimie quantique pour traiter les atomes et les molécules, mais pour les solides, elles sont moins précises. Cependant il existe une méthode moderne et certainement plus puissante qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [5-6]. Son histoire revient à la première trentaine du 20<sup>ème</sup> siècle mais elle a été formellement établie en 1964 par les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [7-8].

### I.3-Approximation de Hartree-Fock :

L'approximation Hartree-Fock [4] de consiste à approcher de la fonction d'onde du système en déterminant de fonctions propres de l'Hamiltonien.

$$\Psi_{\text{approchée}} = \psi_1(r_1) + \psi_2(r_2) + \dots \psi_n \quad (\text{I-4})$$

L'utilisation de ce déterminant permet de d'assurer la condition d'antisymétrie pour la fonction d'onde d'un ensemble d'électrons et des états de spin ainsi qui est nécessaire pour le principe d'exclusion de Pauli. La meilleure fonction qui puisse être construite est celle qui minimise la valeur moyenne de l'énergie. Dans ces conditions, le principe variationnel montre que les meilleures fonctions électroniques satisfont les équations de Hartree-Fock [4].

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (\text{I-5})$$

L'opérateur de l'Hamiltonien de Hartree-Fock est un opérateur à un électron qui dépend de ses propres fonctions et où l'intégration de l'équation (1-3) comporte aussi les variables de spin.

Pour un système de N électrons il faut résoudre une équation intégral-différentielle du second ordre qui a la forme d'une équation de Schrödinger à une particule, elle doit être trouvée par une méthode auto cohérente.

$$-\nabla^2 + W(r) + U_i(r)\psi_i(r) = E_i\psi_i(r) \quad (\text{I-6})$$

Le premier terme  $W(r)$  d'équation (I.6) c'est potentiel de Coulomb, il est issu directement du Hamiltonien H représente le potentiel électrostatique d'un électron dans le champ des autres électrons. C'est un potentiel local représenté par un opérateur produit.



Le second terme potentiel  $U_i(r)$  de l'équation (I.6) Le terme d'échange réduit l'interaction électrostatique et tient compte du fait que deux électrons ayant le même spin ne peuvent se rapprocher indéfiniment.

$$U_i(r) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(r')}{|r-r'|} d^3r' \quad (\text{I-7})$$

Où:

$$\rho_i(r') = \sum_{j \neq i} |\psi_j(r')|^2 \quad (\text{I-8})$$

On calcule le potentiel de Coulomb et d'échange avec un ensemble de fonction de départ, vraisemblables mais Arbitraires .Lorsque ces deux quantités sont calculées les équations de Hartree-Fock forment un système d'équations linéaires que l'on résout. Le potentiel de Coulomb et d'échange est alors recalculé avec les nouvelles fonctions, et le processus est répété Jusqu'à ce que les itérations successives convergent vers une limite que lion s'est fixée. Il est nécessaire d'utiliser une méthode auto-cohérente parce que dans chacune des équations de Hartree-Fock, le potentiel et les fonctions d'onde sont interdépendants. le processus auto-cohérent est considérée comme un moyen à obtenir des solutions cohérent entre le potentiel et la densité électronique en utilisant le potentiel de coulomb et d'échange qui servent à calculer les fonctions mono électroniques  $\psi_i$  , sont identiques à ces mêmes potentiels recalculés à partir des fonctions  $\psi_i$  Précédentes.

#### I.4-Approximation de Thomas-Fermis :

La théorie de Thomas et Fermi [9-10] est une véritable théorie pour la résolution de l'équation de Schrodinger en ce sens que toutes les contributions à l'énergie électronique totale (cinétique aussi bien qu'électrostatique) sont exprimées en termes de la densité électronique. Elle consiste à subdiviser le système inhomogène en volumes élémentaires  $d^3r$  (soit implicitement  $dv$ ), dans lesquelles les électrons ont un comportement d'un gaz homogène de densité constante. Afin de rester dans cette limite, le potentiel effectif doit être une fonction de  $r$  variant lentement à l'échelle de la longueur d'onde de Fermi  $\frac{1}{K_F}$  c'est-à-dire devant rester dans le domaine des vecteurs d'onde inférieurs à la norme de  $K_F$  , Un peu plus tard, Dirac [11] a proposé que les effets d'échange soient pris en compte en incorporant un terme venant de la densité d'échange dans un gaz homogènes d'électrons. La complexité de la solution de Thomas-Fermi [9-10] provient du terme de répulsion inter électronique, le terme d'énergie potentielle dû à  $V_{\text{ext}}$  étant quant à lui à un centre ou mono électronique.

### I.5- L'approximation Slater:

Slater [12] approxime le terme d'échange en supposant qu'il possède un caractère local contrairement à l'approximation de Hartree-Fock. Ce potentiel d'échange s'écrit sous la forme:

$$V_x(\vec{r}) = -6\alpha \left( \frac{3\rho(\vec{r})}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (\text{I-9})$$

Le potentiel d'échange  $V_x(\vec{r})$  est donnée ici comme une fonctionnelle de la densité électronique  $\rho$  et contient un paramètre ajustable  $\alpha$  sans dimension a été optimisé empiriquement pour chaque atome [13-15] et sa valeur se situe entre 0,7 et 0,8 pour la plupart des atomes. Pour le gaz d'électrons homogène, sa valeur est exactement  $\frac{2}{3}$  [16] et  $\rho(\vec{r})$  la densité de charge. Dans ses calculs, Slater pose  $\alpha = 1$ , ce qui correspond à un gaz homogène sans interaction.

$$V_x(r) = \frac{2}{3} 6\alpha \left[ \frac{3}{4\pi} \rho(r) \right]^{1/3} \quad (\text{I-10})$$

Deux principaux points ont été conclus à partir de cette équation : premièrement la simplicité de ce potentiel par rapport à la méthode de Hartree-Fock. Deuxièmement, il a été prouvé qu'il contient une partie de la corrélation, d'où sa supériorité par rapport à la méthode de Hartree-Fock en tenant compte que cette méthode est une véritable pré-DFT [17], elle a eu le mérite de donner la possibilité de conduire des calculs sur des systèmes physiques réels avec des temps de calculs raisonnables dans le contexte des anciennes ordinateurs.

### I.6-Théorie de la Fonctionnelle de la Densité :

La théorie de la fonctionnelle de la densité Fournit une méthodologie de mécanique quantique alternative à la méthode de Hartree-Fock. Le principal avantage de ce formalisme réside dans le fait qu'il permet de modéliser des systèmes relativement étendue. La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique (DFT) a été établit en 1964 et en 1965, par Hohenberg,et Kohn [7] et d'une part Kohn et Sham [8]. Elle consiste en la transformation du problème à plusieurs corps  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  en un problème à un seul corps dans un système effectif prenant en considération toutes les interactions et fournit une base théorique principale pour le calcul de structure de bande. Elle trouve ses origines dans le modèle développé par

Thomas [9] et Fermi [10] à la fin des années 1920, son idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamental d'un système fermé. Malgré son principe exact du système électronique qui permet de calculer toutes les propriétés de l'état fondamental dont l'énergie, la DFT ne prétend pas à donner la vérité. Elle ne fournit qu'une preuve que des résultats fiables seront obtenus si l'on sait établir les relations nécessaires entre la densité et l'énergie.

### I.7-Les Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

La DFT s'est donné pour but de déterminer, à l'aide de la seule connaissance de la densité électronique, les propriétés de l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixé d'électrons, en interaction coulombienne avec des noyaux ponctuels. Elle repose sur deux théorèmes fondamentaux, démontrés par Hohenberg et Kohn [7] : Elle repose sur deux théorèmes :

**Premier Théorème de Hohenberg et Kohn :** Si on considère un gaz d'électrons, le potentiel externe agissant sur ces particules détermine l'état fondamental de ce système et la densité de charge correspondante. Ainsi, toutes les quantités physiques concernant cet état (comme par exemple l'énergie totale du système) sont des fonctionnelles du potentiel externe. Comme cela a été démontré initialement par Hohenberg et Kohn [7], en raison de la correspondance biunivoque existant entre le potentiel externe  $V_{ext}(r)$  et la densité électronique de l'état fondamental  $\rho(\vec{r})$  (i.e  $\rho(\vec{r}) \leftrightarrow V_{ext}(r)$ , permettant d'exprimer le premier comme une fonctionnelle de la deuxième), l'énergie totale du système à l'état fondamental est également une fonctionnelle unique universelle de la densité électronique, soit :  $E = E[\rho(\vec{r})]$  Ce résultat constitue le premier théorème de Hohenberg et Kohn [2]. Ce théorème est à la base de la théorie de la fonctionnelle de la densité et explique l'appellation donnée à cette théorie. A la différence de la méthode Hartree-Fock, dans laquelle l'énergie totale du système est une fonctionnelle de la fonction d'onde, l'énergie totale du système à l'état fondamental est définie dans le formalisme de la DFT comme une fonctionnelle de la densité électronique de l'état fondamental.

Une conséquence immédiate de ce théorème est que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien. Cela signifie que l'hamiltonien est spécifié par le potentiel externe et le nombre total d'électrons,  $M$ , qui peut être calculé à partir de la densité électronique simplement en intégrant sur tout l'espace. Ainsi en principe, en connaissant la densité de charge, l'opérateur hamiltonien peut être déterminé et à travers ce hamiltonien, les propriétés de la molécule ou du matériau peuvent être calculées : la valeur attendue de l'état fondamental de

toute observable  $\hat{O}$  est une fonctionnelle unique de la densité électronique exacte à l'état fondamental :  $O = O[\rho(\vec{r})]$ . De ce fait, contrairement à la méthode Hartree Fock, la connaissance initiale de la fonction d'onde du système n'est en principe pas nécessaire Pour évaluer ses propriétés physiques ou chimiques. Dans le formalisme de la DFT, les propriétés d'un système sont parfaitement déterminées par la connaissance de  $\rho(\vec{r})$  dans la mesure où la relation entre la propriété considérée et la densité de charge a été établie :  $\rho(\vec{r}) \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow |\Psi[\rho(\vec{r})]\rangle \Rightarrow O[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi[\rho(\vec{r})] | \hat{O} | \Psi[\rho(\vec{r})] \rangle$  La démonstration du fait que l'énergie totale d'un système à l'état fondamental soit une fonctionnelle de la densité électronique a permis à Hohenberg et Kohn d'exprimer cette fonctionnelle  $E(\rho)$  selon l'expression :

$$E = E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + F[\rho(r)] \quad (\text{I-11})$$

Le terme  $\int V_{ext}(r)\rho(r)dr$  représente l'interaction noyaux – électrons. Cela signifie que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées si l'on connaît la densité électronique de l'état fondamental.

$F[\rho(r)]$  correspond la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn. C'est une fonction de la densité électronique  $\rho(r)$  qui contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie. Elle est appelée universelle dans le sens où elle ne dépend pas du potentiel externe qui agit sur le système ; elle est donnée par : Cette fonctionnelle n'est pas connue de manière exacte à cause du troisième terme de l'équation (I-12)  $E_{xc}[\rho(r)]$ .

$$F[\rho] = T[\rho(r)] + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} d^3r' + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{I-12})$$

$T[\rho(r)]$  : est l'énergie cinétique des électrons,

$$\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(r')\rho(r)}{|r-r'|} d^3r' : \text{est le terme électrostatique de Hartree.}$$

Le terme  $E_{xc}$  (L'énergie d'échange corrélation) représente la différence entre la vraie énergie cinétique et celle d'un atome d'électrons sans interaction d'une part, et comme la différence entre la vraie énergie d'interaction et celle de Hartree d'autre part, contenant ainsi toutes les contributions multicorps. On notera qu'une légère complication provenant du fait que le terme  $E_{xc}[\rho(r)]$  contient une portion de l'énergie cinétique et ne correspond, par conséquent, pas

à  $E_x + E_c$ .  $E_{xc}[\rho(r)]$  figure notre ignorance du système réel et son évaluation est à la base de la solution du problème à une particule des méthodes modernes de calculs ab initio. Par conséquent, dans sa formulation, la DFT est exacte puisque tous les effets multicorps sont sous-jacents du terme  $E_{xc}[\rho(r)]$ . Cependant, nous n'avons pas encore trouvé l'outil pour la résolution du problème tant qu'on n'a pas le moyen d'évaluer  $E_{xc}[\rho(r)]$ . Un aspect essentiel du premier théorème est que l'énergie totale et les propriétés physiques qui en découlent sont indépendantes de la base de fonctions d'onde utilisée pour construire la densité.

**Deuxième théorème de Hohenberg et Khon :** Le deuxième théorème de Hohenberg et Khon est un principe variationnel analogue à celui proposé initialement dans l'approche Hartree-Fock pour une fonctionnelle de la fonction d'onde mais appliqué cette fois à une fonctionnelle de la densité électronique.

Ce deuxième théorème peut être énoncé de la façon suivante :

« Pour un potentiel  $\hat{V}_{\text{ext}}$  et un nombre d'électrons  $M$  donnés, l'énergie totale du système atteint sa valeur minimale lorsque la densité  $\rho_0(\vec{r})$  correspond à la densité exacte de l'état fondamental  $\rho_0(\vec{r})$ . »

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad \text{(I-13)}$$

Selon Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn, la résolution de l'équation de l'équation de Schrödinger multiélectronique consiste à rechercher la minimisation de  $E[\rho(\vec{r})]$ . L'analyse de ce théorème a permis de souligner le fait que la connaissance de la fonctionnelle  $F[\rho(r)]$  Suffirait à déterminer l'énergie totale du système ainsi que ses propriétés à l'état fondamental. Cependant, cette fonctionnelle demeure inconnue à l'heure actuelle de façon exacte. Il est par conséquent nécessaire de recourir à des approximations qui correspondent aux équations de Kohn-Sham [8] établies dans l'objectif de fournir les fondements nécessaires pour exploiter de façon effective les théorèmes de Hohenberg et Kohn. Ils ont écrit l'énergie totale (écrite pour un atome avec une généralisation évidente pour les molécules et les solides) comme suit:

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) + \int \rho(r)V(r)d^3r \quad \text{(I-14)}$$

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) + E_{ei}(\rho) \quad \text{(I-15)}$$

$E_{ei}(\rho)$  : est l'énergie d'interaction coulombienne entre électrons et noyau.

Où  $T_s(\rho)$  : dénote l'énergie cinétique d'une particule.

$E_{ii}(\rho)$  : provient de l'interaction d'un noyau avec un autre.

$E_H(\rho)$  : est la composante de Hartree de l'énergie.

Si  $E_{xc}$  est connu, l'énergie peut être calculée. Cependant  $E_{xc}$  est inconnu.

### I.8-Les équations de Kohn et Sham :

Les equations de Kohn et Sham [8] permet de se ramener à un système d'équations mono électroniques, que l'on peut ensuite résoudre grâce aux mêmes algorithmes que la méthode Hartree-Fock. Elle consiste à imaginer la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres, en utilisant le principe vibrationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle  $E_{xc}[\rho]$ . Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie  $E_{ext}[\rho]$  s'écrit sous la forme :

$$E_{ext}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{I-16})$$

Où  $T_0$  est la valeur de l'énergie cinétique du système sans interaction,  $V_H$  correspond le terme de Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons),  $V_{xc}$  le terme qui comprend les effets d'échange et de corrélation, et  $V_{ext}$  comprend l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux. Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important sont les plus importants dans la description du traitement de l'interaction des électrons. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation  $E_{xc}[\rho]$ . L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2mc} \cdot \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \right] |\Phi_i\rangle = \epsilon_i \Phi_i, \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{I-17})$$

Où le potentiel d'échange et de corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\partial V_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (\text{I-18})$$

Et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \Phi_i(\vec{r}) * \Phi_i(\vec{r}) \quad (\text{I-19})$$

La détermination de l'état fondamental du système revient alors à la résolution de manière auto-cohérente, l'ensemble des équations de Kohn et Sham (1.14). La somme des trois termes  $V_H + V_{xc} + V_{ext}$  permet de constituer un potentiel effectif  $V_{eff}$  qu'on peut qualifier de local, car il ne dépend que de  $r$ . Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

### I.9- La fonctionnelle d'échange-corrélation :

L'élaboration des équations de Kohn-Sham a permis de mettre en évidence le fait que la seule fonctionnelle de la densité demeurant inconnue au sein de ce formalisme correspond à la fonctionnelle d'échange-corrélation,  $E_x[\rho(\vec{r})]$ . Afin de résoudre les équations de Kohn-Sham, diverses fonctionnelles d'échange-corrélation ont de ce fait été envisagées.

**L'effet d'échange :** L'effet d'échange résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde vis-à-vis de l'échange des coordonnées électroniques. Il correspond au principe de Pauli qui stipule que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Ce terme est indépendant de la charge de l'électron et est pris en compte de façon exacte dans la théorie Hartree-Fock en conséquence de l'antisymétrie du déterminant de Slater.

**La corrélation de coulomb :** Elle désigne la corrélation entre les mouvements électroniques résultant de la répulsion inter électronique coulombienne en  $\frac{1}{|r-r'|}$ . Elle correspond essentiellement à des effets de corrélation pour des électrons de cœur. Contrairement à l'effet d'échange, cette contribution est due à la charge de l'électron mais est en revanche indépendante de la nature du spin. Cet effet est négligé au-delà du champ moyen par la théorie de Hartree-Fock. La déficience de l'approche de Hartree-Fock dérivée de la représentation de la fonction d'onde en termes d'une configuration électronique unique, qui est inadaptée pour traiter la corrélation entre les mouvements des différents électrons.

A la différence de la théorie Hartree-Fock, la Théorie de la Fonctionnelle de la densité traite les effets d'échange et de corrélation de façon approximative au moyen de la définition d'une fonctionnelle d'échange-corrélation. Elle permet ainsi d'intégrer à son formalisme le traitement de l'énergie de corrélation électronique.

### II.9.1- L'approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale LDA [18] repose sur l'hypothèse que les termes d'échange –corrélation ne dépendent que de la valeur locale de  $\rho(r)$  [19, 20], c'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{I-20})$$

Où  $\varepsilon_{xc}[\rho]$  représente l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électron uniforme.

Elle peut-être considérer comme la somme d'une contribution d'échange et corrélation :

$$E_{xc} = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (\text{I-21})$$

Le terme d'échange  $\varepsilon_x$  est l'énergie d'échange de Dirac [21], et  $\varepsilon_c$  est l'énergie de corrélation. La fonctionnelle  $\varepsilon_{xc}$  peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Ceperley et Alder (1980) [22], Wigner [23], Perdew et Zunger [24], Kohn et Sham [8], Hedin et Lundqvist [25] et Perdew et Wang [26].

Il va de soi que la validité de LDA suppose des systèmes où la densité électronique ne varie pas trop rapidement. L'efficacité de cette approximation est apparue à partir des années 1977 avec les travaux de Zunger et Freeman [27,28], ainsi que ceux de Moruzzi et al (1978) [29] et Schwarz [13].

### II.9.2- L'approximation du gradient généralisée (GGA) :

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

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (\text{I-22})$$



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

Les paramétrisations utilisées pour la (GGA) sont différentes, parmi elles celles de Perdew et al. (1992) [21], et Perdew et al. (1996) [30]. Il existe plusieurs versions de la (GGA) les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [31] et Perdew [32].

### I.9.3- Approximation LSDA et GGA avec polarisation de spin (SGGA):

Pour les systèmes magnétiques, les densités électroniques dépendent la polarisation de spin ( $\rho^\sigma$  est différent de  $\rho^{-\sigma}$ , qui représentent respectivement les densités électroniques de spin positif et négatif). L'approximation locale de la densité de spin, LSDA (Local Spin Density Approximation) est alors utilisée. L'énergie d'échange et corrélation est donnée par les expressions suivantes selon que les corrections de gradient sont introduites ou non (I-23) et (I-24).

$$\varepsilon_{xc}^{LSDA} |\rho^\sigma \rho^{-\sigma}| = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom} d\vec{r} \quad (\text{I-23})$$

$$\varepsilon_{xc}^{GGA} |\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}| = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho^\sigma, \rho^{-\sigma}, |\nabla \rho^\sigma|, |\nabla \rho^{-\sigma}|) d\vec{r} \quad (\text{I-24})$$

Pour les états de spin polarisés il existe d'autre fonctionnelle que celle de Perdew et al [21] comme celle de Von Barth et Hedin [33].

### I.10- Résolution des équations de Kohn et Sham :

La résolution des équations de Kohn et Sham d'une façon itérative dans une procédure de cycle auto-cohérent, il faut choisir une combinaison linéaire d'orbitales, appelés orbitales de Kohn et Sham (KS) :

$$\psi_j(k, r) = \sum C_{ji} \Phi_i(k, r) \quad (\text{I-25})$$

Où les  $\Phi_i(k, r)$  sont les fonctions de base et les  $C_{ji}$  les coefficients de développement. Plusieurs techniques de calculs ont été mises en évidence, parmi lesquelles on trouve la méthode de Broyden (1965) [34] qui s'effectue selon la figure (I -1). La procédure débute par la définition d'une densité de départ correspondant à une géométrie déterminée des noyaux. Généralement, la densité initiale est construite à partir d'une superposition de densités

atomiques. Le calcul du potentiel d'échange-corrélation,  $V_{xc}(r)$ , est typiquement réalisé sur une grille numérique dans l'espace réel et les résultats sont ensuite exprimés sous une forme analytique appropriée. L'équation de Schrödinger mono-particule est alors résolue. Lorsque les éléments de la matrice hamiltonienne et de recouvrement ont été calculés, les valeurs propres et vecteurs propres sont déterminées à partir de la diagonalisation de l'équation séculaire :

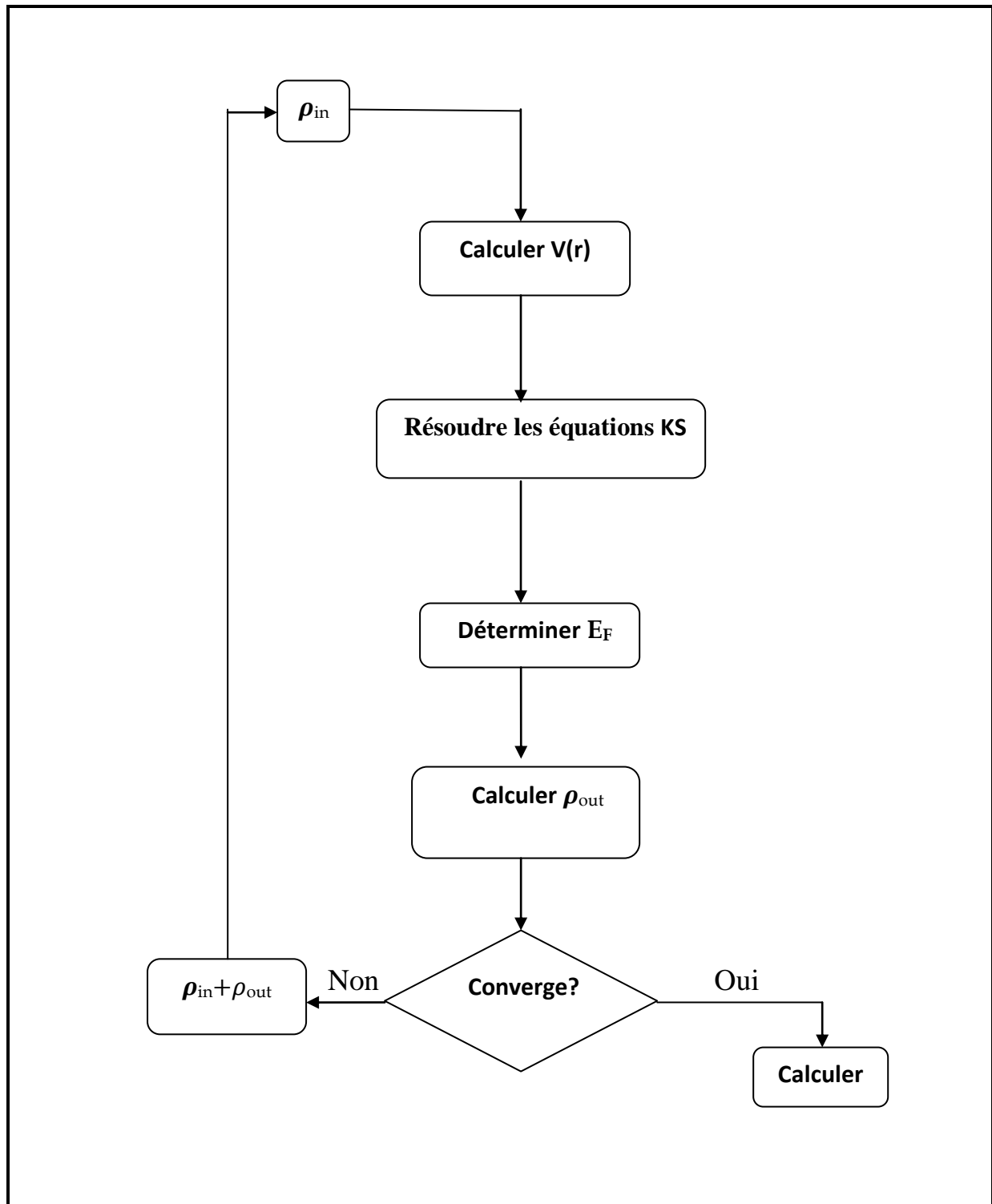
$$(H - \epsilon_i S) = 0 \quad (\text{I-26})$$

Où  $H$  représente la matrice hamiltonienne et  $S$  la matrice de recouvrement. Ensuite les orbitales sont occupées et une nouvelle densité est déterminée.

Cette dernière étape met un terme au premier cycle. A ce point là, des processus d'accélération de la convergence sont généralement utilisés pour générer une nouvelle densité à partir d'un mélange réalisé entre cette densité de sortie ( $\rho_{out}$ ) et la densité d'entrée de ce cycle ( $\rho_{in}$ ). Une des procédures les plus simples concernant ce mélange peut être formulé de la façon suivante

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{I-27})$$

Où  $\alpha$  représente le paramètre de mélange et  $i$  correspond à la  $i^{\text{ème}}$  itération. La nouvelle densité d'entrée définie à partir de cette étape,  $\rho_{in}^{i+1}$ , est alors introduite dans un second cycle auto-cohérent. Ce processus est répété de façon itérative jusqu'à ce que la convergence soit atteinte. Lorsque la convergence est atteinte, l'énergie de l'état fondamental du système considéré est connue.



**Figure (I -1) :** Le cycle self-consistent dans le calcul de la fonctionnelle de densité.

## Références :

- [1] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc (London) 123, 714 (1929).
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457 (1927).
- [3] D. R. Hartree. Proc. Cambridge Philos. Soc., 24, 89 (1928).
- [4] V. Fock. *Z. Phys.*, 61, 126, (1930).
- [5] S. Y. Savrasov, D. Savrasov, Phys. Rev. B: 46 (1992)12181–12195.
- [6] S. Y. Savrasov, Phys. Rev. B 54 (1996) 16470–16486.
- [7] P.Hohenberg and W.Kohn, Phys.Rev.B 864, 136 (1964)
- [8] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A 1133 (1965).
- [9] L.H. Thomas. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 23,542 – 548, (1928).
- [10] E. Fermi I. *Z. Phys.*, 48, 73 (1928).
- [11] P.A.M. Dirac.Proc.Cambridge Philos.Soc., 26,376 (1930) 11, 16, 20.
- [12] J.C. Slater, Phys. Rev., 81, 385 (1951).
- [13] K. Schwarz Phys. Rev. B, 5, 2466-2468 (1972).
- [14] J.M. Seminario et P. Politzer, Theoretical and computational chemistry vol.2 : Modern Density functional Theory, a tool for chemistry, édité par le Département de chimie de l'Université de la Nouvelle-Orléans (1995).
- [15] W. Kohn et P. Vashista, Theory of the Inhomogeneous Electron Gas, p. 79-147, (Ed. S. Lundqvist et N.H. March, New York) (1983).
- [16] R. Gáspár, Acta Phys. Hung., 3 263-85 (1954).
- [17] V.A. Gubanov, A.I. Liechtenstein et A.V. Postnikov, Magnetism and electronic structure of Crystals, édité par Springer-Verlag (1992).
- [18] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (Plenum, NewYork), (1985).
- [19] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098, (1988).
- [20] 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).
- [21] P. A. M. Dirac, Proc. Cam. Phil. Soc. 23, 542, (1927).
- [22] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45,566 (1980).
- [23] E. Weigner, Phys. Rev. 46, 1001 (1934).
- [24] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [25] L. Hedin and B. Lundqvist, J. Phys. C 4, 2064 (1971).
- [26] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).
- [27] A. Zunger and A. J.freeman, Phys. Rev. B 16, 2901, (1977).

- [28] A. Zunger and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 16, 4716, (1977).
- [29] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, Calculated Electronic Properties of Metal, Pergamon, New York (1978).
- [30] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)
- [31] J. P. Perdew and Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).
- [32] J. P. Perdew in 'Electronic Structure of Solids', Academy Verlag, Berlin, 11 (1991).
- [33] Von Barth, U. and Hedin, L. A Local exchange-correlation potential for the spin polarized case J. Phys. C.: Solid State Phys., 5, p.1629-1642 (1972)
- [34] C.G. Broyden. Math. Comp, 19, 577 (1965).

# *Chapitre II*

## II. 1- Introduction :

La méthode linéaire des orbitales muffin-tin (FP-LMTO) [1-8] est parmi les techniques qui jouent un rôle très important pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité [9] pour un système électronique dans le domaine de matière condensée. Pour augmenter le nombre de système auxquels la méthode de LMTO peut être appliquée, y compris les systèmes avec une base symétrie, un certain nombre de techniques ont été développées [10-15], Parmi lesquels on trouve la méthode FP-LMTO (potentiel total-linéaire des orbitales muffin tin). Cette approche est caractérisée par deux points :

L'utilisation des fonctions de base d'atome centré qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.

L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau.

De façon générale, le raisonnement de cette approche et de construire les fonctions de base qui ressemblent beaucoup aux fonctions d'ondes du début. Le potentiel d'un électron est modélisé par une superposition de potentiel sphérique à l'intérieur des sphères chevauchées. Là où cette approximation est applicable, la méthode (LMTO-ASA) est vraisemblablement le procédé le plus efficace pour résoudre les équations de la fonctionnelle de la densité à un degré d'exactitude raisonnablement élevé. Cependant, le potentiel total (full-potential) dépasse (ASA) ; ceci est dû au changement de l'énergie totale liée aux déformations des phonons et aux relaxations atomiques, surtout sur une surface ou autour d'une impureté, en plus, parce que la méthode (LMTO-ASA) n'est pas efficace dans les situations à bases symétrie. Finalement, puisque les énergies liées à de telles déformations ne sont pas fiables, la question de calcul des forces sur les atomes ne se pose même pas. Cependant les forces sont des conditions nécessaires dans les calculs. Dans l'intérêt de l'efficacité, les fonctions de base de la méthode (LMTO) sont modifiées de telle sorte que l'ensemble de base peut être plus petit et l'effort pour une intégration numérique des éléments de la matrice du potentiel est réduit. En même temps, une reformulation du procédé d'augmentation est exigée, puisque le Développement de la constante de structure ne peut être employé pour les fonctions modifiées.

Par exemple Methfessel [13] a développé la méthode (FP-LMTO), en considérant un lissage des fonctions de Hankel « Augmented Smooth Hankel functions » qui jouent le rôle des fonctions enveloppes de la méthode (LMTO), par contre, Savrasov [16] a considéré les fonctions de Hankel avec l'introduction des transformée de Fourier pour le calcul dans les régions interstitiel.

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

## II.2- Approximation de muffin-tin :

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 évident 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 (potentiel total-linéaire des ondes planes augmentées) [17] qui, malgré sa grande précision, reste très coûteuse en temps de calcul. Les avantages incontestables apportés par 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 pris égal à zéro (c'est-à-dire constant) ailleurs ( $r_0$  étant choisi assez petit pour que les sphères ne se recouvrent pas).

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

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

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 weigner-Seitz. Dans ce cas, il ya quelques complications techniques mineurs qu'on évite en imposant à  $r_0$  d'être plus petit que cette distance.

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 :

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



Dans ce qui suit, nous allons exposer le développement de la méthode FP-LMTO puis on va montrer la différence avec d'autres méthodes telles que la méthode FP-LAPW.

### II. 3- Instruction de base :

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

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

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

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

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

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

Et le problème de la valeur propre est :

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

### II. 4- Fonction de base :

L'espace est divisé en sphères muffin-tin non chevauchées (où légèrement chevauchées)  $S_R$  entourant chaque atome et la région restante c'est la région interstitielle  $\Omega_{\text{int}}$ . A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en termes de solutions numériques de L'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel multiplié par des Harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie  $\varepsilon_v$ . Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des

ondes sphériques prises des solutions de l'équation de Helmholtz :  $(-\nabla^2 - \varepsilon)f(r, \varepsilon) = 0$  Avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne  $\varepsilon_v = K_v^2$ . En particulier, dans la méthode LMTO standard utilisant l'approximation de la sphère atomique (ASA), la valeur choisie de  $K_v^2 = 0$ . Dans les développements de la méthode LMTO pour un potentiel de la forme arbitraire (full potential), plusieurs ensembles de base kappa sont normalement utilisés afin d'augmenter la liberté vibrationnelle des fonctions de bases tandis que les développements récents d'une nouvelle technique LMTO évite ce problème.

La stratégie générale pour inclure les termes du potentiel total (full potential) dans le calcul est l'utilisation du principe vibrationnel. Quelques différentes techniques ont été développées pour tenir compte des corrections non sphériques dans le cadre de la méthode LMTO. Elles incluent les transformée de Fourier dans la région interstitielle, les développements des harmoniques sphériques à un centre dans les cellules atomiques, les interpolations en termes de fonctions de Hankel aussi bien que des calculs directs de la densité de charge dans la représentation tight-binding. Dans les deux arrangements, le traitement des structures ouvertes, par exemple, la structure diamant est compliquée et les sphères interstitielles sont habituellement placées entre les sphères atomiques.

De ce fait, la technique (linear-response LMTO) est 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 :

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau), \quad r_\tau \langle S_\tau \tag{II-8}$$

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau), \quad r_\tau \rangle S_\tau \tag{II-9}$$

Où  $\Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau)$  est construite à partir de la combinaison linéaire  $\phi_v$  et  $\dot{\phi}_v$  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 :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}) = \sum_R e^{ikR} \chi_{Lk\tau}(\mathbf{r} - R - \tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(\mathbf{r} - R - \tau) \quad (\text{II-10})$$

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

$$\sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(\mathbf{r} - R - \tau) = - \sum_{L'} J_{L'k\tau}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{L'\tau} S_{L'\tau L\tau}^k(k) \quad (\text{II-11})$$

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

$$\gamma_{r\tau'} = \frac{1}{S_\tau(2l+1)},$$

Alors la relation (II-8) devient :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{L'\tau'} S_{L'\tau' L\tau}^k(k) \quad (\text{II-12})$$

L'utilisation de l'augmentation à l'intérieur de la sphère MT montre que  $J_{Lk\tau}(r\tau) \rightarrow \Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau)$ , où  $\Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau)$  est une combinaison linéaire de  $\phi_v$  et  $\dot{\phi}_v$  avec la condition d'augmentation du lissage vers la sphère.

Alors, les fonctions de base dans la sphère MT sont réécrites sous la forme suivante :

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \Phi_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{L'\tau'} S_{L'\tau' L\tau}^k(k) \quad (\text{II-13})$$

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

$$\chi_{Lk\tau}^k(\mathbf{r}_\tau) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(\mathbf{r}_\tau) \gamma_{L'\tau'} S_{L'\tau' L\tau}^k(k) \quad (\text{II-14})$$

Les formules pour les fonctions radiales numériques sont :

$$\Phi_{Lk\tau}^k(r_\tau) = a_{lk\tau}^H \phi_{Lk\tau}(r_\tau, E_v) + b_{lk\tau}^H \dot{\phi}_{Lk\tau}(r_\tau, E_v) \quad (\text{II-15})$$

$$\Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau) = a_{lk\tau}^J \phi_{Lk\tau}(r_\tau, E_v) + b_{lk\tau}^J \dot{\phi}_{Lk\tau}(r_\tau, E_v) \quad (\text{II-16})$$

Où

$$a_{lk\tau}^H = +W \left\{ \dot{\phi}_{vlk\tau} H_{lk\tau} \right\} \quad (\text{II-17})$$

$$b_{lk\tau}^H = -W \left\{ \phi_{vlk\tau} H_{lk\tau} \right\} \quad (\text{II-18})$$

$$a_{lk\tau}^J = +W \left\{ \dot{\phi}_{vlk\tau} J_{lk\tau} \right\} \quad (\text{II-19})$$

$$b_{lk\tau}^J = -W \left\{ \phi_{vlk\tau} J_{lk\tau} \right\} \quad (\text{II-20})$$

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

Les propriétés d'orthonormalisation sont :

$$\int_0^{S_\tau} \phi_{vlk\tau}^2(r_\tau) r_\tau^2 dr_\tau = W \left\{ \dot{\phi}_{vlk\tau} \phi_{vlk\tau} \right\} = 1 \quad (\text{II-21})$$

$$\int_0^{S_\tau} \dot{\phi}_{vlk\tau}(r_\tau) \phi_{vlk\tau}(r_\tau) r_\tau^2 dr_\tau = 0 \quad (\text{II-22})$$

#### II.4.2- Transformée de Fourier de la Pseudo LMTOs :

Cette représentation sera employée pour la description des fonctions de base seulement à l'intérieure des régions interstitielles  $\Omega_{\text{int}}$ . La partie divergente de la fonction de Hankel est substituée par une fonction lisse pour  $r_R < r_{S_R}$ . Cette fonction régulière sera notée comme  $\tilde{H}_{kRL}$ . La

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

$$\tilde{\chi}_{kRL}^{-K}(\mathbf{r}) = \sum_R e^{iKR} \tilde{H}_{LK\tau}(\mathbf{r}_\tau - R) = \sum_G \tilde{\chi}_{lk\tau}^{-K}(k+G) e^{i(K+G)r} \quad (\text{II-23})$$

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

La fonction de Hankel considérée est  $H_{kL}(r) = H_{lk}(r) i^l Y_{lm}(r)$  d'énergie  $k^2$  qui est singulière à l'origine. La transformée tridimensionnelle de Fourier cette fonction  $H_{kL}(r)$  est connue de telle sorte qu'elle se comporte comme  $k^{l-2}$  pour des grandes valeurs de  $k$ . La partie divergente de  $H_{lk}(r)$  doit être remplacé à l'intérieure de certaine sphère  $s$  par une fonction régulière mais lisse. Cette fonction est choisie afin que la transformée de Fourier converge rapidement.

Dans la méthode FP-LMTO de Weyrich [18], la fonction croissante est la fonction de Bessel  $J_{kL}$  est la dérivée de son énergie  $J_{kL}$  ainsi que sa dérivée radiale du premier ordre sont assorties avec la fonction de Hankel à la limite de la sphère.

La transformée de Fourier converge à  $k^{-4}$ , les dérivées de l'énergie  $J_{kL}^{(n)}$  sont incluses afin d'avoir un même lissage à la limite de la sphère jusqu'à l'ordre  $n$ .

Ceci a été fait en rapport avec le problème de résolution de l'équation de poisson [19]. La transformée de Fourier converge à la valeur  $k^{-(3+n)}$  mais il y'a une augmentation de la valeur  $(2l+2n+3)!$  Et ceci montre bien l'obligation d'éviter les grandes valeurs de  $n$ . La même procédure a été employée dans la méthode LMTO de Wills [8]. Par contre S.Savrasov [16] a utilisé une approche différente basée sur la méthode Ewald. Methfessel et Mark Schilfgaard [20].

Au lieu de substituer la partie divergente seulement pour  $r < s$ , ils ont considéré la solution de l'équation :

$$(-\nabla^2 - k^2) \tilde{H}_{kL}(\mathbf{r}) = a_l \left( \frac{r}{s} \right)^l e^{-r^2 \eta^2 + k^2 / \eta^2} i^l Y_{lm}(\mathbf{r}) \quad (\text{II-24})$$

La fonction de la partie droite de l'équation de Helmholtz est une fonction Gaussienne décroissante. Le paramètre  $A_l$  est une constante de normalisation telle que

$a_l = \sqrt{\frac{2}{\pi}} (2\eta^2)^{l+3/2} s^{2l+1} / (2l-1)!!$ . Le paramètre le plus important est  $\eta$ . Il est choisi de telle sorte qu'à  $r \gg s$ , la fonction gaussienne est approximativement égale à zéro et  $\eta$  dépend de  $l$  ainsi que du rayon de la sphère  $s$ . la solution  $\tilde{K}_{kl}(\mathbf{r})$  est ainsi la fonction de Hankel pour une grande valeur de  $r$ , c'est une fonction régulière pour une valeur de  $r$  et elle est lisse ainsi que ces dérivées radiales quelque soit  $r$ . la fonction  $\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r})$  peut être calculé suivant l'erreur comme d'intégrale :

$$\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r}) = \frac{(2s)^{l+1}}{\sqrt{\pi} (2l-1)!!} \mathbf{r}^l \int_{0+}^{\eta} \xi^{2l} e^{-r^2 \xi^2 + k^2/4 \xi^2} d\xi. \quad (\text{II-25})$$

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

$$\tilde{H}_{kl}(\mathbf{r}) = \frac{2}{\pi} \frac{s^{l+1}}{(2l-1)!!} \int_0^{\infty} k^2 dk j_l(kr) \frac{k^l e^{(K^2 - k^2)^{1/4} \eta^2}}{k^2 - K^2} \quad (\text{II-26})$$

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

$$\tilde{\chi}_{kRI}(\mathbf{k} + \mathbf{G}) = \frac{4\pi}{\Omega_c} \frac{\mathbf{S}_R^{l+1}}{(2l-1)!!} \frac{|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^l}{|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 - K^2} \times e^{(K^2 - |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2)^{1/4} \eta_{RI}^2} Y_L(\mathbf{k} + \mathbf{G}) e^{-i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{R}} \quad (\text{II-27})$$

Où  $\Omega_c$  est le volume de la cellule d'unité. Dans les calculs pratiques, le paramètre  $\eta_{RI}$  peut être choisi à partir du rapport entre la fonction de Hankel à la sphère et la solution, c'est-à-dire  $\tilde{H}_{kl}(S_R) / \tilde{H}_{kl}(S_R) = 1 + \delta$  l'erreur  $|\delta|$  est prise pour ne pas dépasser la valeur (0.03) qui entraîne le nombre d'ondes planes par atome variant entre 150 et 250 quand  $l = 2$  nécessaire pour la convergence. Pour les orbitales s et p, ce nombre est de deux à trois fois plus petit. Le potentiel d'échange et de corrélation est déterminé en utilisant la transformée de Fourier rapide et les éléments de la matrice du potentiel interstitiel sont explicitement évalués.

### II.5- Fonctions lisses de Hankel de base « Smooth Hankel functions » :

La résolution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant, décroît exponentiellement à des grandes distances si le paramètre est négatif multiplié par une

harmonique sphérique et a une singularité à l'emplacement où il est centré. L'essentiel de la modification c'est d'enlever la singularité. La fonction de Hankel est lisse et analytique dans toutes les parties de l'espace. Quand une telle fonction est utilisée pour construire la base, les paramètres peuvent (ou doivent) être choisis de sorte que les fonctions deviennent des variantes non lisses en dehors de la sphère atomique centrale. Ceci accélère le calcul pour deux raisons :

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

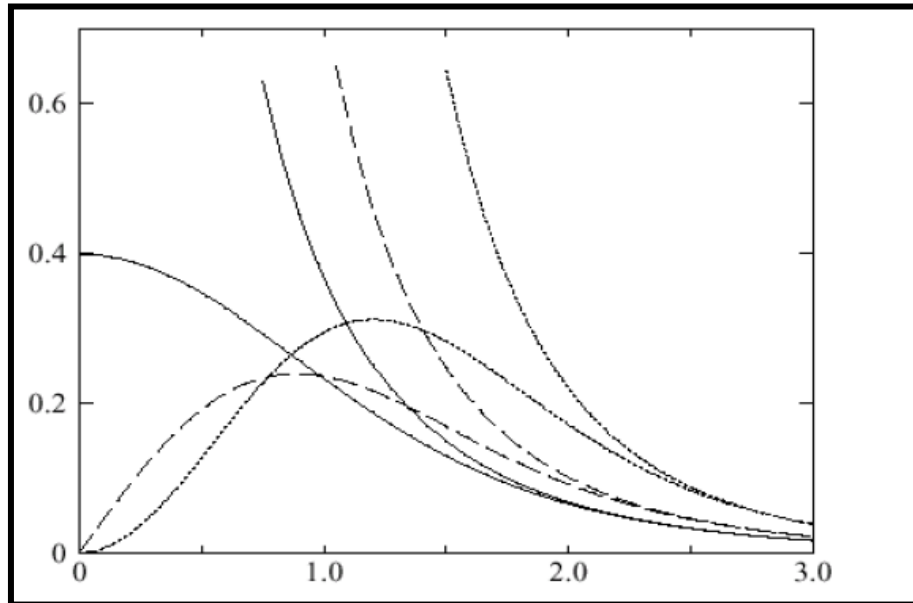
### II.5.1- Propriétés de base :

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [21, 22] peut être prise de la figure (II.2). 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  $\varepsilon = -k^2$ .

Pour des petits rayons, la fonction est courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement  $r^1$  près de  $r = 0$ . Une fois multiplié par l'harmonique sphérique  $Y_L(\hat{r})$ , le résultat est analytique dans toutes les parties de l'espace. De même importance est  $R_{sm}$ , désigné comme le rayon lisse associé à la fonction. IL s'avère que la fonction standard de Hankel et sa variante lisse sont égales où le gaussien  $\exp(-r^2 / R_{sm}^2)$  est négligeable, c'est à dire pour  $r \gg 3R_{sm}$ , quand  $R_{sm}$  est croissant, la déviation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de  $r$  et la fonction résultante est fortement lissée.

Spécifiquement, les valeurs près de  $r = 0$  deviennent petites. De façon générale, deux paramètres distincts déterminent la forme de chaque fonction. L'énergie donne une décroissance à des grands rayons, et le rayon lissé détermine comment la fonction est fortement lissée. Pour optimiser la base pour un type d'atome donné, les deux paramètres devraient être ajustés. Comme un ensemble de base, ces fonctions combinent plusieurs avantages des fonctions de Hankel et gaussiennes.

Grâce au comportement de la fonction d'onde exponentielle à de grande valeur de  $r$ , leurs utilisations montrent que les calculs sont plus stables que ceux qui emploient les fonctions gaussiennes. Près de l'origine, elle a une forme non singulière lissée.



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

**II.5.2- Formalismes des fonctions de Hankel lissées :**

Les fonctions de Hankel lissées sont définies de la manière suivante :

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

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

Où  $\varepsilon = -k^2$  est l'énergie liée à la fonction, la valeur est toujours prise pour être négative.

Ainsi, la valeur  $\Delta + \varepsilon$  appliquée à  $h_0$  est partout nulle excepté à  $r = 0$ , où la fonction delta résulte une singularité  $1/r$  de  $h_0$ . Exprimée différemment,  $h_0(r)$  la réponse de l'opérateur  $\Delta + \varepsilon$  pour un terme de source spécifique, à savoir une fonction delta Pour changer cette fonction



standard de Hankel en fonction de Hankel lissée, la forme de la fonction de delta est infiniment pointue et en dehors prend la forme d'une Gaussienne :

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

Une normalisation convenable est donnée par  $g_0(r) = C \exp(-\frac{r^2}{R_{sm}^2})$ , la fonction de Hankel lissée s'approche de la fonction standard pour une grande valeur de  $r$ . Pour  $r$  plus petit et atteint la rangée où  $g_0(r)$  est non négligeable, la fonction se courbe plus lissement et se comporte comme une constante  $\frac{1}{r}$  pour  $r \rightarrow 0$ . Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base de l'état s, p, d etc. Ceux ci peuvent être obtenus immédiatement en appliquant un opérateur différentiel  $Y_L(-\nabla)$  défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique  $y_L(r) = r^L Y_L$  est un polynôme en  $x, y, z$ , 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, par exemple l'intégral du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie cinétique entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unitaire [22].

### 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 à un gain substantiel dans l'efficacité.

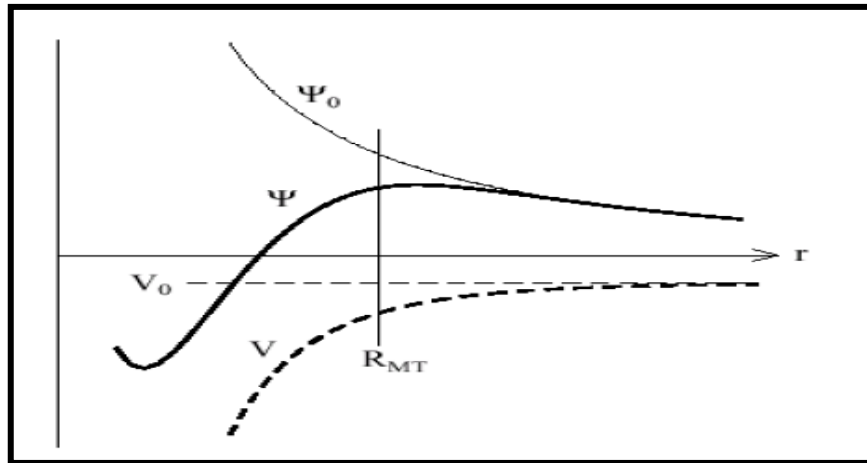
Pour montrer ceci, notez que les fonctions de base du LMTO standard ne sont pas en fait optimales comme une base pour représenter le cristal ou les fonctions d'ondes moléculaire. Le problème principal est qu'elles sont « trop raides » dans la région interstitielle près de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées. Ceci est illustré dans la figure (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 l'énergie qui devient négative. La fonction d'onde est courbée en dehors de la sphère MT. En utilisant les fonctions lissées de Hankel, cette forme typique est inhérente à chaque fonction de base. Cet effet peut être apprécié en inspectant la manière dans laquelle les fonctions de base du LMTO standard sont combinées pour décrire la fonction d'onde du cristal. Généralement, l'ensemble de base doit inclure quelques fonctions qui décroissent lentement ainsi que d'autres qui sont considérablement plus localisées.

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

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

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

Peuvent être calculés plus efficacement. Comme décrit ci-dessus, les intégrales peuvent être obtenues par l'intégration sur la cellule unité complète en utilisant une maille régulière puis soustrayant les contributions à l'intérieur des sphères. L'inconvénient en calculant des intégrales tridimensionnelles employant une maille est, que l'effort de calcul peut facilement dominer toutes les autres étapes. Pour maintenir l'effort maniable, la plus grande priorité, c'est de rendre les fonctions à intégrer aussi lisse que possible.



**Figure (II-2) :** La figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant  $V_0$ , la solution de l'équation de Schrödinger radiale  $\Psi_0$  est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine. Lorsque que le vrai potentiel  $V$  commence à sentir le potentiel nucléaire attractif, la fonction d'onde correcte  $\Psi$  se courbe au dessus. Ce comportement commence déjà en dehors du rayon muffin-tin et il est construit dans les fonctions lissées de Hankel.

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

## II.6- Intégrales analytiques de deux centres :

Dans ce qui a précédé, il a été expliqué comment les fonctions lissées de Hankel aident à évaluer les éléments de la matrice du potentiel interstitiel plus efficacement. Au cours d'un calcul, nous avons besoin également des éléments de la matrice de l'opérateur de l'énergie cinétique et des intégrales de chevauchement. L'avantage principal des fonctions lissées de

Hankel, c'est l'évaluation analytique de ces intégrales. En fait, la plupart des intégrales de deux-centres impliquant ces fonctions ainsi que les gaussiennes peuvent être obtenues fondamentalement de la même manière. L'idée utilisée est celle de l'égalité de Parseval.

$$\int \hat{f}(r) f_2^*(r) dr = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \hat{f}^*(q) \hat{f}_2(q) dq \quad (\text{II-32})$$

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

$$\hat{H}_L(q) = \frac{-4\pi}{\varepsilon - q} e^{\gamma(\varepsilon - q^2)} y_L(-iq) e^{-iq \cdot R} \quad (\text{II-33})$$

Où  $\gamma = R_{sm}^2/4$  est le quart du carré du rayon lisse. Quand les deux expressions sont multipliées ensemble, le résultat peut être facilement écrit comme la somme des termes de la même forme de base, combinée avec des puissances additionnelles  $q^2$  résultant de la factorisation de Clebesh-Gordon du  $y_L(-iq) y_L^*(-iq)$ . Ainsi le facteur de phase est  $\exp[iq(R_1 - R_2)]$ , Le résultat final est que l'intégrale désirée peut être exprimée comme une somme des fonctions lissées de Hankel, évaluée pour le vecteur reliant les deux emplacements. Les puissances supplémentaires de  $q^2$  signifient que les fonctions  $\Delta H_L, \Delta^2 H_L, \dots$  ont aussi nécessaires. En outre, l'expression résultante pour les intégrales de deux-centres est également valide pour les fonctions moléculaires et de Bloch-additionnées. La seule différence est que les fonctions de Bloch sont aussi substituées dans l'expression analytique finale. En plus de la considération des intégrales de chevauchement, les intégrales impliquant n'importe quelle puissance de l'opérateur de l'énergie cinétique  $-\Delta$  aussi bien que des intégrales de Coulomb peuvent être calculées analytiquement de la même manière.

### II.7- Développement autour d'un site :

Afin d'accomplir une augmentation, il faut augmenter la fonction lisse de Hankel autour de certain points de la cellule unité. Plus loin du centre la fonction lissée de Hankel est égale à la variante non lissée et le développement de la constante de structure qui peut être employées est bien pour les fonctions de Hankel standard. Sur la sphère centrale la fonction est donnée par sa définition. Elle est pour des emplacements près de la sphère centrale, telles que les atomes

proche-voisins. Ici la fonction commence à se courber au dessus où le développement de la fonction standard ne l'explique pas.

Ce problème est résolu comme suit, une fonction gaussienne est définie  $G_{kl}(r)$  appliquant des opérateurs différentiels à la fonction  $g_0(r) = C \exp \frac{-r}{R_{SM}^2}$ .

$$G_{kl}(r) = \Delta^k y_L (-\nabla) g_0(r) \quad (\text{II-34})$$

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

$$\int G_{kl}(r) P_{k'l'}(r) dr = \delta_{kk'} \delta_{ll'} \quad (\text{II-35})$$

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

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{kl} A_{kl} P_{kl}(\mathbf{r}) \quad (\text{II-36})$$

Où

$$A_{kl} = \int f(\mathbf{r}) G_{kl}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II-37})$$

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

Le développement utilisé dans différentes étapes est d'augmenter les fonctions d'enveloppe. Notez que dans cette procédure, il y'a deux paramètres distincts qui influent sur l'exactitude de l'expansion. En choisissant une coupure  $p_{\max}$  pour les termes dans l'expansion, la

fonction radiale est représentée comme un polynôme d'ordre  $p_{\max}$ . La rangée sur laquelle l'expansion est exacte et déterminer en lissant le rayon  $R_{sm}$  de la projection gaussienne  $G_{KL}$ . Quand le choix de  $R_{sm}$  est plus grand, le développement peut être utilisé sur une partie plus grande de l'espace mais ne sera pas globalement précis pour la même valeur de  $p_{\max}$ . Choisisant  $R_{sm}$  dans le voisinage d'un tiers du rayon muffin-tin donnera habituellement une expansion raisonnable dans la sphère muffin.

## II.8- Augmentations dans la méthode FP-LMTO :

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode. D'une façon générale, la formulation du pseudo potentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau. Quand une formulation pseudo potentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lissées soient manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée,

Les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et caractère oscillateur près de l'atome. Dans la première étape, l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être lissent « fonctions enveloppes » qui dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire [3], 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 [23] 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.9- Matrices du chevauchement et Hamiltonien (partie M-T) :**

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

$$H_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,NMT} + k^2 O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} + V_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} \quad (\text{II-38})$$

$$O_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} \quad (\text{II-39})$$

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

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

$$H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} = \left\langle \chi_{L'k'\tau'}^K \left| -\nabla^2 + V^{MT} \right| \chi_{Lk\tau}^K \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad (\text{II-40})$$

$$O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} = \left\langle \chi_{L'k'\tau'}^k \left\| \chi_{Lk\tau}^K \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad (\text{II-41})$$

**II.10- La contribution d'échange et de corrélation :**

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

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \rho_{L=0\tau}(r_{\tau}) Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(r_{\psi}) i^L Y_L \left( \hat{r}_{\tau} \right) = \rho_{\tau}^{sph}(r_{\tau}) + \delta \rho_{\tau}(r_{\tau}) \quad (\text{II-42})$$

Alors :

$$V^{xc}[\rho_{\tau}(r_{\tau})] = V^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}] + \left. \frac{dV^{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 \quad (\text{II-43})$$

Où

$$[\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 = \delta^2\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \delta^2\rho_{L\tau}(r_{\tau}) i^l Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad (\text{II-44})$$

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

$$V_{\tau}^{xc}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(r_{\tau}) i^l Y_L(\hat{r}_{\tau}) \quad (\text{II-45})$$

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

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho} \quad \eta^{xc} = \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho} \quad \gamma^{xc} = \frac{d^3V^{xc}}{d^3\rho} \quad (\text{II-46})$$

### II.11- Les fonctions d'ondes :

La fonction d'onde décrite par l'équation (II.41) est donnée comme une expansion pour la méthode LMTO, cette fonction est représentée en deux régions, à l'intérieur de la sphère et dans la région interstitielle. A l'intérieur de la sphère MT, elle est représentée comme une expansion à un centre.

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_{\tau}) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} \Phi_{Lk\tau}^J(\mathbf{r}_{\tau}) \quad (\text{II-47})$$

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

$$\psi_{K\lambda}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} J_{Lk\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) \quad (\text{II-48})$$

Où  $A_{Lk\tau}^{K\lambda}$  sont les coefficients vibrationnel 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 :

$$S_{Lk\tau}^{K\lambda} = \sum_{L'\tau'} S_{L'\tau'}^K(k) A_{L'k\tau'}^{K\lambda} \quad (\text{II-49})$$

### II.12- Calcul de la densité de charge :

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

La densité de charge à l'intérieur de la sphère MT est donnée comme un développement d'harmoniques sphériques.

$$\rho_{\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(\mathbf{r}_{\tau}) i^{L''} Y_{L''} \left( \hat{\mathbf{r}}_{\tau} \right) \quad (\text{II-50})$$

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

$$\tilde{T}_{L'k'Lk}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A_{L'k'\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \quad (\text{II-51})$$

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

$$T_{lm'k'lk}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m'm_1}^{l'*}(\gamma) \tilde{T}_{l'm_1 k' l m_2 k}^{\tilde{g}^{-1}(i)} U_{m m_2}^l(\gamma) \quad (\text{II-52})$$

### II.13- Harmoniques sphériques :

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

$$Y_{lm} \left( \hat{\mathbf{r}} \right) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad (\text{II-53})$$

Qui est orthonormalisée dans une sphère S

$$\int_S Y_{l'm'}^* \left( \hat{r} \right) Y_{lm} \left( \hat{r} \right) d\hat{r} = \delta_{l'l} \delta_{m'm} \quad (\text{II-54})$$

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

$$Y_{L'}^* \left( \hat{r} \right) Y_L \left( \hat{r} \right) = \int_{L''} C_{L'L}^{L''} Y_{L''} \left( \hat{r} \right) \quad (\text{II-55})$$

Où

$$C_{L'L}^{L''} = \int_S Y_{L'} \left( \hat{r} \right) Y_{L''} \left( \hat{r} \right) Y_L^* \left( \hat{r} \right) d\hat{r} \quad (\text{II-56})$$

Sont des coefficients de Gaunt. Ils sont égaux à zéro à moins que  $m-m'$  et  $l'' = |l-l'|, |l-l'|+2, \dots, l+l'$ . Les relations suivantes sont valables :

$$C_{l'm'lm}^{l''m-m'} = C_{l''m-m'lm}^{l'm'} = (-1)^{m-m'} C_{lml'm'}^{l''m'-m} \quad (\text{II-57})$$

#### II.14- Augmentation dans les méthodes LAPW et LMTO :

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

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

Chaque fonction enveloppe est étendue homogènement sur la cellule d'unité et elle n'est pas associée avec un site spécifique. Un avantage principal de ce choix est la simplicité. L'inconvénient est que, en dépendant sur le système, un grand nombre des fonctions de base seront souvent nécessaire. L'approche des orbitales muffin-tin linéaire (LMTO) est plus compliquée.

Les fonctions d'enveloppe sont « des fonctions de Hankel solide »  $H_L(r) = h_l(kr)Y_L(\hat{r})$  se composent d'une fonction de Hankel radiale multipliée par une harmonique sphérique de l'angle. Le moment angulaire est bien défini  $L = (l, m)$  et il est centré à certain atome spécifique dans le cristal, où il a une singularité. Les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont présentées dans la figure (II -3).

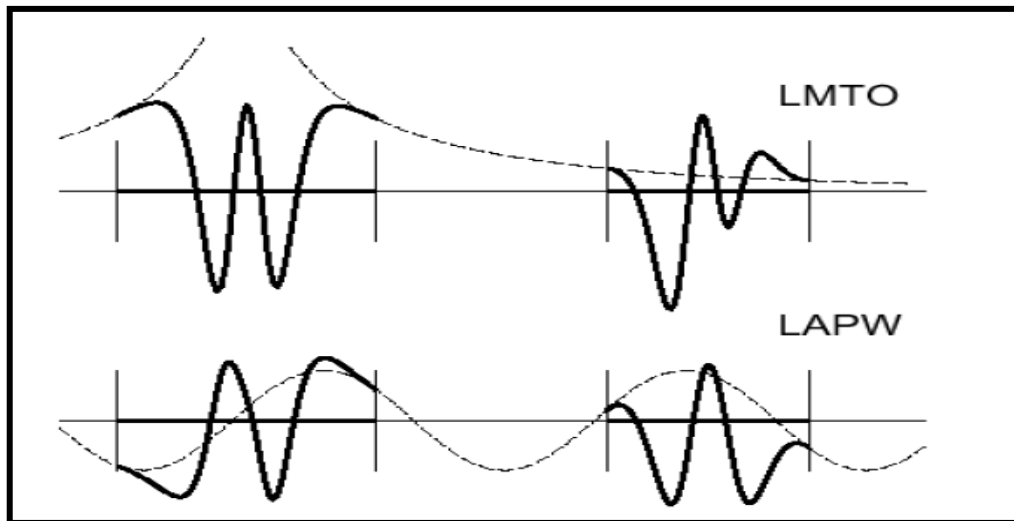
### II.15- Avantages et inconvénients de la méthode FP-LMTO :

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

- les fonctions LMTO sont construites pour être semblable aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-tin, c'est à dire, sphérique à l'intérieur des sphères et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions LMTO.

- Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapides. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.

- Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.



**Figure (II -3):** Une représentation qualitative des fonctions de base LMTO et LAPW. Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse (à tiret). L'enveloppe est définie comme une fonction de Hankel à atome centré dans LMTO et une onde plane dans LAPW. A l'intérieur des sphères atomiques (lignes plus épaisses) les fonctions enveloppes sont remplacées par les solutions numériques de l'équation de Schrödinger qui devient lisse à la limite de la sphère.

- 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.

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode LAPW sont :

- le premier avantage est la stabilité numérique dans le contexte de résoudre l'équation de Schrödinger. En plus, parce que chaque fonction séparée est déjà une solution de l'équation.

- L'ensemble de base de la méthode LMTO peut être également bien appliqué à tous les atomes

dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudo potentiel approprié.

- Comme dans d'autres méthodes de tout-électron, les données concernant les états du cœur sont valides qui ne peuvent être directement fournis dans une formulation pseudo potentielle. Les quantités relatives sont la densité au noyau et le gradient du champ électrique. En élevant un électron du cœur, les énergies du niveau liaison-cœur peuvent être directement calculées comme une différence de l'énergie totale.

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

- En appliquant une méthode utilisant un ensemble de base de la méthode LMTO, un nombre de paramètres considérable doit être choisi raisonnablement. Ceci commence par la division de l'espace quand les rayons de la sphère atomique sont définis et le choix de l'ensemble de base. Après cela, un des paramètres de convergence (tels que les moments angulaires de coupures) doivent être indiqués.

- Il est extrêmement difficile de faire des modifications. Par exemple, considérer l'évaluation des éléments de la matrice optique, c'est à dire, la valeur de l'opérateur du gradient  $i\nabla$  entre deux fonctions d'onde.

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

## Références :

- [1] O. K. Andersen, Solid State Commun.13, 133 (1973)
- [2] O. K. Andersen and R.G. Wolley, Mol. Phys.26, 905 (1973).
- [3] O. K. Anderson, Phys. Rev. B12, 3060 (1975).
- [4] A. R. William, J. Kübler, and C. D. Gelatt, Phys. Rev. B19, 6094 (1979).
- [5] H. L. Skriver, The LMTO Method (Springer-Verlag, Berlin, 1984).
- [6] O. K. Andersen and O.Jespen, Phys.Rev. Lett.53, 2571 (1984).
- [7] O. K. Andersen and O.Jespen, and D. Glötzl, in Highlights of Condensed-Matter
- [8] Theory, editd by F.bassani, F. Funmi, and M. P.Tosi (North Holland, New york, 1985).
- [9] W. R. L Lambrecht and O.K. Andersen, Phys. Rev. B 34 ,2439 (1986).
- [10] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys.Rev. 136, B 864 (1964).
- [11] G. W. Fernando, B.R.Cooper,M. V. Ramana, H. Krakauer, and C.Q. Ma, Phys. Rev. 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, and O. K. Andersen, Phys. Rev. B40, 2009 (1989).
- [16] S. Savrasov and D. Savrasov, Phys. Rev. B 46, 12181 (1992).
- [17] S. Y. Savrasov, Phys. Rev. B 54 16470 (1996).
- [18] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, Solid state physics, Copyright© 1976 by harcrout, Inc.
- [19] K. H. Weyrich, Phys. Rev. B37, 10269 (1987).
- [20] M. Methfessel, Mark Van Shilfgraade, and R. A. Casali, « A full-potential LMTO method baesd on smooth functions », lecture notes in physics, ed. H. Dreysse.
- [21] E.Bott,Diplomarbiet, Technical University Darmstadt. (1997)
- [22] E.Bott,M.Methfessel,W.Krabs, and P.C Smidt, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).
- [23] G. B. Bachelet, D. R. Haman, and M. Schlüter, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).

# Chapitre III

### III.1-Introduction :

Les composants électroniques ont envahi nos appareils domestiques, nos voitures, nos outils de communication et désormais tous les objets de nos vies privées et professionnelles. Non contents de se multiplier, ils doivent être toujours plus petits, consommer moins d'énergie et coûter moins cher. Pour les fabriquer, les industriels des semi-conducteurs ont perfectionné la technologie des semi-conducteurs. Mais ils toucheront bientôt aux limites de la physique des solides. Pour franchir cette étape, ils planchent d'ores et déjà sur de nouvelles approches de l'électronique à l'échelle nanométrique. Les fabricants de semi-conducteurs sont confrontés à toujours plus de défis avec la multiplication des composants électroniques, ils doivent concilier la course à la miniaturisation et à la sobriété énergétique avec une croissance exponentielle du coût des infrastructures de production.

### III.2- Les métaux alcalins :

Les métaux alcalins sont des éléments chimiques de la première colonne (groupe 1, excepté l'hydrogène), ils réagissent violemment au contact de l'eau avec laquelle ils forment une base. En raison de leur très grande tendance à l'oxydation et de leur très grande réactivité avec l'air et l'eau, on les conserve dans l'huile. Ces métaux de couleur blanc argenté ont une structure cristalline cubique centrée. Ils sont mous, malléables et légers et ils fondent à des températures peu élevées. Leur configuration électronique est caractérisée par la présence d'un électron unique  $ns^1$ , les métaux alcalins forment donc très facilement des cations. Ils ont toujours le potentiel d'ionisation le plus bas de leur période, le second potentiel d'ionisation est en revanche très élevé, en raison de la configuration électronique de gaz rare des cations alcalins.

#### III.2.1- Le potassium :

Le potassium a été découvert en 1807 par Sir Humphry Davy, qui l'obtient par électrolyse d'hydroxyde de potassium et forge le mot à partir du mot « potasse » (nom de l'hydroxyde de potassium à l'époque) et du suffixe -ium. En allemand, comme dans d'autres langues germaniques, le potassium se traduit par Kalium. C'est un métal alcalin mou, d'aspect blanc métallique, légèrement bleuté, que l'on trouve naturellement lié à d'autres éléments dans l'eau de mer et dans de nombreux minéraux. Il s'oxyde rapidement au contact de l'air et réagit violemment avec l'eau. Il ressemble chimiquement au sodium. Le potassium fut le premier métal isolé par électrolyse. Le potassium est le second métal le plus léger (après le lithium), et le troisième métal le plus réactif après le rubidium et le césium. C'est un solide mou que l'on peut couper facilement à l'aide d'un couteau. Les surfaces fraîchement tranchées ont un aspect



métallique. Il s'oxyde rapidement à l'air et doit donc être conservé dans l'huile. Comme les autres métaux alcalins, l'eau se décompose à son contact avec formation de dihydrogène. Lorsqu'il est plongé dans l'eau, il réagit violemment en produisant du dihydrogène qui peut s'enflammer, voire détoner, en présence d'oxygène et d'une source de chaleur. Ses sels émettent une couleur violette lorsqu'ils sont exposés à une flamme alcaline.

### III.3-Les chalcogènes :

Les chalcogènes sont des composés chimiques généralement photosensibles, on les trouve en particulier dans les verres. Ils comprennent l'oxygène (O), le soufre (S), le sélénium (Se), le tellure (Te), le polonium (Po) et le livremorium (Lv).

#### III. 3.1- Le soufre :

C'est un élément chimique de symbole **S** et de numéro atomique 16. C'est un non métal multivalent abondant, insipide, et insoluble dans l'eau. Le soufre est surtout connu sous la forme de cristaux jaunes et se trouve dans beaucoup de minéraux (sulfure et sulfate) et même sous forme native, particulièrement dans les régions volcaniques. L'essentiel du soufre exploité est cependant d'origine sédimentaire. Le soufre possède 25 isotopes et un isomère nucléaire connus, de nombre de masse allant de 26 à 49, dont quatre sont stables :  $^{32}\text{S}$  (95,02 %),  $^{33}\text{S}$  (0,75 %),  $^{34}\text{S}$  (4,21 %) et  $^{36}\text{S}$  (0,02 %), pour une masse atomique standard de 32,065 (5) u. De ces isotopes, seul le noyau de  $^{33}\text{S}$  possède un spin nucléaire non nul, dont la valeur est 3/2. De la faible teneur en cet isotope et du fait que le spin ne soit pas 1/2, il résulte que la spectroscopie RMN du soufre est une technique peu développée.

#### III. 3.2- Le sélénium :

C'est un élément chimique de symbole **Se** et de numéro atomique 34. Le sélénium a été découvert par les chimistes Jöns Jacob Berzélius (1779-1848) et Johan Gottlieb Gahn en 1817 dans la matière subsistant lors de la préparation d'acide sulfurique. Le sélénium possède 29 isotopes connus, de nombre de masse variant de 65 à 94, ainsi que 9 isomères nucléaires. Parmi ces isotopes, cinq sont stables,  $^{74}\text{Se}$ ,  $^{76}\text{Se}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{78}\text{Se}$ , and  $^{80}\text{Se}$  et sont naturellement présents avec un radioisotope à vie longue,  $^{82}\text{Se}$ . La masse atomique standard du sélénium est de 78,96(3) u. La découverte des propriétés photosensibles du sélénium est due à Willoughby Smith et à son assistant J. May, qui travaillait dans une société de télégraphie, en 1873. De nombreuses recherches ont été menées pour utiliser ces propriétés photosensibles, en particulier pour la

transmission d'images, sans grand succès. Elles aboutiront seulement à produire des générateurs photovoltaïque, peu performants par rapport à ceux disponibles aujourd'hui. Le sélénium est en effet un semi-conducteur de type « P ». Du sélénium cristallisé est déposé sur une plaque d'aluminium, puis on forme une couche de jonction par différents procédés (par exemple une forte tension inverse). Son temps de réponse est moyen, sa tension inverse de l'ordre de 30 V maximum nécessite souvent de monter des éléments en série. Il a été utilisé pour le redressement du courant alternatif, jusqu'à l'apparition des redresseurs au silicium (vers 1970), plus performants et surtout plus fiables. Son usage comme semi-conducteur est devenu marginal, à l'exception de dispositifs limiteurs de tension où il reste en compétition avec les MoV (Métal-Oxyde Varistor).

### III. 3.3- Le tellure :

Le tellure est un élément chimique, de symbole Te et de numéro atomique 52. C'est un métalloïde du groupe des chalcogènes. Le tellure a été découvert en 1782 par Franz-Joseph Müller Von Reichensteindans des minerais d'or de Transylvanie. En 1798, il a été isolé par Martin Heinrich Klaproth qui a proposé le nom tellure. Son nom dérive de Tellus, la déesse romaine de la Terre. Le tellure est un métalloïde argenté, cassant et facilement pulvérisé (poudre grise à brunâtre) à odeur d'alliacée. Cet élément est relativement stable, insoluble dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique, mais soluble dans l'acide nitrique et dans l'eau régale.

Le tellure est utilisé comme un semi-conducteur (de type « P ») utilisé dans les diodes laser, les Cellules photovoltaïques , les Détecteurs infrarouge. En semi-conducteur ternaire avec le cadmium et le mercure (tellurure de mercure-cadmium) utilisé comme photodétecteur (de type photodiode) de rayonnement infrarouge.

### III.4-Les skutterudites :

#### III.4.1- Introduction :

Grace au recherches approfondies réalisées par de nombreux chercheurs tout au cours de ces dernières décennies qui ont conduit a des découvertes extraordinaires aussi bien du point de vue des matériaux que de leurs caractéristiques ont contribué largement au nouvel progrès que connaît la thermoélectricité jusqu'à l'heur actuelle. Parmi les composés les plus prometteurs, les skutterudites qui ont attiré l'attention des chercheurs, ce type de matériaux fourni plusieurs possibilités d'optimisation des performances à travers de solutions solides mais c'est avant tout

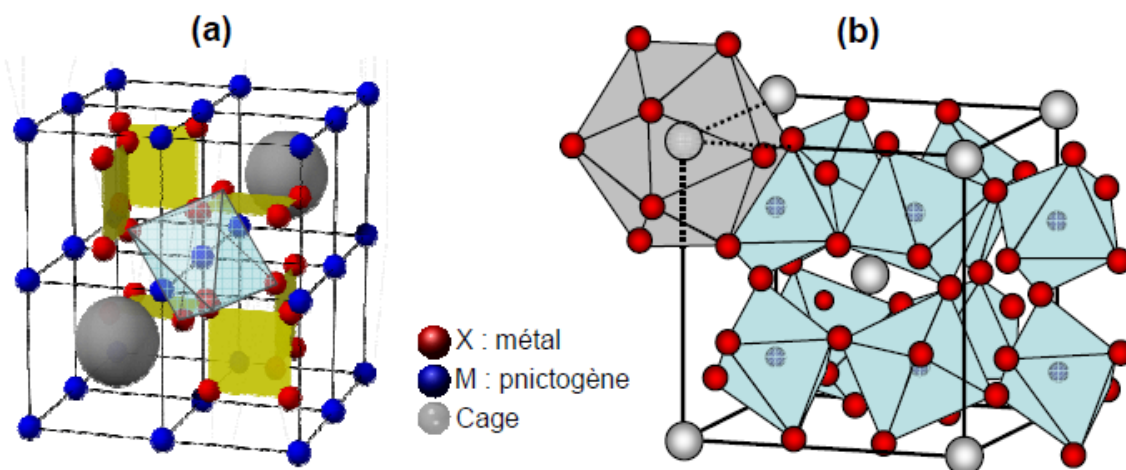
leurs qualités structurales ouvertes qui leur permet le principal avantage puisque de nombreuses substitutions et insertions sont réalisables [1-3].

Les skutterudites appartiennent à la famille des composés cristallins minéraux ; leurs structures sont dérivées de celle d'un minéral naturel de triarseniure de cobalt  $\text{CoAs}_3$  d'après les analyses de Scheerer et de Wöhler [4]. Ce minéral a été découvert à Skutterud en Norvège.

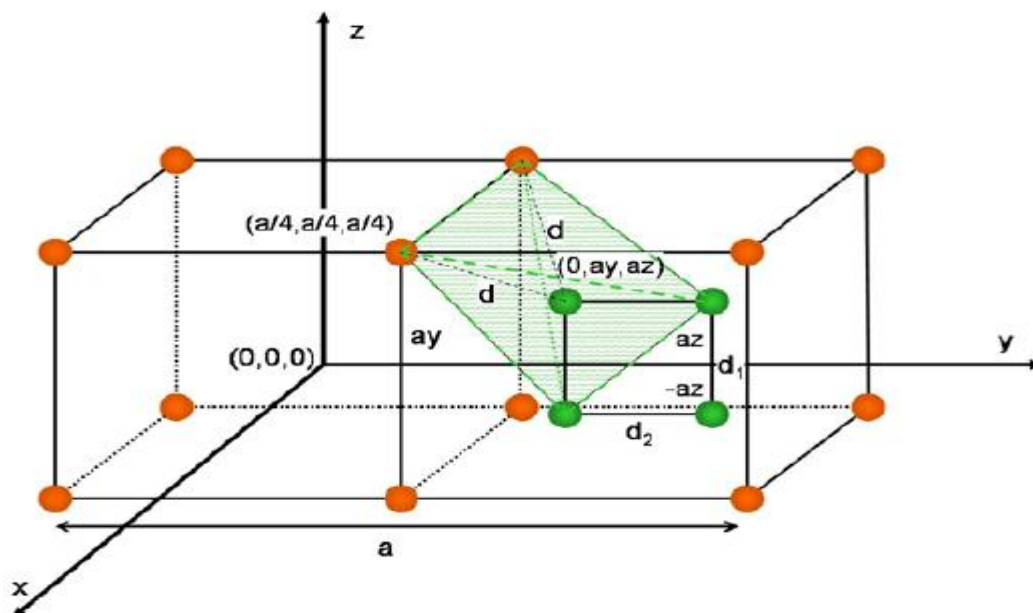
### III.4.2- Les skutterudites binaires :

#### III.4.2.a- Structure cristalline des skutterudites binaires :

Les skutterudites binaires de la forme  $\text{MX}_3$  (M désigne un métal de transition (Co, Rh ou Ir), et X un pnictogène P, As, Sb) [5] sont une famille extraite du minéral  $\text{CoAs}_3$  présent à l'état d'impureté dans les gisements de cobalt. Leur structure cubique centrée a été établie plus tard par Oftadel [6] (1928). Ces matériaux cristallisent dans le groupe d'espace  $\text{Im}\bar{3}$  ( $n^\circ 204$ ). La maille élémentaire contient 32 atomes (les atomes M occupant les positions cristallographiques 8c ( $1/4, 1/4, 1/4$ ) et les atomes X occupant les positions cristallographiques 24g ( $0, y, z$ )). La figure (III-1) présente la structure cristalline d'une skutterudite. (a) Les atomes métalliques M forment huit sous cubiques simples, dans lesquels, six d'entre eux sont arrangés en plans rectangulaires. Deux des huit cubes formés par les atomes M sont inoccupés et peuvent recevoir des atomes. (b) La maille élémentaire est prise sur une position 2a. Le métal de transition est coordonné octaédriquement par les atomes pnictogènes.



**Figure (III-1) :** Structure cristalline d'une skutterudite



**Figure (III-2) :** Schéma précisant les positions cristallographiques des atomes et les distances entre atomiques  $d$  (M-X),  $d_1$ (X-X),  $d_2$ (X-X).

La figure (III- 2) illustre les paramètres de positions atomiques et les trois distances entre les atomes  $d$ ,  $d_1$ ,  $d_2$ . Cette représentation montre que chaque atome X est entouré de plus de 4 plus proches voisins : la distance entre 2 atomes métalliques est égale à  $d$  et deux pnictogènes sont distants de  $d_1$  et  $d_2$ . Des anneaux «X<sub>4</sub> » sont perpendiculaires entre eux et parallèles aux trois directions cristallographiques [100], [010] et [001] constituées à partir des atomes pnictogènes. Ces quatre atomes sont situés aux sommets d'un tétraèdre déformé irrégulier. Si on suppose que le métal de transition M, chaque atome est coordonné aux plus proches atomes X dans un environnement atomique octaédrique, formant des anneaux MX<sub>6</sub> un peu déformés, ce qui nous ramène donc à représenté la structure skutterudite comme un arrangement tridimensionnel et infini d'octaèdres tiltés et reliés par leurs sommets. D'autres particularités structurales caractérisent les skutterudites est l'apparition des cages volumineuses centrées sur les positions cristallographiques a (0, 0,0) de la maille unitaire ces cages peuvent accueillir des atomes hôtes en leurs centre. Le paramètre de maille et le rayon des cages accroissent lors du passage de MP<sub>3</sub> à MAS<sub>3</sub>, et de MAS<sub>3</sub> à MSb<sub>3</sub>. le paramètre de maille augmente dans une même famille de skutterudites avec l'augmentation de la masse de l'atome métallique [7]. Les données cristallographiques ainsi que la masse volumique et le rayon de la cage sont mentionnés dans le tableau 1 pour le CoSb<sub>3</sub>.

La présence des cages et la structure élémentaire ont été mis en évidence à travers l'identification de la maille élémentaire des composés skutterudites binaires par la formule

générale  $R_2M_8X_{24} = 2(RM_4(X_4)_3)$  où R représente une cage. Pratiquement les composés skutterudites sont désignés par la formule  $RM_4X_{12}$  qui correspond à une demi maille élémentaire.

Groupe d'espace	$Im\bar{3}$
Densité	7.64
Paramètre de maille a (Å)	9.036 [8]
Position Co (8c)	x=1/4 y=1/4 z=1/4
Position de Sb (24 g)	x=0 y=0.355 z=0.160
$D_{(M-X)}$ (Å)	2.520
$d_{1(X-X)}$ (Å)	2.891
$d_{2(X-X)}$ (Å)	2.982
Rayon des cages (Å)	1.892

**Tableau (III-1) :** Caractéristiques cristallographiques du composé binaire CoSb<sub>3</sub>.

Les trois distances interatomiques (M-X), (X-X) et (X-X) sont faibles en pratique elles sont égales à la somme des rayons covalents : on peut dire que les liaisons sont fortement covalent en raison de la diminution de la différence d'électronégativité entre les atomes. La distance (M-M) elle est assez large afin d'obtenir une faible liaison. Lorsqu'il a décrit la structure skutterudite Oftadel a suggéré une configuration planaire carrée des anneaux de pnictogènes c'est-à-dire égalité des distances  $d_1$  et  $d_2$ , ce qui correspond une relation dite Oftadel :

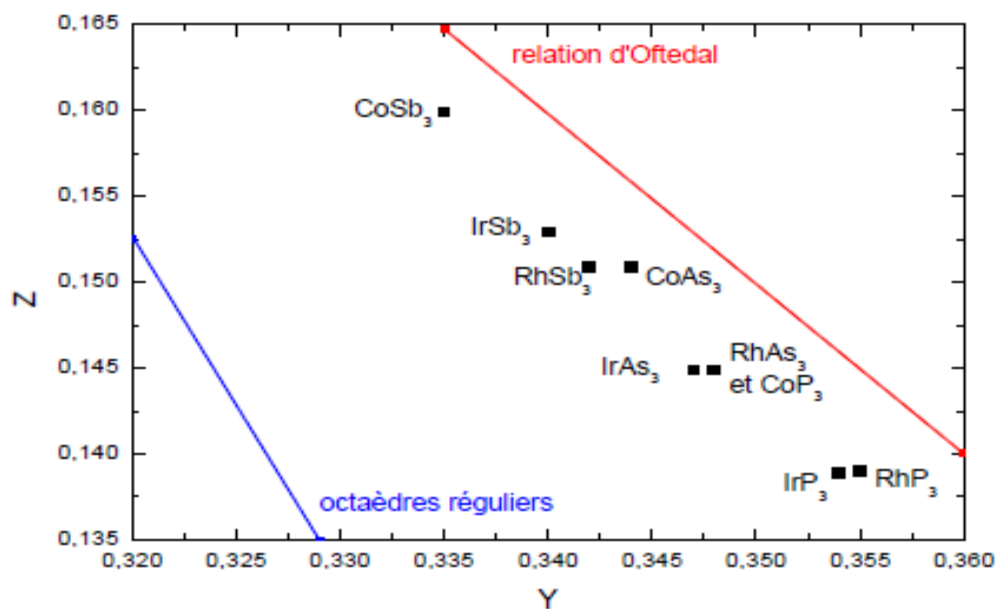
$$y+z = 0.5 \quad \text{(III-1)}$$

Pour que l'octaèdre des anneaux pnictogènes au centre duquel se trouve l'atome métallique M soit non déformée, les paramètres de position y et z doivent vérifier la relation suivante:

$$y(2z - 1) = z - 3/8 \quad \text{(III-2)}$$

La résolution des deux équations précédentes conduit à  $y = z = 1/4$ , ce qui est le cas pour la structure pérovskite  $ReO_3$ , condition qui signifierait que la structure bascule de la structure skutterudite si la structure pérovskite  $ReO_3$  correspond à une distorsion des octaèdres. Dans la nature ce passage n'est jamais observé en raison que cette transformation coute beaucoup

d'énergie dans laquelle Rundqvist et Ersson [9] ont réussi à donner quelques explications sur ces points. S'éloigner de la relation d'Oftadel fait clairement apparaître des déformations aux liaisons X-X est une distorsion des octaèdres idéaux  $MX_6$  seraient désavantageux aux liaisons M-X. Par contre, En effet, l'application stricte de la relation d'Oftadel nécessite une taille extrêmement grande aux plans carrés de la configuration que les liaisons entre atomes pnictogènes X n'est plus possibles sauf si la distance M-X ne devienne très importante également. Par conséquent, plutôt que désobéit une de ces deux règles, il devient préférable du point de vue énergétique de ne satisfaire à aucune d'entre elles. La solution se trouve alors en une légère déformation des octaèdres  $MX_6$  tandis que les anneaux carrés de pnictogènes X sont devenues carrés. La figure (III-3) illustre la position de quelques skutterudites binaires par rapport à la relation d'Oftadel et à la condition de la symétrie octaédrique. Les coordonnées y et z dévient par rapport aux deux relations. Le type de déformation remarqué est invariable quelque soit le composé du pnictogène X. le groupe ponctuel de symétrie de l'octaèdre déformé est de  $\bar{3}$ .



**Figure (III-3) :** Situation des skutterudites par rapport à la relation d'Oftadel et à la symétrie octaédrique d'après Uher [10].

#### III.4.2.b - Les propriétés des skutterudites binaires :

Les propriétés de transport électriques des skutterudites binaire ont été étudiées pour la première fois par Dudkin et Abrikosov en union soviétique en 1956 [11]. Ces études étaient basées sur les propriétés électriques du CoSb<sub>3</sub> polycristallin. Un gap énergétique de 0.5 eV a été déterminé à partir de la dépendance exponentielle de la résistivité électrique avec la température. Multiples travaux sur le binaire CoSb<sub>3</sub> ont été développés à l'étude de

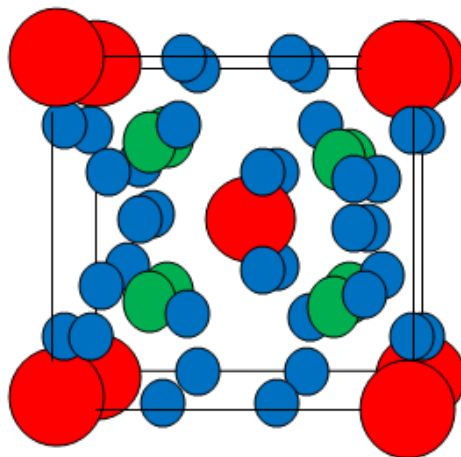
substitutions sur le site du cobalt (par des atomes de Cu, Zr, Al, Ti, Fe et Ni) et de l'antimoine (par des atomes de Si, Ge, Sn, Pb, Bi, Se, Te) par les mêmes auteurs [10]. De ces études, des informations importantes ont pu être tirées sur les possibilités ou non de substitution, sur les limites de solubilité et sur les propriétés électriques. D'autres études sur les composés binaires ont été représentées par la suite dans la littérature : on mentionne par exemple les travaux de Pleass et Heyding [12] sur les arséniures, ceux de Kliche et Bauhofer [13] sur les antimoniures de rhodium ou ceux d'Ackermann et Wold [14] sur les monocristaux de phosphures, d'arséniures et d'antimoniures de cobalt. La propriété la plus remarquable des skutterudites binaires, qui est à l'origine de l'intérêt qui leur est porté dans le domaine de thermoélectricité au début des années 1990 est la valeur très élevée du facteur de puissance qui atteint 300 K (de l'ordre de  $30 \mu W/cm.K^2$ ) à la fois pour les types n et p [15]. Deux raisons physiques contribuent à ces fortes valeurs. Premièrement, les mobilités des porteurs de charge dans les skutterudites binaires sont grandes que ce soit dans les échantillons polycristallins ( $> 500 \text{ cm}^2/V.s$  à 300K) mais surtout dans les monocristaux ( $> 100 \text{ cm}^2/V.s$  à 300K), des nombreux modèles relatifs au transport des porteurs ont été cités dans la littérature [15-18]. La seconde raison qui contribue au facteur de puissance élevé des skutterudites binaires est la présence de pouvoirs thermoélectriques importants autant pour le type n que pour le type p.

Malheureusement, un facteur de puissance élevé pourrait être insuffisant pour que le matériau soit intéressant du point de vue thermoélectrique : encore faut-il que sa conductivité thermique soit faible. Bien que la structure cristalline soit complexe, la conductivité thermique à température ambiante, est toujours élevée dans les skutterudites binaires (pour le  $\text{CoSb}_3$ ,  $\lambda \approx 10 \text{ W/mK}$ ) en raison du fort caractère covalent des liaisons atomiques. Excepté peut-être pour les composés de type n fortement dopés [19], les composés skutterudites binaires sont peu performants. Malgré les efforts intensifs pour tenter de baisser la conductivité thermique en formant des solutions solides à partir des binaires ou encore en produisant des matériaux nanostructures, aucune amélioration considérable n'a été possible n'a été observée à l'heure actuelle.

#### III.4.3-Les skutterudites remplies :

La synthèse de la première skutterudite remplie de formule  $\text{RM}_4\text{X}_{12}$  a été réalisée par Jeitschko et al en 1977 [20], ils ont insérés une terre rare dans la cage  $\text{X}_{12}$  des skutterudites binaires entre les octaèdres  $\text{MX}_6$ . Ce type de remplissage de la cage vide est devenu possible par la substitution concomitante du métal de transition par un élément possédant un électron de

moins (fer, ruthénium ou osmium) pour compenser les électrons apportés par l'ion électropositif. Depuis lors, il a été montré que de nombreux autres éléments peuvent être insérés dans la structure : alcalino-terreux [21-22], thorium [23], uranium [24], sodium ou potassium [25], thallium [26]. Il a été montré que l'insertion d'un ion électropositif permet de réduire fortement la contribution de réseau à la conductivité thermique [27] due au mouvement local dit de « rattling » des ions dans leurs cages de  $X_{12}$  [28].



**Figure (III-4) :** La maille de la structure skutterudite remplie. La terre rare est représentée en rouge, le métal de transition vert et le pnictogène en bleu.

Les composés de la famille des skutterudites remplies cristallisent dans une structure cubique centrée avec 34 atomes par maille élémentaire [29], Le groupe d'espace est  $Im\bar{3}$  et le groupe ponctuel est  $Th^5$ , avec l'ion électropositif R en site 2a (0, 0,0) du groupe d'espace, et le métal de transition M en site 8c (1/4, 1/4, 1/4) et le pnictogène X en site 24g avec les Positions (0 y z); (0 -y z); (0 y -z); (0 -y -z); (y 0 z); (y 0 -z); (-y 0 z); (-y 0 -z); (y z 0); (-y z 0); (y -z 0); (-y -z 0), ces positions varient en fonction de y et z. La taille de la cage est grande par rapport aux rayons des ions électropositifs pouvant être insérés ; et ce tout particulièrement dans les skutterudites à base d'antimoine. Il y'a donc pas de variation brutale du paramètre de maille avec le remplissage (il passe de 9.035 Å dans le  $CoSb_3$  à 9.135 Å dans  $CeFe_4Sb_{12}$ , soit une augmentation de l'ordre du pour cent), et l'ion électropositif est faiblement lié à son environnement. Ceci se traduit par une amplitude de vibration importante de l'ion autour de sa position d'équilibre. Il n'est donc pas possible d'insérer des ions trop petits, ils ne seraient pas assez liés à la cage. Bien qu'il n'y ait qu'un seul site cristallographique pour l'atome de terre-rare, le taux de remplissage de la cage n'est jamais égal à un.



Le paramètre de réseau augmente de ( $7.8 \text{ \AA}$ ) pour  $RFe_4P_{12}$  à ( $9.13 \text{ \AA}$ ) pour  $ROs_4Sb_{12}$ , la taille de cette cage augmente. Pour confirmer ceci, Jietschko et Braun [30] ont considérés les grands paramètres de développement thermiques pour les atomes RE, les grands longueurs de liaison R-X et la contraction faible de lanthanide pour antimonides comparés aux skutterudites remplis du phosphore et d'arséniure. Les grands paramètres de déplacement thermique des atomes R sont dus à la grande taille de la cage icosaèdre, qui empêche la liaison forte avec les atomes R de vibrer efficacement « rattling » dans la cage icosaèdre, alors que le sublattice  $MX_3$  reste rigide.

#### III.4.3.a - Les propriétés des skutterudites remplies :

Les skutterudites remplies possèdent une très grande variété de propriétés magnétiques et électroniques suivant la composition chimique. Leur magnétisme est constitué de la somme de deux contributions : une contribution du réseau [ $M_4X_{12}$ ], une contribution de l'ion électropositif. Ces deux contributions peuvent être indépendantes ou couplées suivant la composition. Il existe des skutterudites remplies : magnétiques [31-34], supraconducteurs [35-37], semi conducteur [38-39], fermions lourds [40-41], Non-Liquid de Fermi [42-43], Valence intermédiaire [44]. Une revue sur les skutterudites remplies à base de terre rare est proposée par Sales [45].

L'intérêt des skutterudites remplies pour les applications thermoélectriques présente un intérêt important, les skutterudites remplies sont des composées prometteuses pour des applications de génération d'électricité par effet thermoélectrique à haute température car la contribution des ions du réseau à la conductivité thermiques est diminuée par l'effet du mouvement des ions dans leur cage, le « rattling ». Ces composées possèdent des facteurs de mérite thermoélectrique élevés. Ceux-ci peuvent par ailleurs être nettement augmentés en effectuant des substitutions (dopage) sur les sites M et X, ce qui permet d'optimiser les propriétés électriques (conductivité thermique et coefficient de Seebeck [46]). Il est également possible de diminuer le taux de remplissage de la cage ce qui permet de diminuer la conductivité électrique des solides [47]. En effet, l'ion électropositif étant insérée dans une cage beaucoup plus grande que lui, il peut vibrer de manière incohérente avec une grande amplitude autour de sa position d'équilibre. Ces vibrations empêchent la propagation des phonons. les skutterudites sont devenues une illustration du modèle récemment développé de PGEC (Phonon Glass Electron Crystal) qui peut en principe mener au développement de nouveaux matériaux thermoélectriques de rendement élevé ; d'autres phénomènes comme HGS (Hybridization Gap Semiconductor) HFM (Heavy Fermion Metal), FIHF (Field Induced Heavy Fermion metal), NFL (Non-Fermi-Liquid) font des skutterudites remplies les matériaux thermoélectroniques les plus souvent

utilisés au détriment des alliages à base de plomb, d'étain, de tellure et de sélénium [48]. Le tableau.2 résume les différentes caractéristiques d'un nombre important des skutterudites remplies.

### III.4.3.b - Estimation des longueurs des paramètres de maille « a » et des paramètres internes « y » et « z » pour les skutterudites remplies $RM_4X_{12}$ :

Pour d'enrichir la partie structurale des skutterudites remplies, on va maintenant exposer des méthodes qui servent à optimiser les paramètres a, y et z avant même d'entamer les calculs ou l'expérience. Ces méthodes sont présentées par Aleksandrov et Beznosikov [49]. Avec l'utilisation des données et des principes structuraux connus [50,51] les formules suivantes ont été dérivées pour le calcul du paramètre de maille a et des paramètres internes y et z :

$$\text{Pour } X = P, a_{\text{calc}} = 0.4R_R + 2.8R_M + 3. \quad (\text{III-3})$$

$$\text{Pour } X = As, a_{\text{calc}} = 0.4R_R + 2.8R_M + 4.14 \quad (\text{III-4})$$

$$\text{Pour } X = Sb, a_{\text{calc}} = 0.4R_R + 2.8R_M + 4.93 \quad (\text{III-5})$$

$$y = 0.103 \frac{R_M}{R_X} + 0.255, \text{ l'erreur de calcul est de } \pm 1.5\% \quad (\text{III-6})$$

$$z = 0.190 - 0.048 \frac{R_M}{R_X}, \text{ l'erreur de calcul est de } \pm 3.5\% \quad (\text{III-7})$$

D'où  $a_{\text{calc}}$  est le paramètre de maille cubique calculé ;  $R_R, R_M, R_X$  sont les rayons atomiques des éléments R, M et X respectivement [52] ; y, z sont les paramètres internes des atomes X (toutes les grandeurs sont en angströms (Å)).

Composé	Paramètre de Maille « a » (Å)	Densité (g/cm <sup>3</sup> ) (Densité de rayon X)	État fondamental /La Température De Transition (K)	Référence
LaFe <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	7.8316	5.08	S, T <sub>c</sub> = 4.1	[20]
LaRu <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	8.0561	5.81	S, T <sub>c</sub> = 7.2	[20]
LaOs <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	8.0844	7.99	S, T <sub>c</sub> = 8.1	[20]
LaFe <sub>4</sub> As <sub>12</sub>	8.3252	7.26	M	[30]
LaRu <sub>4</sub> As <sub>12</sub>	8.5081	7.77	S, T <sub>c</sub> = 10.3	[30]
LaOs <sub>4</sub> As <sub>12</sub>	8.5437	9.57	S, T <sub>c</sub> = 3.2	[30]
LaFe <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	9.1395	7.93	M	[50]
LaRu <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	9.2700	8.35	S, T <sub>c</sub> = 2.8	[50]
LaOs <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	9.3029	9.74	M	[50]
CeFe <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	7.7920	5.16	HGS	[20]
CeRu <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	8.0376	5.86	HGS	[20]
CeOs <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	8.0626	8.06	HGS	[20]
CeFe <sub>4</sub> As <sub>12</sub>	8.2959	7.34	-	[30]
CeRu <sub>4</sub> As <sub>12</sub>	8.4908	7.83	-	[30]
CeOs <sub>4</sub> As <sub>12</sub>	8.5249	9.64	-	[30]
CeFe <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	9.1350	7.95	HFM	[53]
CeRu <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	9.2657	8.37	NFL, QCP	[53]
CeOs <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	9.3011	9.75	HGS	[53]
PrFe <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	7.8149	5.12	Q <sub>0</sub> ; T <sub>Q0</sub> = 6.5, FIHFM	[20]
PrRu <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	8.0420	5.86	M-I T <sub>M-I</sub> =60, T <sub>AF</sub> ≈ 0.3	[20]
PrOs <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	8.0710	8.04	M	[20]
PrFe <sub>4</sub> As <sub>12</sub>	8.3125	7.30	-	[30]
PrRu <sub>4</sub> As <sub>12</sub>	8.4963	7.82	S, T <sub>c</sub> = 2.4	[30]
PrOs <sub>4</sub> As <sub>12</sub>	8.5311	9.62	-	[30]
PrFe <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	9.1351	7.95	FMM, T <sub>FM</sub> = 5	[53]
PrRu <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	9.2648	8.38		[53]
PrOs <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	9.2994	9.76	HFSC, T <sub>SC</sub> =1.8	[53]
NdFe <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	7.8079	5.16	FMM, T <sub>FM</sub> =5	[20]
NdRu <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	8.0364	5.89	FMM, T <sub>FM</sub> =1.5	[20]
NdOs <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	8.0638	8.09	-	[20]
NdFe <sub>4</sub> As <sub>12</sub>	8.309	7.39	-	[54]
NdRu <sub>4</sub> As <sub>12</sub>	-	-	-	
NdOs <sub>4</sub> As <sub>12</sub>	8.5291	9.65	-	[30]
NdFe <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	9.130	8.04	-	[55]
NdRu <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	9.2642	8.39	AFM?, T <sub>AF</sub> =1.3	[53]
NdOs <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	9.2989	9.77	T <sub>d</sub> = 187	[53]

Sm Fe <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	7.8029	5.21	M	[20]
SmRu <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	8.0397	5.96	M-I& T <sub>AF</sub> =16	[56]
SmFe <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	9.130	8.06	FMM, T <sub>FM</sub> =45	[55]
SmRu <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	9.259	8.49	-	[55]
SmOs <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	9.3009	9.79	-	[53]
EuFe <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	7.8055	5.22	FMM, T <sub>FM</sub> =100	[20]
EuRu <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	8.0406	5.93	FMM, T <sub>FM</sub> =18	[20]
EuFe <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	9.165	7.98	FMM, T <sub>FM</sub> =84	[55]
EuRu <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	9.2824	8.42	FMM, T <sub>FM</sub> =3.3	[53]
EuOs <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	9.3187	9.74	-	[53]
GdFe <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	7.795	5.31	FMM, T <sub>FM</sub> =22	[54]
GdRu <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	8.0375	6.01	AFM?, T <sub>AF</sub> =21	[56]
TbRu <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	8.0338	6.03	AFM?, T <sub>AF</sub> =20, 10	[56]
YbFe <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	9.1580	8.09	HFM, Mixed Valence	[44]
YbOs <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	9.316	9.91		[57]
ThFe <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	7.7799	5.83		[58]
ThRu <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	8.0461	6.47		[58]
ThOs <sub>4</sub> As <sub>12</sub>	8.5183	10.24		[58]
UFe <sub>4</sub> P <sub>12</sub>	7.7709	5.94		[55]
CaFe <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	9.162	7.5		[55]
SrFe <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	9.7182	7.67		[22]
SrRu <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	9.2891	8.15		[55]
SrOs <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	9.322	9.52		[22]
BaFe <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	9.200	7.82		[21]
BaRu <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	9.315	8.29		[55]
BaOs <sub>4</sub> Sb <sub>12</sub>	9.3401	9.68		[21]

**Tableau (III-2) :** Données cristallographiques et propriétés d'état fondamental des skutterudites remplies. Cle d'Acronymes : S = superconductor, HGS = hybridization gap semiconductor, HFM = heavy fermion metal, M = metallic, NFL = non-Fermi-liquid, QCP = quantum critical point, QO = quadrupolar order, FIHF = field induced heavy fermion metal, FMM = ferromagnetic metal, AFM = antiferromagnetic metal, M-I = metal to insulating transition, AFM? = unusual magnetic phase transition, Td = displacive transition.

## Références :

- [1] B. C Sales, D. Mandrus, B. C. Chakoumakos, V. Keppens, Thomson, J. R. *Physical Review B- Condensed Matter and Materials Physics* (1997), 56, 15081.
- [2] B. C. Sales, D.Mandrus, R. K. Williams, *Science* (1996), 272,1325.
- [3] C. Uher, Chap skutterudites : Prospective novel thermoelectrics. In *Semiconductors and Semimetals : Recent trends in Thermoelectric Materials research I* ; Tritt, T., Ed. ; Academic press : New York, (2001) ; Vol, 69 : pp 139.
- [4] M. Delafosse « Nouveau cours de minéralogie : comprenant la description de toutes les espèces minérales avec leurs applications directes aux arts » par, Éditeur : Roret Paris (1858-1862).
- [5] A. Kjekshus and T. Rakke, Compounds with the skutterudites type crystal structure-III- Structural data for arsenides and antimonides, *Acta Chemica Scandinavia*, Vol.28 (1974), pp.99.
- [6] I. Z. Oftadel, Die Kristallstruktur von skutterudite und speiskobalt chloanthit. *Zeitschrift für Kristallographie*, Vol. 66 (1928), pp.517.
- [7] C. Uher, in *Semiconductors and Semimetals*, ed. T.M. Tritt, Vol 69, 2000.
- [8] M. Puyet, B. Lenour, A. Daucher, P. Weisbeker, S. J. Clarke, *Journal of Solid State Chemistry* (2004). 177.2138.
- [9] S. Rundqvist, N. O. Ersson , *Ark Kemi* (1968), 30,103.
- [10] C. Uher, Chap skutterudites-Based Thermoelectrics. In *Thermoelectrics Handbook : Macro to Nano* ; CRC Taylor & Francis ed : Ed : Rowe, D. M : New york, (2005) ; pp34.
- [11] L. D. Dudkin, N. K. Abrikosov, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii* (Journal of Inorganic Chemistry, URSS) (1956), 1,169.
- [12] C. M. Pleass, R. D. Heyding, *Canadian Journal of Chemistry* (1962), 40, 590.
- [13] G. Kliche, W. Bauhofer, *Materials Research Bulletin*(1987), 22, 551.
- [14] J. Ackerman, A. Wold, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (1977), 38,1013.
- [15] T. Caillat, A. Borshchevsky, J.P Fleurial, *Journal of applied physics* (1996), 80, 442.
- [16] J.P Mandrus, A. Migliori, T. W. Darling, M.F. Hundley, F.J. Peterson, J. D. Thompson, *Physical Review B* (1995), 52,4926.
- [17] J. S. Dyck, W.Chen, J.Yang, G. P. Meisner, C. Uher, *Physical Review B-Condensed Matter and Materials Physics* (2002), 65, 1152041.
- [18] H. Anno, K. Hatada, H. Shimizu, K. Matsubara, Y. Notahara, T. Sakakibara, H. Tashira, K. Motoya, *Journal of Applied Physics* (1998), 83,5271.

- [19] J. P. Fleurial, T. Caillat, A. Borshchevsky, *Proceeding of the 16th international Conference on Thermoelectrics*, p.1, 1997.
- [20] W. Jeitschko and D. Braun, *LaFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> with filled CoAs<sub>3</sub> type structure and isotopic lanthanoid transition metal polyphosphides*, *Act. Crys.B* 33,3401 (1977).
- [21] N.T. Stetson, S. M. Kauzlarich and hope, *The synthesis and structure of two filled skutterudite compound BaFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> and BaRu<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>*, *journal of solid state chemistry*, Vol.91 (1991), pp.140.
- [22] 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 (1994), pp.1028.
- [23] D. J. 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 (1980), pp. 33.
- [24] G. P. Meisner, M.S. Torikachvili, K. N. Yang et coll., *UFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> and CeFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub> : Nonmetallic isotopes of superconducting LaFe<sub>4</sub>P<sub>12</sub>*, *Journal Of Applied Physics*, Vol. 57, No.8 (1985), pp.3073.
- [25] 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 (2003), pp.037028.
- [26] B.C. Sales, B. C. Chakoumakos and D. Mandrus, *Thermoelectric properties of thallium filled skutterudites*, *Physical Review B*, Vol. 61 (200), pp.2475.
- [27] D. T. Morelli and G.P.Meisner, *Low temperature properties of the filled skutterudite CeFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>*, *Journal of Applied Physics*, Vol. 77 (1995). Pp.3777.
- [28] B. C. Sales, D. Mandrus, and R. K. Williams, *Filled Skutterudite Antimonides : A New Class of Thermoelectric Materials*, *Science* 272 (1996) 1325.
- [29] G. Mahan, B. Sales and J. Sharp, *Physics Today*, 42-45 (1997).
- [30] D.Braun and W.Jeitschko, *J. Solids State. Chem.* 32, 357 (1980 b).
- [31] M.S.Torikachvili, C.Rossel, M.W.McElfresh, M.B.Maple, R. P. Guertin and G. P. Meisner, *J. Magn. Magn. Matter.* 54-57, 365 (1986).
- [32] M. V. Kuric, R. P. Guertin, M. S. Torikachvili, M. B. Maple and S. Forner, *J. Appl. Phys.* 67, 4818 (1990).
- [33] M. E. Danebrock, C. B. H. Avers and W.Jeitschko, *J. Phys. Chem. Solids* 57,381(1996).
- [34] E. Bauer, S. Berger, A. Galatanu, C. Paul, M. D. Mea, H. Michor, G. Hilscher, A. Grytsiv, P. Rogl, D. Kaczorowski, L. Keller, T. Hermannsdrder and P.
- [35] G. P. Meisner, *Physica B+C* 108, 763 (1981).

- [36] I. Shirovani, T. Uchiyumi, K. Ohno, C. Sekine, Y. Nakazawa, K. Kadona, S. Todo and T. Yagi, *Phys. Rev. B* 56, 7866 (1997).
- [37] N. Takeda and M. Ishikawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* 69, 868 (2000).
- [38] G. P. Meisner, M. S. Torikachvili, K. N. Yang, M. B. Maple and R. P. Guertin *J. Appl. Phys.* 57, 3073(1985).
- [39] E. D. Bauer, A. Slebarski, E. J. Freeman, C. Sirvent and M. B. Maple, *J. Phys.: Condens. Matter* 13, 4495 (2001).
- [40] D. A. Gajewski, N. R. Dilley, E. D. Bauer, E. J. Freeman, R. Chau, M. B. Maple, D. Mandrus, B. C. Sales and A. H. Lacedra, *J. Phys.: Condens. Matter* 10, 6973 (1998).
- [41] Y. Aoki, T. Namiki, T. D. Matsuda, K. Abe, H. Sugawara and H. Sato, *Phys. Rev. B* 65, 064446 (2002).
- [42] N. Takeda and M. Ishikawa, *Physica B* 259-261, 92 (1999).
- [43] E. D. Bauer, A. Slebarski, P. R. Dickey, E. J. Freeman, C. Sirvent, V. S. Zapf, N. R. Dilley and M. B. Maple, *J. Phys.: Condens. Matter* 13, 5183(2001).
- [44] N. R. Dilley, E. J. Freeman, E. D. Bauer, M. B. Maple, *Phys. Rev. B* 58, 6287 (1998).
- [45] B. C. Sales Filled Skutterudites, *Handbook on the physics and chemistry of Rare Earth*, edited by par Gschneidner, Bünzli et Pecharsky, Elsevier Science.33 chap.211 (2003) 1.
- [46] T. J. Seebeck, *Abhandlung der Deutschen Akademie des Wissenschaften zu Berlin*, 265,1823.
- [47] *Thermal conductivity: theory, properties, and applications*, edited by Terry Tritt, Kluwer Academic (2004).
- [48] J.-S. Choi, H.-J Kim, H.-C Kim, D. -B. Hyun, T.-S. Oh, “Comparison of the thermoelectrics properties of ntype PbTe fabricated with different powder. Processing methods”, *Proceeding of the 16th International Conference on Thermoelectrics*, (Dresden, Germany, August 26-27), pp. 263-6 (1997).
- [49] K. S. Aleksandrov and B. V. Beznosikov, *Crystallography reports* Vol. 52 No. 1 pp. 28 – 36 (2007).
- [50] B. V. Beznosikov, Preprint No. 632 F, IF SO AN SSSR (Kirensky Institute of Physics, Siberian Branch of the Academy of Sciences of the Soviet Union, Krasnoyarsk, 1990).
- [51] B. V. Beznosikov, *Kristallografiya* 38, 189 (1993) [*Crystallogr. Rep.* 38, 234 (1993)].
- [52] *Modern Crystallography, Vol. 2: Structure of Crystals*, Ed. b B. K. Väinshtéi, V. M. Fridkin, and V. L. Indenbom (Nauka, Moscow, 1979) [in Russian].
- [53] D. J. Braun and W. Jeitschko, *J. Less Common Metals* 72, 147, (1980a).

- [54] W. Jeitschko, A. J. Foecker, D. Paschke, M. V. Dewalsky, C. B. H. Evers, B. Kunnen, A. Lang, G. Kotzyba, U. C. Rodewald and M. H. Moller, *Z. Anorg. Allg. Chemie Allg. Chimie* 626, 1112 (2000).
- [55] C. B. H. Evers, W. Jeitschko, L. Boonk, D. J. Braun, T. Ebel, and U. D. Scholz. *J. Alloys and Compounds* 224, 184 (1995).
- [56] C. Sekine, T. Uchiumi, I. Shirotni, K. Matsuhira, T. Sakakibara, T. Goto and T. Yagi, *Phys. Rev. B.* 62, 11581 (2000).
- [57] J.W. Kaiser and W. Jeitschko, *J. Alloys and Compounds* 291, 66 (1999).
- [58] D. J. Braun and W. Jeitschko, *J. Less Common Metals* 76, 33, (1980c).



# *Chapitre IV*

#### IV. 1- Détails de calculs :

Les calculs ont été effectués par la méthode FP-LMTO (Full Potential Linear Muffin-Tin Orbitals) [1.2] implémentée dans le code Lmtart [3]. La maille est divisée en deux régions, les sphères atomiques (dite sphères muffin tin), centrées autour des noyaux, et la région interstitielle située entre les sphères. Dans les sphères muffin-tin, la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique, alors que dans la région interstitielle elle est décrite par des ondes planes. D'un point de vue physique, ceci veut dire que tous les électrons (de cœur et de valence) sont considérés dans le calcul et qu'il n'est pas fait d'approximation sur le potentiel autour des noyaux. Il s'agit donc d'une méthode dite « tous électrons » et à « potentiel complet », c'est pour cette raison que cette approche est l'une des plus précises disponibles actuellement.

Le code permet de calculer la structure de bandes électroniques, la densité d'états, et l'énergie totale d'un cristal périodique en utilisant le réseau de bravais ainsi que le groupe de symétrie spatiale. L'algorithme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1-4] en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) [5] et l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le potentiel d'échange et de corrélation utilisé ici est celui de Perdew et Wang [6]. Un calcul self-consistent des solutions des équations de Kohn et Sham est réalisé. Les fonctions de base, les densités électroniques, et les potentiels sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est à dire les sphères muffin-tin et en ondes planes dans la région interstitielle.

#### IV.2-Etude des propriétés structurales des composés binaires KS, KSe et KTe :

La réalisation de nos calculs, nous ramènera tout d'abord à déterminer l'énergie du cutoff  $E_{\text{cut}}$  pour assurer la convergence de l'énergie totale  $E_T$  et les paramètres constitutifs ensuite on a effectuée l'optimisation structurale des matériaux étudiés dans les structures NaCl (B1), CsCl (B2), ZnS (B3), Wurtzite (B4) et NiAs (B8). Pour déterminer les paramètres d'équilibre tel que le pas du réseau ( $a_0$ ), le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$ , l'énergie totale a été calculée en fonction du volume, la courbe obtenue a été ajustée par l'équation de Murnaghan [7] donnée par:

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

Où  $E_0$ ,  $V_0$ ,  $B$  et  $B'$  sont respectivement : l'énergie totale, le volume à l'équilibre, le module de compressibilité et sa dérivée. Le module de compressibilité est donné par:

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

### IV.2.1-Sulfure de Potassium KS:

Le calcul de l'énergie totale a été fait d'une façon auto-cohérente, les valeurs de l'énergie de cutoff  $E_{\text{cut}}$ , le rayon de muffin-tin RMT de chaque atome ainsi le nombre des ondes planes dans les structure NaCl, CsCl, ZnS, Wurtzite, NiAs sont mentionnées dans le tableau (IV-1).

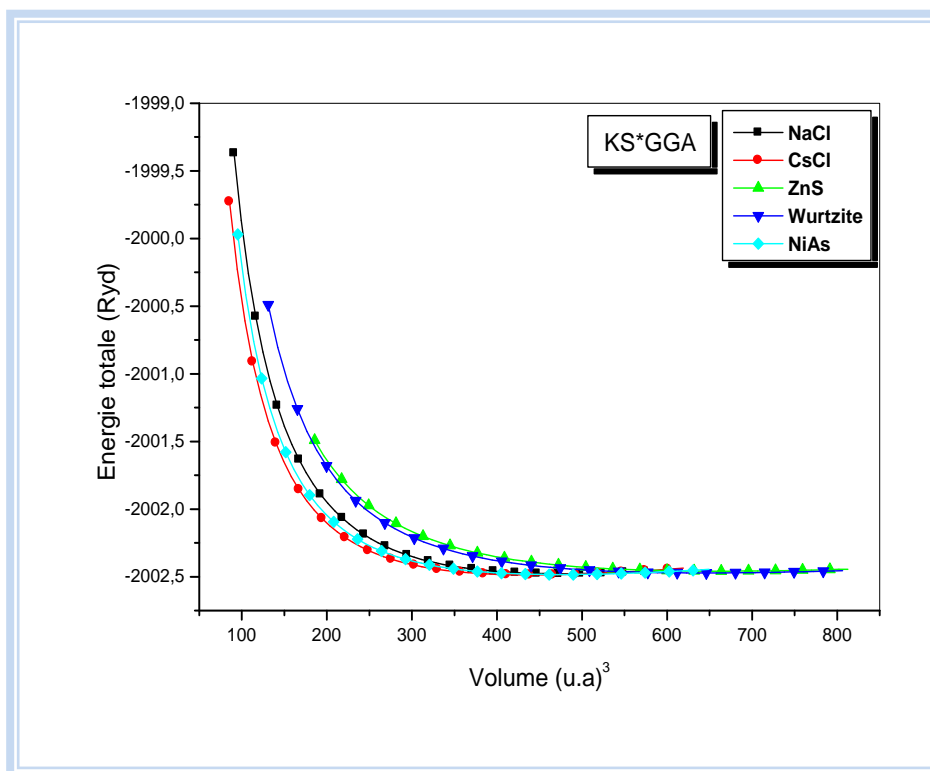
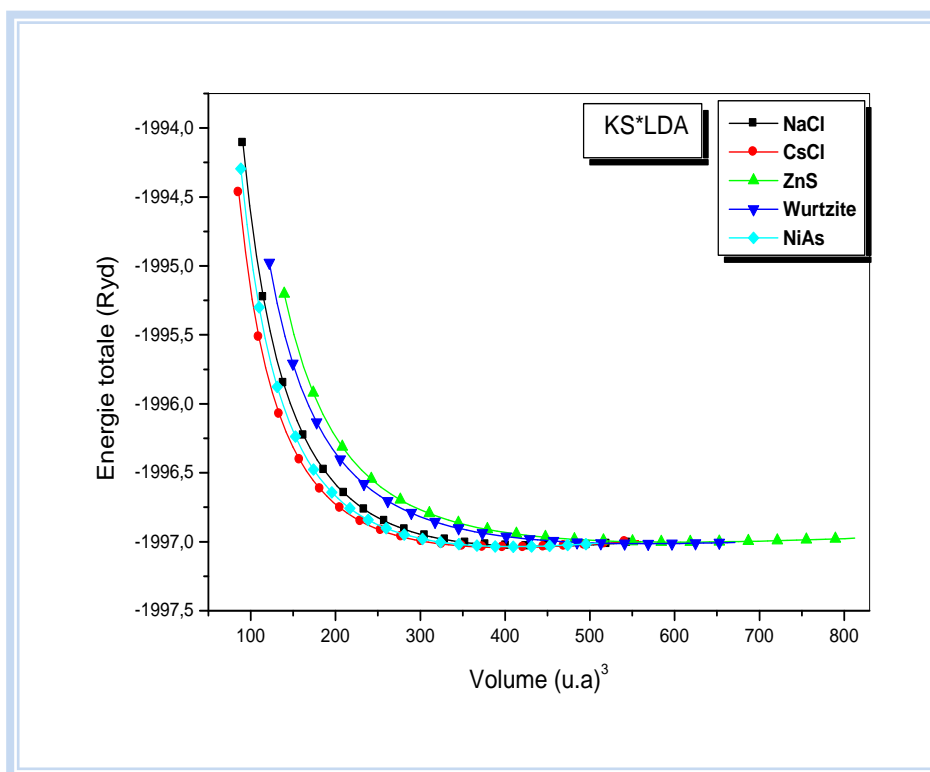
Structures	Ecut-off (Ryd)		PW		RMT (u.a)		
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	
NaCl	66.20430	86.95526	3942	6566	K	3.069	3.163
					S	2.949	3.039
CsCl	72.27508	98.21577	4168	7152	K	3.328	3.426
					S	3.072	3.162
ZnS	63.10626	105.6644	5064	12050	K	2.962	3.054
					S	2.847	2.934
Wurtzite	72.03492	122.9812	12846	30566	K	2.981	2.999
					S	2.864	2.881
NiAs	74.12254	103.1590	8838	16748	K	3.028	3.266
					S	2.909	3.105

**Tableau (IV-1) :** paramètres constitutifs du binaire KS utilisés dans nos calculs.

La figure (IV-1) illustre la variation de l'énergie totale en fonction du volume obtenue pour les différentes structures étudiées pour KS dans l'approximation LDA et GGA. Les courbes obtenues pour ce composé permettent de confirmer que la structure CsCl est la plus stable comparée aux différentes structures citées auparavant.

Nous reportons au tableau (IV-2) un récapitulatif des valeurs des paramètres des réseaux  $a_0$ , du module de compressibilité ainsi que sa dérivée par rapport à la pression, quantités extraites de l'équation d'état des systèmes étudiés. Dans ce même tableau une comparaison faite avec d'autres résultats théoriques provenant de travaux disponibles en bibliographie.

Les résultats obtenues concernant les paramètres des réseaux d'équilibre  $a_0$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$  pour les structures CsCl, ZnS, Wurtzite et NiAs constituent des simples prédictions, compte tenu de l'absence de résultats expérimentaux et théoriques.



**Figure (IV-1) :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé KS dans différentes structures en utilisant LDA et GGA.

KS	NaCl		CsCl		ZnS		Wurtzite		NiAs	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
<b>Nos calculs</b>										
$a_0(\text{Å})$	6.370	6.565	3.911	4.026	7.103	7.319	4.955	5.10	4.159	4.260
$c/a$							1.60	1.72	1.95	2.1
$u$							0.383	0.385		
$B$ (GPa)	38.184	31.82	36.112	31.228	17.02	16.28	19.536	15.39	39.66	25.57
$B'$	2.69	2.66	2.74	2.69	2.91	2.61	2.80	2.77	2.72	2.79
<b>Autres calculs</b>										
$a_0(\text{Å})$		6.48[8]								
		6.54[9]								

**Tableau (IV-2) :** Les propriétés structurales de KS étudiées dans différentes structures.

Une exception concerne la structure NaCl pour la valeur du paramètre de réseau à été déterminée théoriquement. Néanmoins, de manière globale nos résultats sont du même ordre de grandeurs comparées à ceux déjà établis par Gao et al [8] et Moradi et al [9] qui ont utilisés les techniques du pseudo potentiel avec l'approximation GGA.

#### IV.2.2- Sélénure de Potassium KSe :

Les valeurs de l'énergie de cutoff et le nombre d'onde PW ainsi que les rayons muffin-tin du binaire KSe étudiées dans les phases NaCl, CsCl, ZnS, Wurtzite, NiAs sont données dans le tableau (IV-3).

Structures	Ecut-off (Ryd)		PW			RMT (u.a)	
	LDA	GGA	LDA	GGA		LDA	GGA
NaCl	58.59167	77.43179	3942	6566	K	3.198	3.352
					Se	3.198	3.220
CsCl	66.41095	88.59153	4168	7152	K	3.405	3.530
					Se	3.271	3.399
ZnS	58.06384	97.59153	5064	12050	K	3.029	3.109
					Se	3.029	3.109
Wurtzite	79.12960	112.4275	15404	29496	K	2.876	3.066
					Se	2.993	3.066
NiAs	66.15458	87.85947	8840	15636	K	3.140	3.383
					Se	3.140	3.250

**Tableau (IV-3) :** paramètres constitutifs du binaire KSe utilisés dans nos calculs.

La même interprétation que celle établie précédemment pour le composé KSe, peut être appliquée à la figure (IV-2) qui schématise la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour KSe dans l'approximation LDA et GGA. La figure confirme la stabilité de KSe dans la

structure CsCl. Les différentes grandeurs déduites de l'équation d'état du système étudié sont résumées au tableau (IV-4).

KSe	NaCl		CsCl		ZnS		Wurtzite		NiAs	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
<b>Nos calculs</b>										
$a_0(\text{Å})$	6.771	6.957	4.08	4.239	7.405	7.600	5.233	5.334	4.503	4.616
$c/a$							1.55	1.66	1.84	1.98
$u$							0.383	0.384		
$B$ (GPa)	19.684	18.50	24.716	18.204	12.28	12.93	14.65	11.40	23.09	18.35
$B'$	3.01	2.88	3.15	3.03			2.88	2.86	2.94	2.92

**Tableau (IV-4) :** Les propriétés structurales de KSe étudiées dans différentes structures.

A notre connaissance aucune valeur expérimentale ou théorique n'est apparue dans la littérature pour la comparer avec nos résultats théoriques, donc nos résultats obtenus du paramètre de réseau  $a_0$ , le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée  $B'$  pour les structures CsCl, ZnS, Wurtzite et NiAs peuvent être considérés comme une prédiction.

#### IV.2.3- Tellure de Potassium KTe :

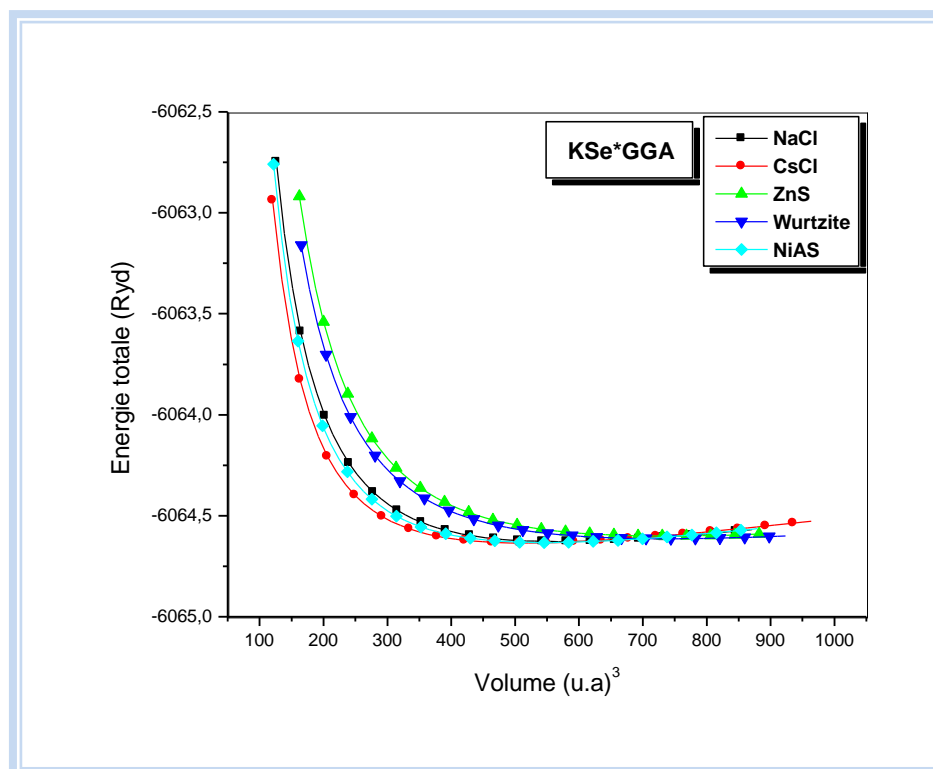
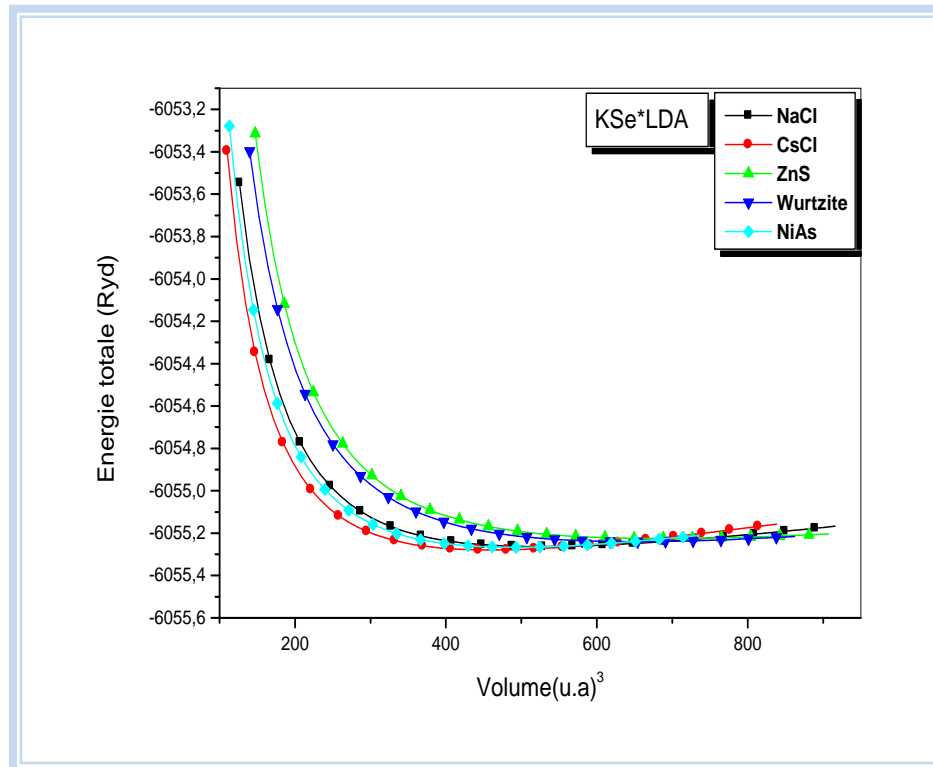
Les valeurs de l'énergie de cutoff  $E_{\text{Cut}}$ , le nombre des ondes planes PW et le rayon de muffin-tin RMT de chaque atome ainsi le nombre des ondes planes dans les structures NaCl, CsCl, ZnS, Wurtzite, NiAs sont illustrées dans le tableau (IV-5).

Structures	Ecut-off (Ryd)		PW		RMT (u.a)		
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	
NaCl	51.39170	67.52221	3942	6566	<b>K</b>	3.347	3.449
					<b>Te</b>	3.483	3.590
CsCl	57.10263	78.61332	4168	7152	<b>K</b>	3.600	3.682
					<b>Te</b>	3.600	3.682
ZnS	51.58826	85.88824	5064	12050	<b>K</b>	3.085	3.254
					<b>Te</b>	3.342	3.387
Wurtzite	59.18798	96.54601	12366	30072	<b>K</b>	3.078	3.177
					<b>Te</b>	3.335	3.441
NiAs	57.90602	77.30717	8670	15930	<b>K</b>	3.195	3.480
					<b>Te</b>	3.461	3.622

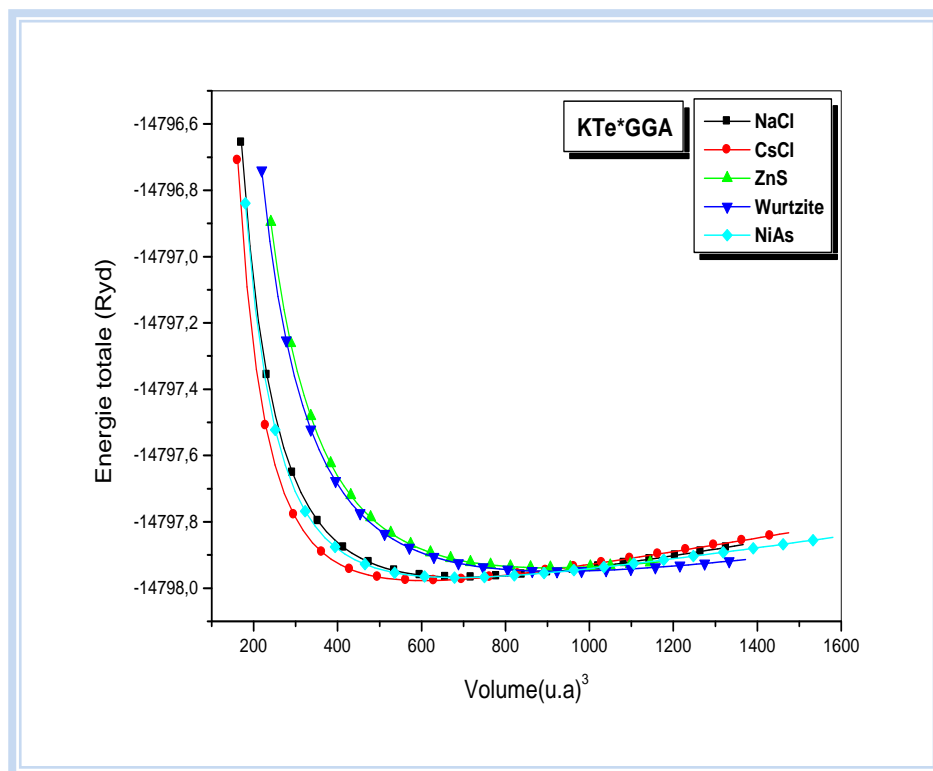
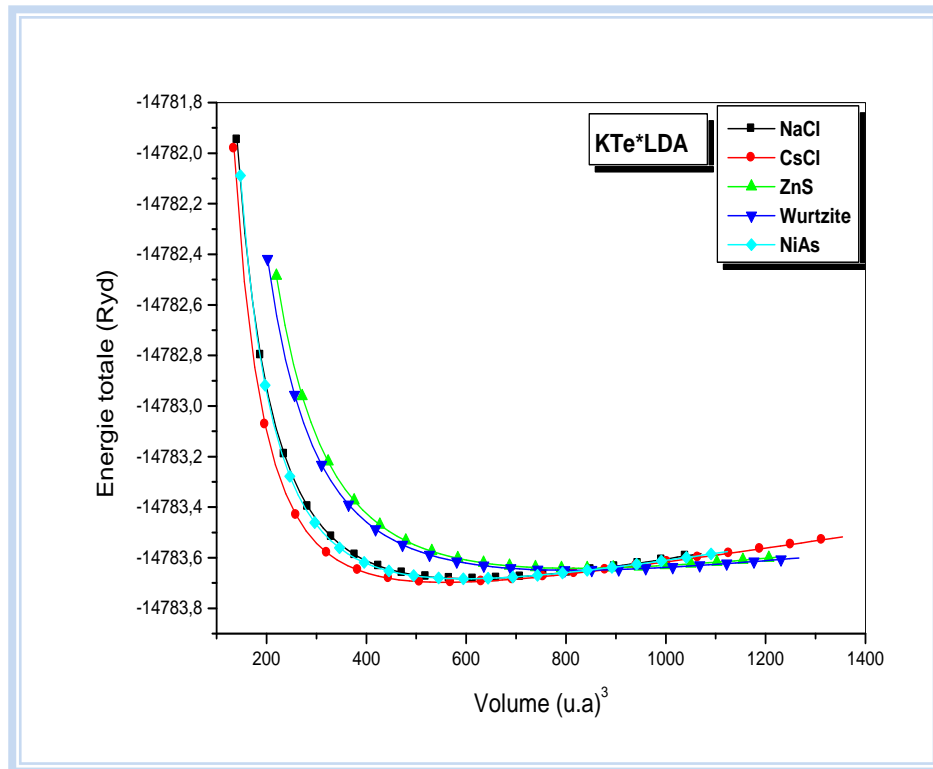
**Tableau (IV-5) :** paramètres constitutifs du binaire KTe utilisés dans nos calculs.

Le composé KTe cristallise dans la structure CsCl comme l'atteste la figure (IV-3), reproduisant la variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les approximations LDA et GGA. Le

tableau (IV-6) regroupe les résultats des propriétés structurales obtenus par l'ajustement des courbes d'énergie totale par l'équation de Murnaghan.



**Figure (IV-2) :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé KSe dans différentes structures en utilisant LDA et GGA.



**Figure (IV-3) :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé KTe dans différentes structures en utilisant LDA et GGA.



KTe	NaCl		CsCl		ZnS		Wurtzite		NiAs	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
Nos calculs										
$a_0(\text{\AA})$	7.23	7.45	4.40	4.50	7.856	8.118	5.624	5.756	4.813	4.921
$c/a$							1.56	1.69	1.8	2.00
$u$							0.387	0.386		
$B$ (GPa)	14.25	13.024	14.98	11.40	10.80	9.47	9.92	7.99	17.16	9.32
$B'$	2.92	3.10	3.29	3.47	3.02	2.90	2.99	3.55	3.07	3.31

**Tableau (IV-6) :** Les propriétés structurales de KTe étudiées dans différentes structures.

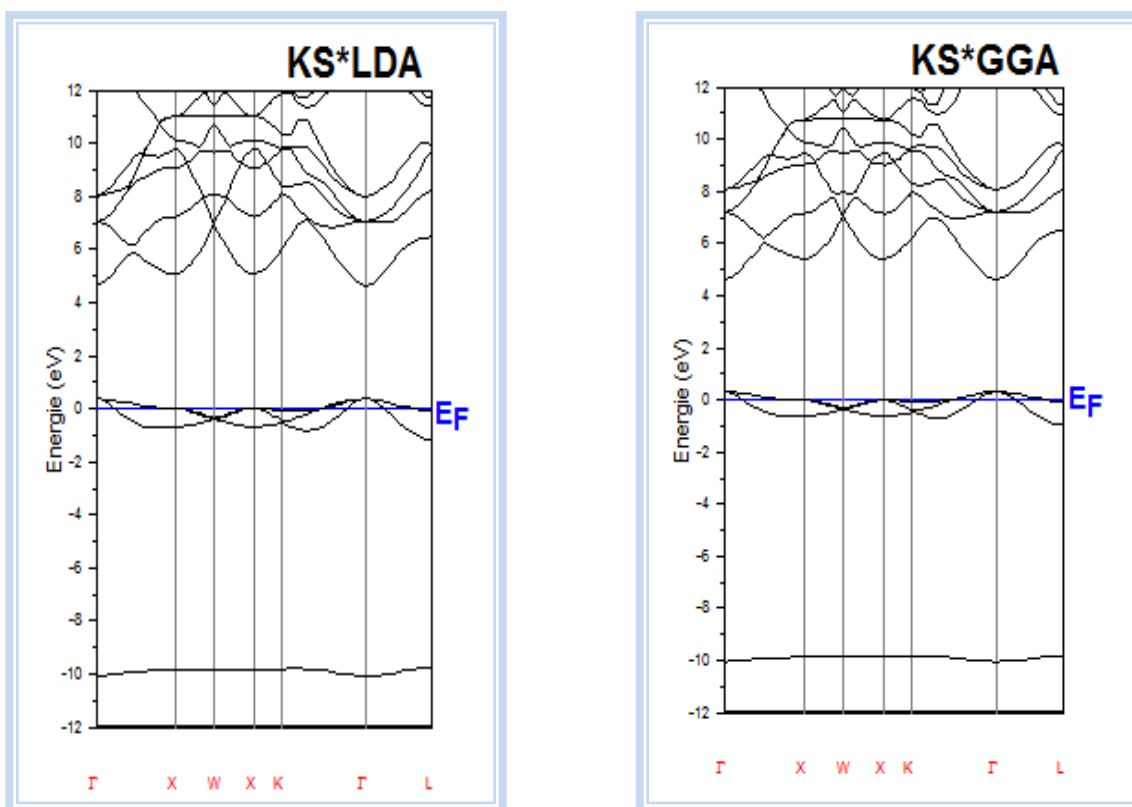
### IV.3- Propriétés électroniques des composés binaires KS, KSe et KTe :

La théorie de bandes d'énergie des matériaux est une approche qui permet l'étude des propriétés électroniques des structures périodiques ce qui permet la classification de tous les cristaux en métaux, semi-conducteurs et isolants suivant le degré de remplissage de bande d'énergie dans leur état fondamental. Les structures de bandes des composés étudiés dans ce travail ont été calculées avec les paramètres de maille théoriques. Les figures (IV-4), (IV-5) et (IV-6) représentent les structures de bandes électroniques des binaires KS, KSe et KTe selon les directions de haute symétrie de la zone de Brillouin associée dans la structure NaCl et dans la structure CsCl pour les figures (IV-7), (IV-8) et (IV-9). Une première comparaison entre les structures de bandes révèle une topologie similaire pour l'ensemble des trois binaires étudiés, dans la structure NaCl, l'énergie maximale de la bande de valence se situe au point  $\Gamma$  et l'énergie minimale de la bande de conduction au point  $\Gamma$  ces composés possèdent un gap direct  $\Gamma$ - $\Gamma$ , dans la structure CsCl les figures illustrent que les matériaux étudiés ont un gap indirect M- $\Gamma$ .

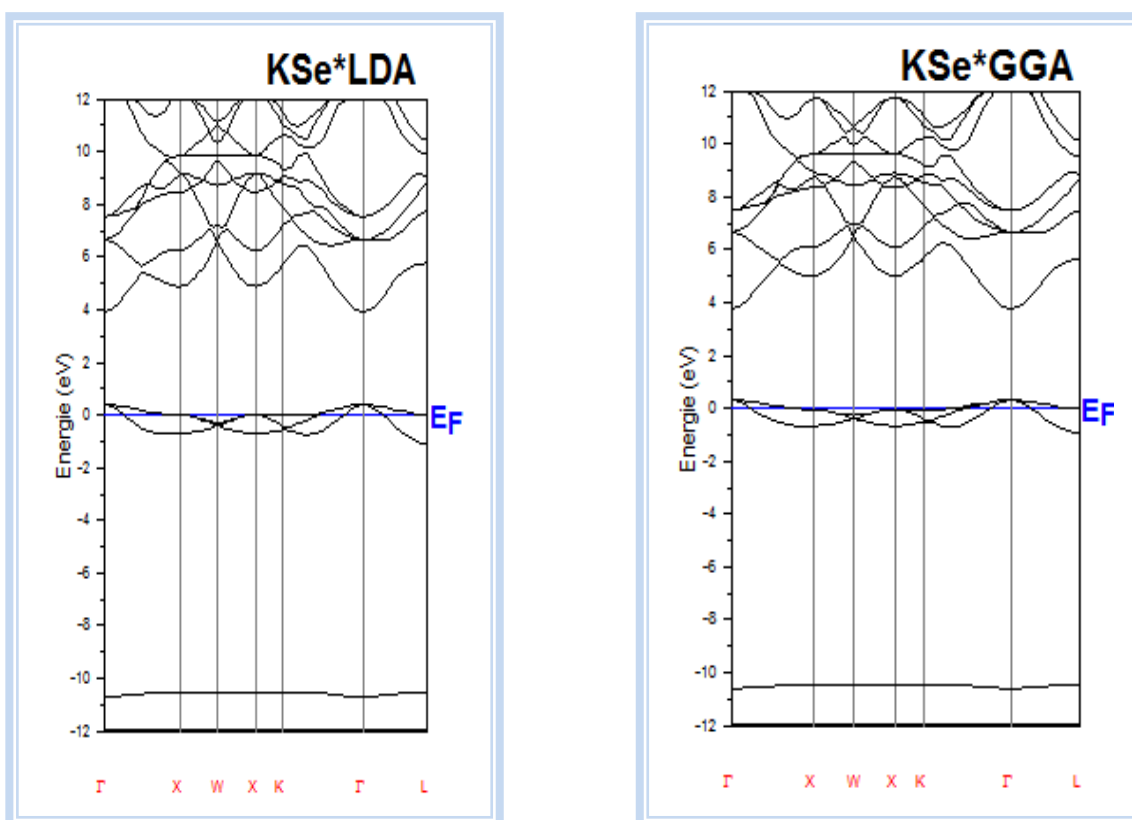
Les valeurs des deux principales énergies de transition inter-bandes selon les directions de haute symétrie sont reportées dans le tableau (IV-7).

	NaCl				CsCl			
	$\Gamma$ - $\Gamma$ (ev)		$\Gamma$ -X (ev)		M- $\Gamma$ (ev)		M-M (ev)	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
<b>KS</b>	4.277	4.330	4.721	5.109	4.094	4.056	4.404	4.658
<b>KSe</b>	3.492	4.458	4.490	4.697	3.216	2.900	3.748	3.938
<b>KTe</b>	3.117	3.131	4.059	3.758	2.676	2.673	2.773	2.936

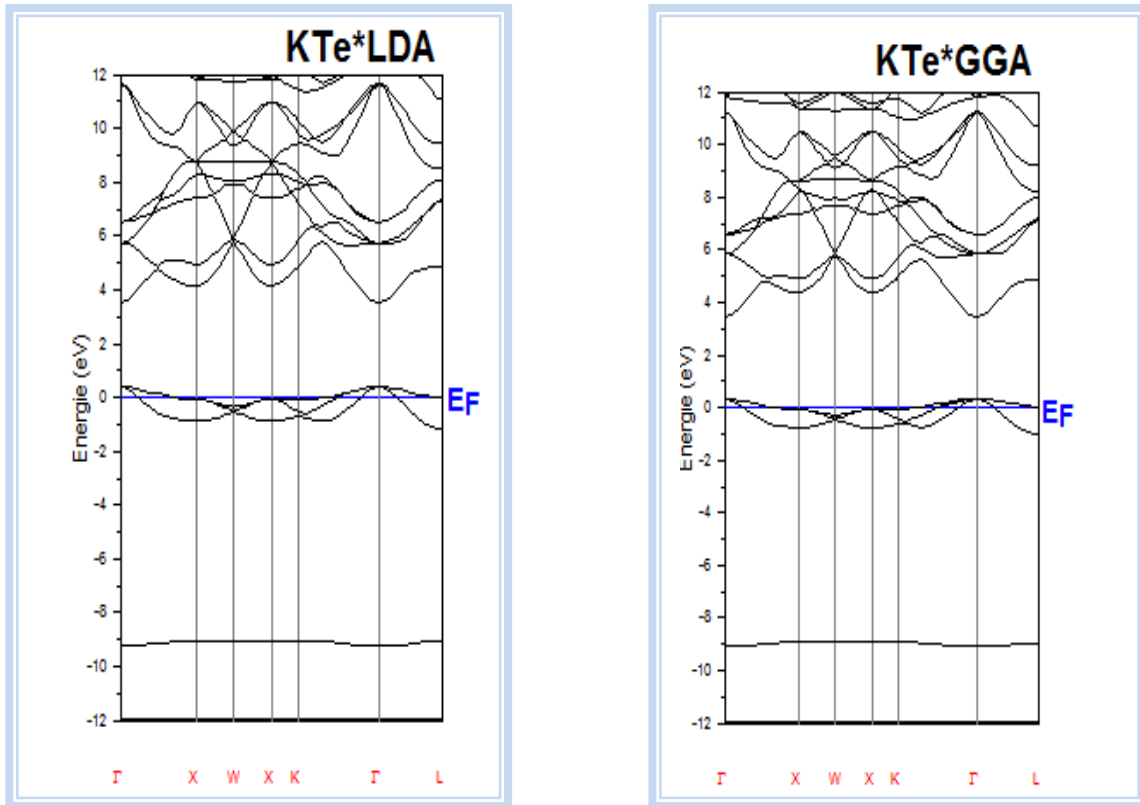
**Tableau (IV-7) :** Energies des transitions des composés KS, KSe et KTe dans les structures NaCl et CsCl en utilisant les approximations LDA et GGA.



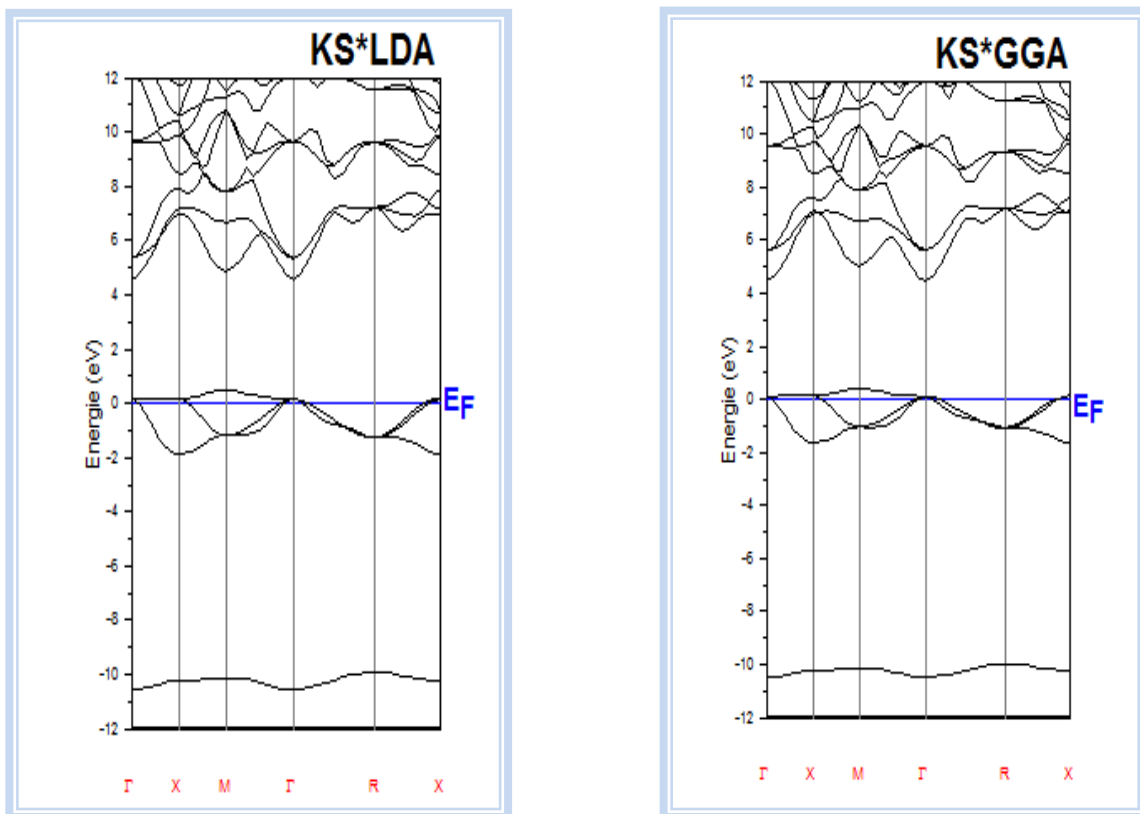
**Figure (IV-4) :** Structures de bandes de KS (en eV) dans la structure NaCl en utilisant LDA et GGA.



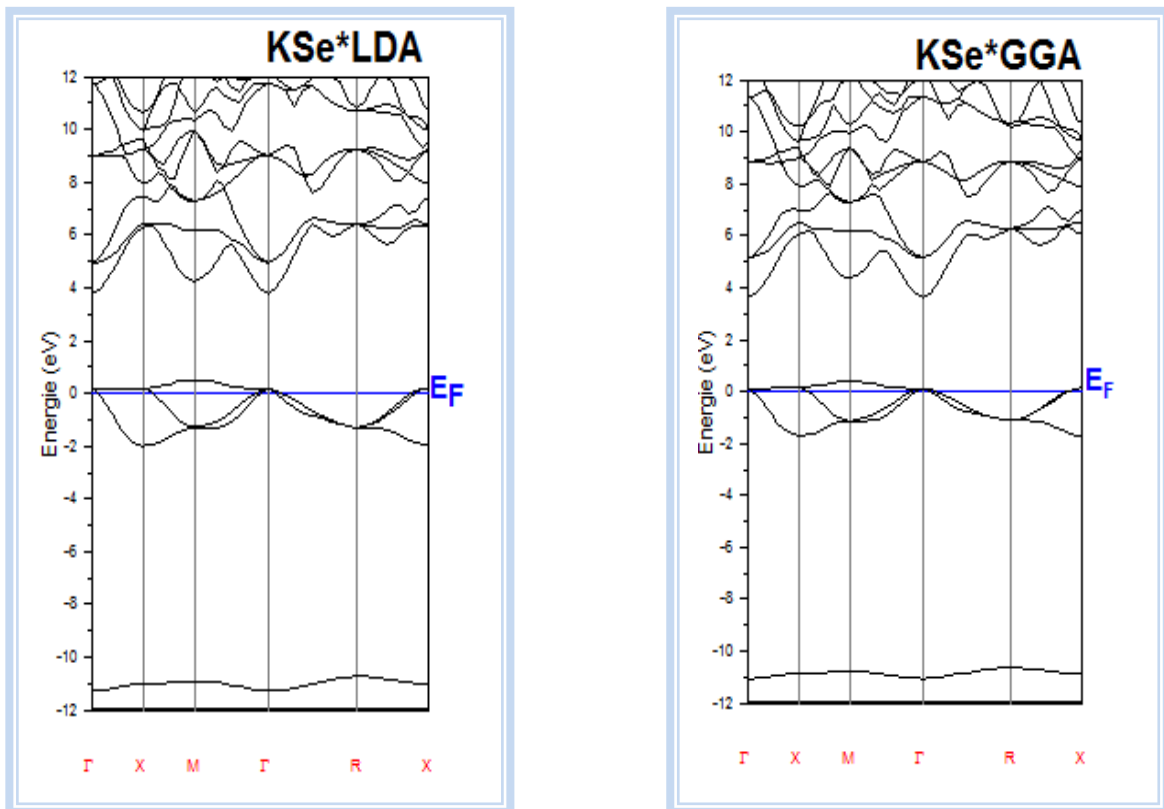
**Figure (IV-5) :** Structures de bandes de KSe (en eV) dans la structure NaCl en utilisant LDA et GGA.



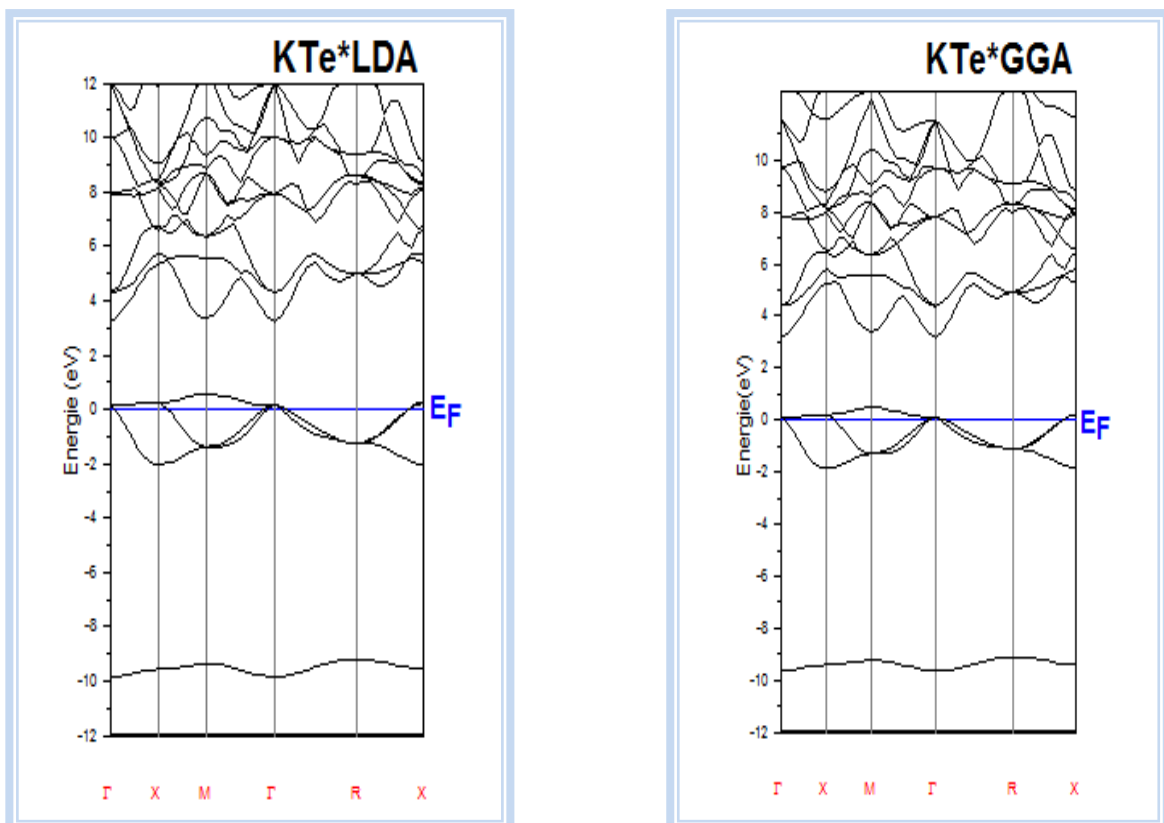
**Figure (IV-6) :** Structures de bandes de KTe (en eV) dans la structure NaCl en utilisant LDA et GGA.



**Figure (IV-7) :** Structures de bandes de KS (en eV) dans la structure CsCl en utilisant LDA et GGA.



**Figure (IV-8) :** Structures de bandes de KSe (en eV) dans la structure CsCl en utilisant LDA et GGA.



**Figure (IV-9) :** Structures de bandes de KTe (en eV) dans la structure CsCl en utilisant LDA et GGA.

IV.4- Etude des alliages ternaires  $\text{KS}_x\text{Se}_{1-x}$ ,  $\text{KS}_x\text{Te}_{1-x}$  et  $\text{KSe}_x\text{Te}_{1-x}$  :

La structure électronique des solides cristallins est basée sur l'hypothèse de la périodicité du cristal par translation du réseau primitif. Que devient la structure de bande si le cristal n'est plus périodique? Soit qu'il contient des impuretés occupant au hasard les sites du réseau ou qu'il soit un alliage dont on peut faire varier la concentration relative de ses constituants, il peut être binaire, ternaire, quaternaire suivant qu'il renferme deux, trois ou quatre éléments, la symétrie de translation n'est plus parfaite et le désordre est primordial [10].

## IV.4.1- Méthode de calcul :

Les alliages ternaires des composés de la forme  $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C}$  (où  $x$  représente la concentration du composé AC et  $(1-x)$  celle du composé BC), ont attiré une attention considérable dans la fabrication des dispositifs électroniques et pour différentes applications optoélectroniques grâce à l'ajustement de plusieurs de leurs paramètres physiques en fonction de la fraction molaire  $x$  [11]. Plusieurs approches théoriques ont été envisagées pour l'étude des propriétés physiques de ces alliages, comme celle développée par Zunger et al [12-15] dans le but de déterminer l'origine physique du paramètre de désordre dans le calcul des gaps énergétiques.

Dans le cas général,



Où, à l'équilibre,  $a_{\text{AC}}$  et  $a_{\text{AB}}$  sont les paramètres des réseaux des matériaux parents AC et BC,  $a_{\text{eq}}$  le paramètre du réseau de l'alliage. Le réseau du composé AC est ensuite dilaté et celui de AB comprimé le pas du réseau  $a$  de l'alliage devient en fonction de  $x$ .

$$a(x) = \text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{C} = x(a_{\text{AC}}) + (1-x)a_{\text{BC}} \quad (\text{IV-4})$$

Les différentes contributions du Paramètre de désordre  $b$  du gap sont attribuées à plusieurs facteurs  $b_{\text{VD}}$ ,  $b_{\text{CE}}$ ,  $b_{\text{SR}}$  :

$$b = b_{\text{VD}} + b_{\text{CE}} + b_{\text{SR}} \quad (\text{IV-5})$$

Premièrement, à une déformation volumique  $b_{\text{VD}}$ , qui représente le changement de la valeur du gap des matériaux parents :

$$b_{\text{VD}} = \frac{E_{\text{AC}}(a_{\text{AC}}) - E_{\text{AC}}(a)}{1-x} + \frac{E_{\text{BC}}(a_{\text{BC}}) - E_{\text{BC}}(a)}{x} \quad (\text{IV-6})$$

Le deuxième terme inclut les effets du transfert de charge par rapport aux liaisons atomiques des composés parents ; la contribution de cet effet au paramètre de désordre est :

$$b_{CE} = \frac{E_{AC}(a)}{1-x} + \frac{E_{BC}(a)}{x} + \frac{E_{ABC}(a)}{x(1-x)} \quad (\text{IV-7})$$

Finalement, à la relaxation structurale ( $b_{SR}$ ) représente le changement de la valeur du gap provoqué par la relaxation géométrique du système. Ce terme tient compte de l'interaction inter-bandes due à la relaxation atomique, tel que :

$$b_{SR} = \frac{E_{ABC}(a) - E_{ABC}(aeq)}{x(1-x)} \quad (\text{IV-8})$$

#### IV.4.2- Propriétés structurales des alliages $\text{KS}_x\text{Se}_{1-x}$ , $\text{KS}_x\text{Te}_{1-x}$ et $\text{KSe}_x\text{Te}_{1-x}$ :

Afin de réaliser notre étude, nous avons utilisé la méthode FP-LMTO. Ces calculs ont été effectués dans les approximations LDA et GGA, avec la théorie de la fonctionnelle de la DFT.

Ces alliages ont été modélisés pour des compositions choisies par des super cellules cubiques répétées de huit atomes. En raison du nombre d'atomes dans la cellule, nous avons adopté les concentrations  $x = 0.25, 0.5$  et  $0.75$ . Ces alliages ont été étudiés dans la structure NaCl, Les calculs ont été effectués avec les mêmes paramètres utilisés dans l'étude des composés binaires. Dans la structure NaCl, la maille conventionnelle est cubique et contient huit atomes occupant les positions suivantes:  $(0,0,0)$ ;  $(0,1/2,1/2)$  ;  $(1/2,0,1/2)$ ;  $(1/2,1/2,0)$ ;  $(1/2,0,0)$ ;  $(0,1/2,0)$ ;  $(0,0,1/2)$ ;  $(1/2,1/2,1/2)$ , l'unité de longueur étant le paramètre de maille  $a$ .

Dans Les tableaux ((IV-8), (IV-9), (IV-10)) on résume les paramètres de ce calcul des alliages  $\text{KS}_x\text{Se}_{1-x}$ ,  $\text{KS}_x\text{Te}_{1-x}$  et  $\text{KSe}_x\text{Te}_{1-x}$ , L'énergie cinétique nécessaire pour assurer la convergence (l'énergie de cutoff  $E_{\text{cut}}$ ), le nombre d'ondes planes utilisées (PW), et le rayon de la sphère muffin-tin (RMT).

Les figures ((IV-10) à (IV-12)) représentent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les alliages  $\text{KS}_x\text{Se}_{1-x}$ ,  $\text{KS}_x\text{Te}_{1-x}$  et  $\text{KSe}_x\text{Te}_{1-x}$  pour  $x=0.25, 0.5$  et  $0.75$  par les approximations LDA et GGA. Les courbes sont ajustées à l'aide de Murnaghan [7] pour déterminer les paramètres structuraux tels que: le paramètre de maille ( $a_0$ ), le module de compressibilité  $B$  et sa dérivée première  $B'$ , Les résultats sont mentionnées dans les tableaux ((IV-11), (IV-12) et (IV-13)).

	$\text{KS}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$		$\text{KS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$		$\text{KS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
<b>Ecut-off (Ryd)</b>	74.33358	115.1719	76.72487	117.1719	78.17211	121.1035
<b>PW</b>	20478	44472	20478	44472	20478	44472
<b>RMT (u.a)</b>						
<b>K</b>	3.104	3.292	3.078	3.246	3.057	3.217
<b>S</b>	3.066	3.124	3.018	3.121	2.959	3.014
<b>Se</b>	3.076	3.134	3.018	3.121	2.990	3.078

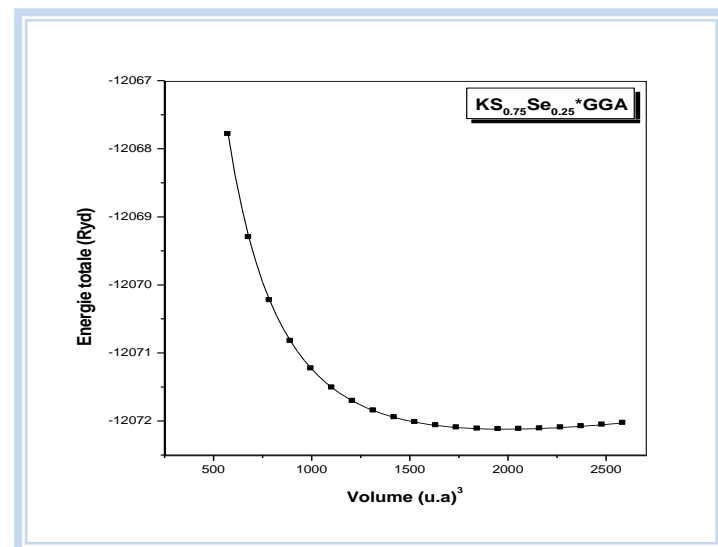
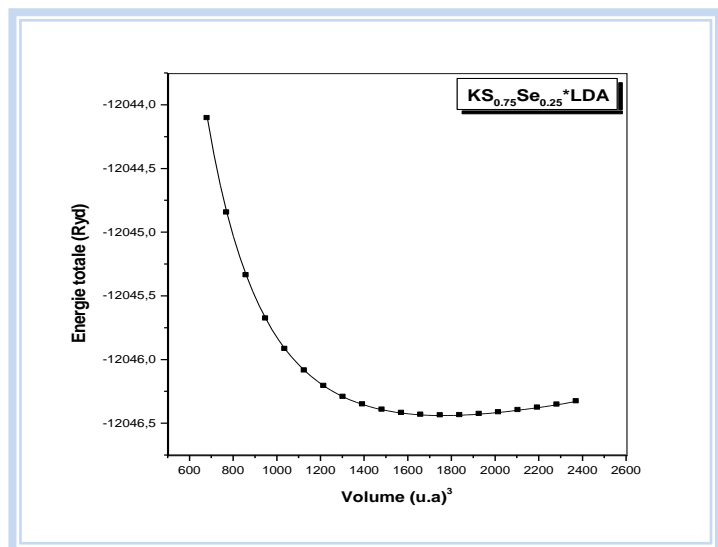
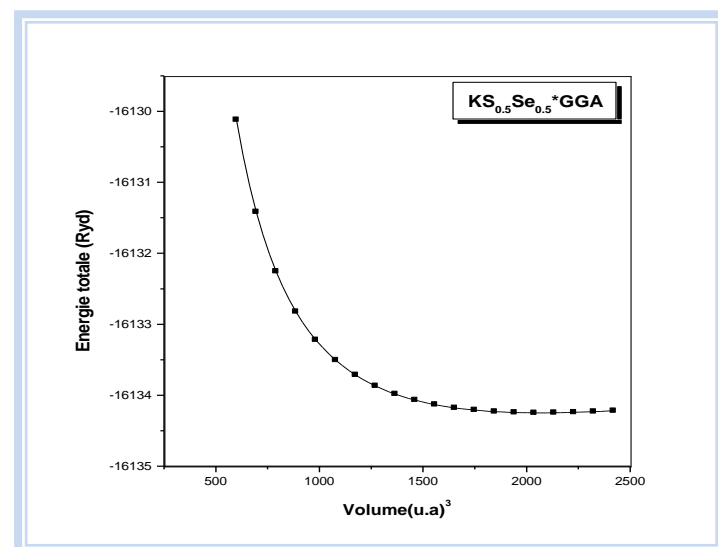
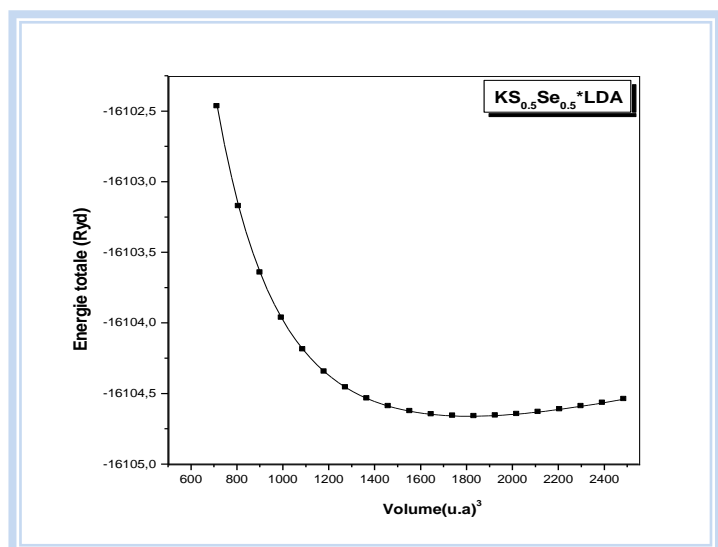
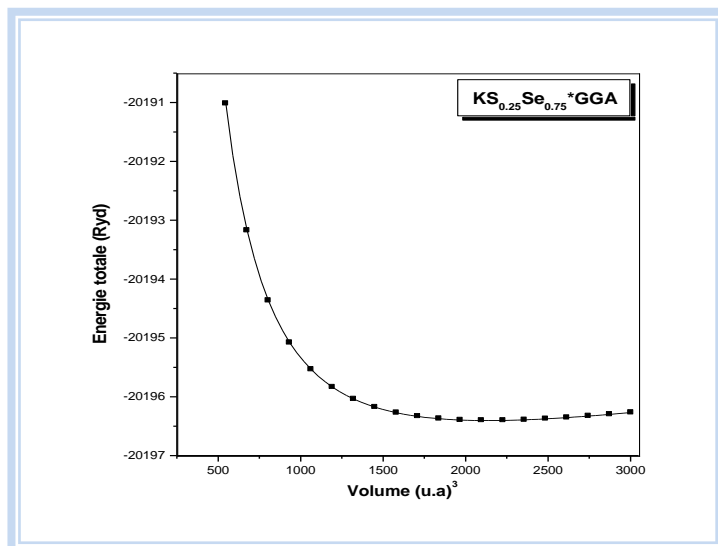
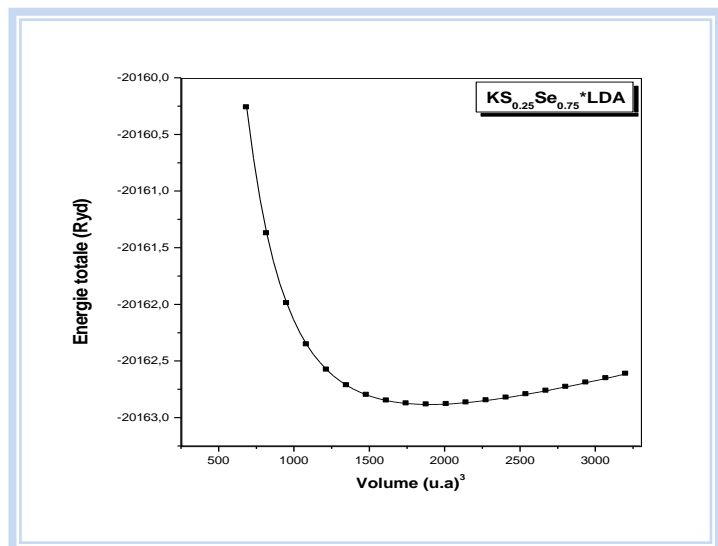
**Tableau (IV-8) :** Paramètres constitutifs de l'alliage  $\text{KS}_x\text{Se}_{1-x}$  utilisées dans nos calculs

	$\text{KS}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$		$\text{KS}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$		$\text{KS}_{0.75}\text{Te}_{0.25}$	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
<b>Ecut-off (Ryd)</b>	70.55967	106.9857	75.31079	114.1310	78.39257	120.7034
<b>PW</b>	20478	44472	20478	44472	20478	44472
<b>RMT (u.a)</b>						
<b>K</b>	3.083	3.240	3.038	3.234	2.987	3.176
<b>S</b>	3.179	3.341	3.157	3.234	2.955	3.019
<b>Se</b>	3.221	3.385	3.157	3.234	3.074	3.145

**Tableau (IV-9) :** Paramètres constitutifs de l'alliage  $\text{KS}_x\text{Te}_{1-x}$  utilisées dans nos calculs

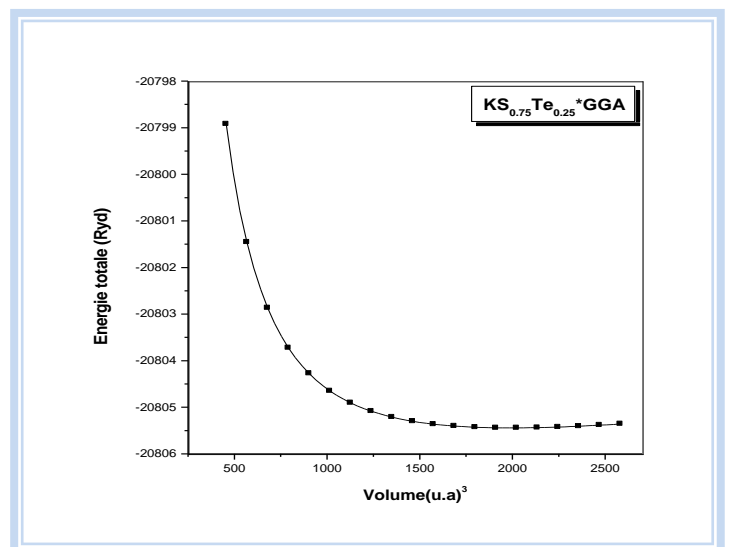
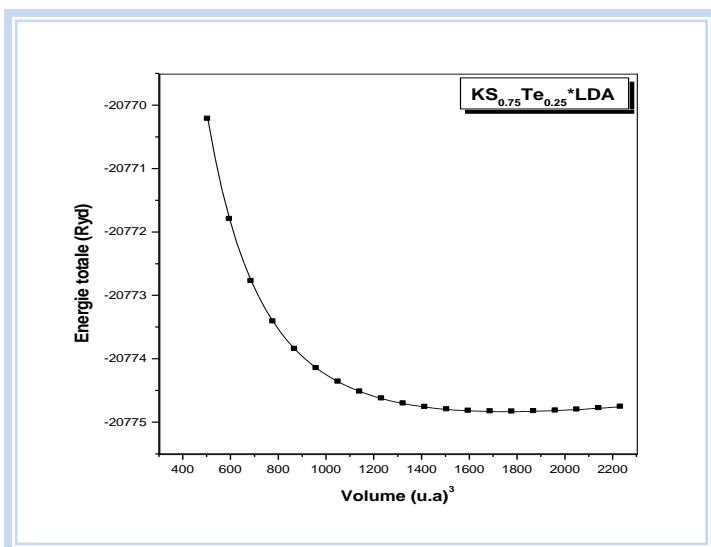
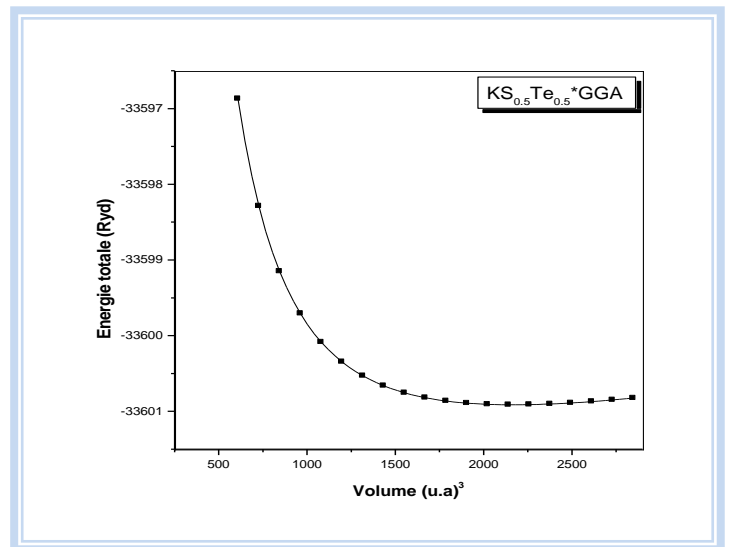
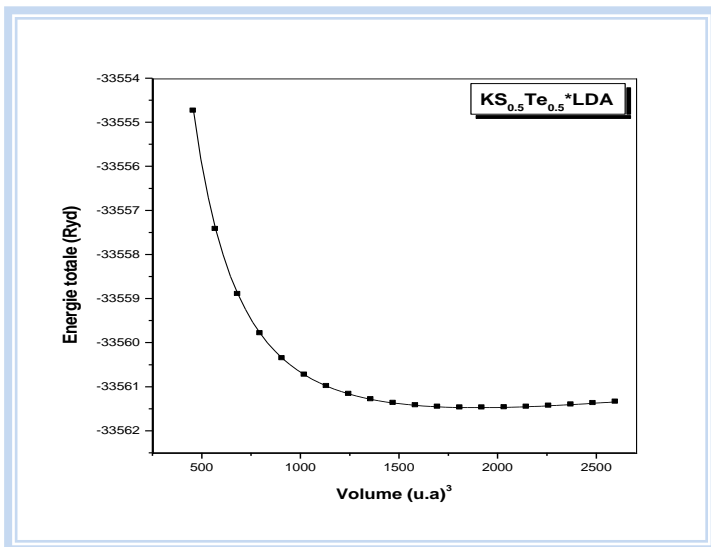
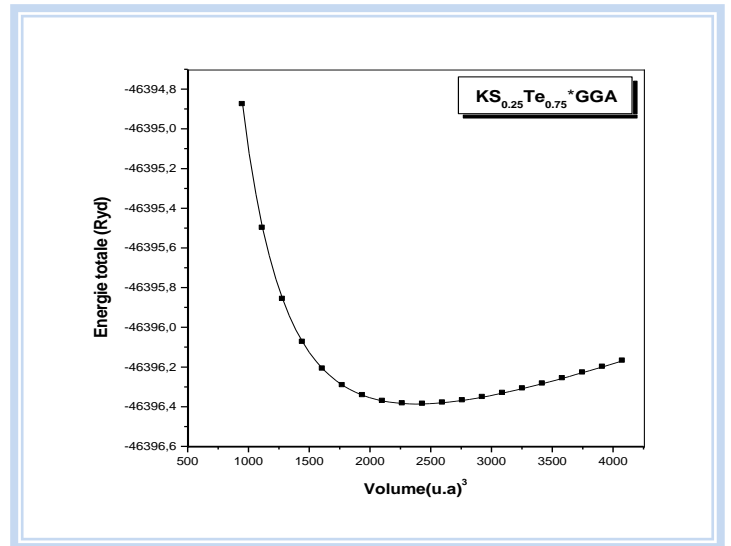
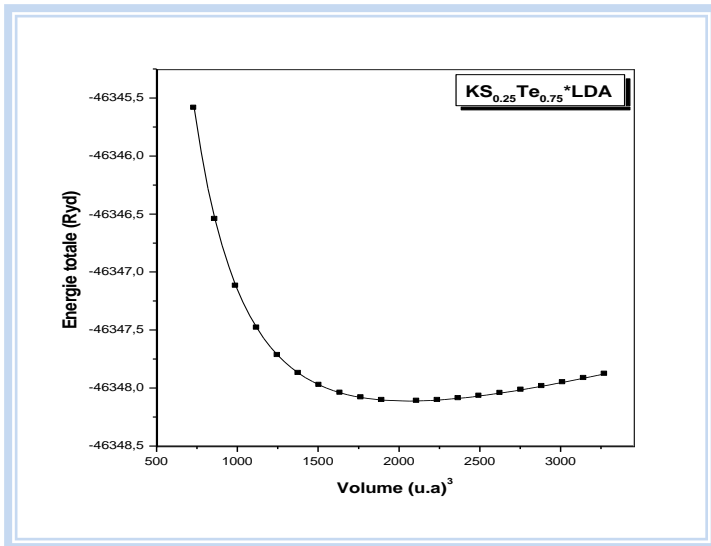
	$\text{KSe}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$		$\text{KSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$		$\text{KSe}_{0.75}\text{Te}_{0.25}$	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
<b>Ecut-off (Ryd)</b>	66.46845	102.5585	68.54947	106.9850	70.68636	109.5096
<b>PW</b>	20478	44472	20478	44472	20478	44472
<b>RMT (u.a)</b>						
<b>K</b>	3.165	3.361	3.193	3.308	3.164	3.294
<b>S</b>	3.303	3.412	3.256	3.373	3.212	2.236
<b>Se</b>	3.336	3.435	3.176	3.373	3.275	3.334

**Tableau (IV-10) :** Paramètres constitutifs de l'alliage  $\text{KSe}_x\text{Te}_{1-x}$  utilisées dans nos calculs

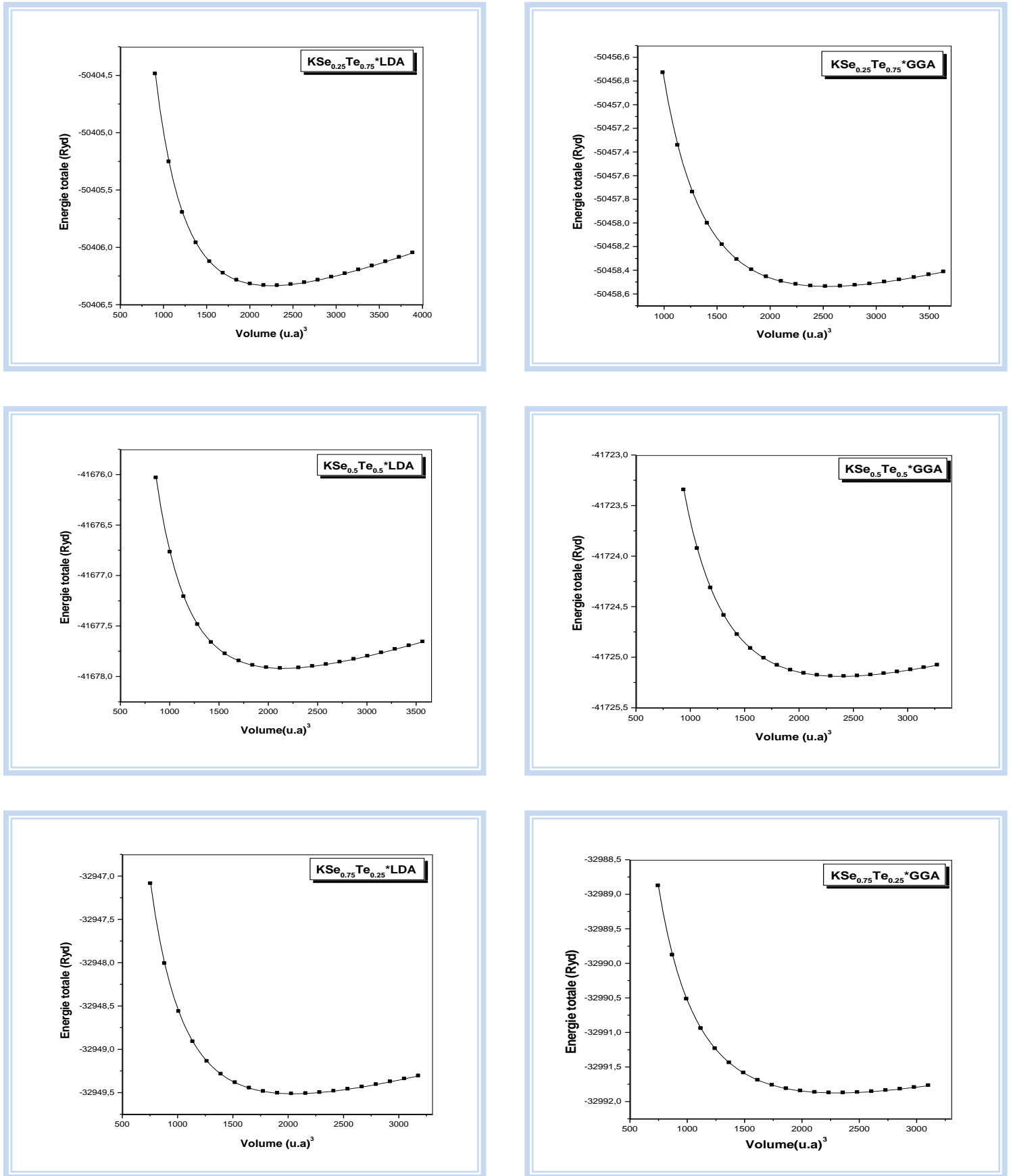


**Figure (IV-10) :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume du  $\text{KS}_x\text{Se}_{1-x}$  (pour  $x = 0.25$ , 0.5 et 0.75) (NaCl) en utilisant la LDA et GGA.





**Figure (IV-11)** : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du  $\text{KS}_x\text{Te}_{1-x}$  (pour  $x = 0.25$ ,  $0.5$  et  $0.75$ ) (NaCl) en utilisant la GGA et LDA.



**Figure (IV-12) :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume du  $\text{KSe}_x\text{Te}_{1-x}$  pour ( $x = 0.25, 0.5$  et  $0.75$ ) (NaCl) en utilisant la GGA et LDA.

	$a_{\text{eq}}(\text{\AA})$		B (GPa)		$B'$	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
$\text{KS}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$	6.556	6.816	20.5	20.056	3.41	2.96
$\text{KS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$	6.453	6.740	20.796	20.204	3.30	3.03
$\text{KS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$	6.393	6.647	25.384	22.424	3.26	3.00

**Tableau (IV-11)** : Les propriétés structurales de l'alliage  $\text{KS}_x\text{Se}_{1-x}$ .

	$a_{\text{eq}}(\text{\AA})$		B (GPa)		$B'$	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
$\text{KS}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$	6.729	7.072	17.908	13.542	3.17	3.43
$\text{KS}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$	6.557	6.847	23.088	19.684	2.90	2.90
$\text{KS}_{0.75}\text{Te}_{0.25}$	6.384	6.658	24.124	21.608	3.00	2.85

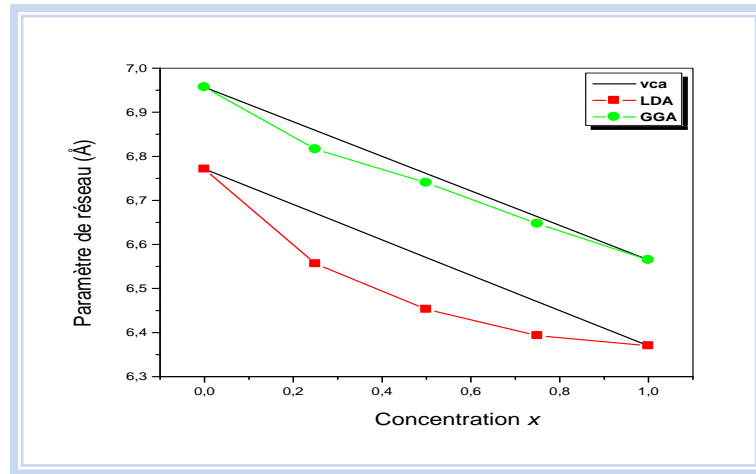
**Tableau (IV-12)** : propriétés structurales de l'alliage  $\text{KS}_x\text{Te}_{1-x}$ .

	$a_{\text{eq}}(\text{\AA})$		B (GPa)		$B'$	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
$\text{KSe}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$	6.933	7.223	15.244	14.356	3.45	3.28
$\text{KSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$	6.827	7.070	16.724	15.244	3.37	3.14
$\text{KSe}_{0.75}\text{Te}_{0.25}$	6.793	6.990	17.908	16.428	3.29	2.97

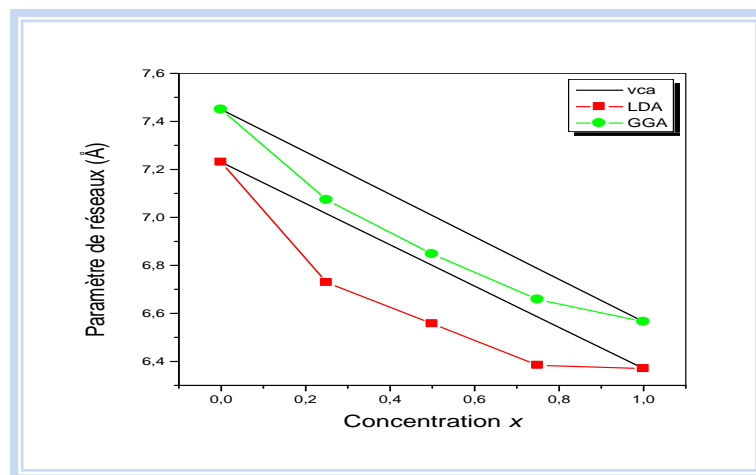
**Tableau (IV-13)** : propriétés structurales de l'alliage  $\text{KSe}_x\text{Te}_{1-x}$ .

Les figures (IV-13),(IV-14),(IV-15) montrent la variation des paramètres du réseaux à l'équilibre des trois alliages  $\text{KS}_x\text{Se}_{1-x}$ ,  $\text{KS}_x\text{Te}_{1-x}$  et  $\text{KSe}_x\text{Te}_{1-x}$  en fonction de la concentration  $x$  En allant de  $x=0$  vers  $x=1$ , ces courbes sont comparées avec celles obtenue par la loi de Vegard [16]. Pour nos trois alliages on constate l'apparition de faibles à la linéarité.

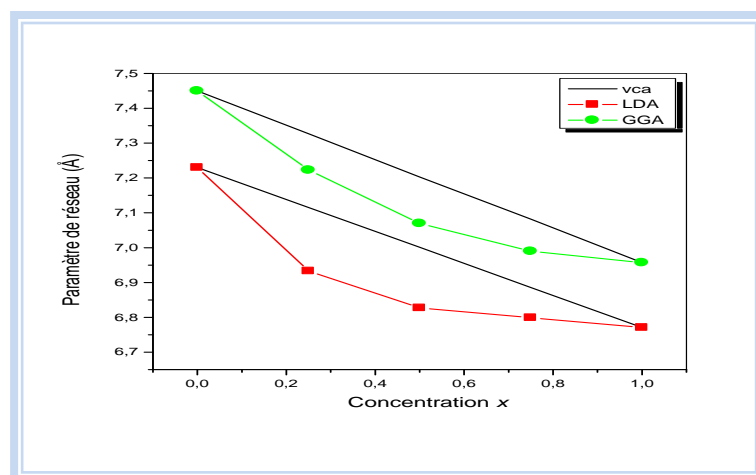
Les figures (IV-16), (IV-17) et (IV-18) montrent que les valeurs du module de compressibilité des alliages  $\text{KS}_x\text{Se}_{1-x}$ ,  $\text{KS}_x\text{Te}_{1-x}$  et  $\text{KSe}_x\text{Te}_{1-x}$  augmentent en fonction de la concentration  $x$  pour la LDA et GGA.



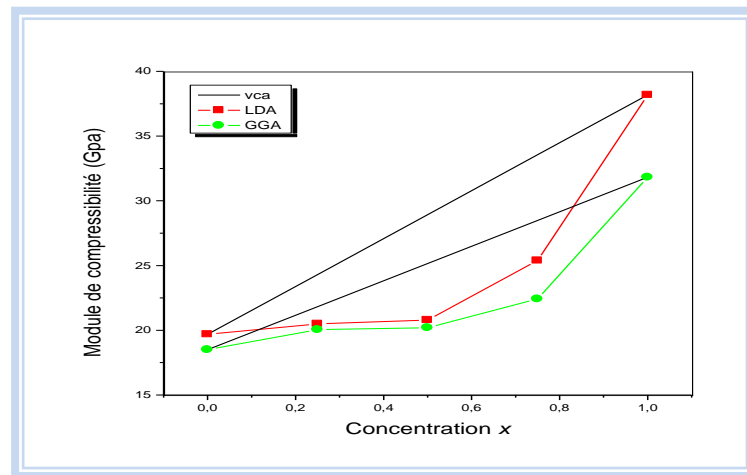
**Figure (IV-13) :** Variation du paramètre du réseau  $a$  calculé en fonction de la concentration  $x$  de l'alliage  $\text{KS}_x\text{Se}_{1-x}$  en utilisant la LDA et la GGA.



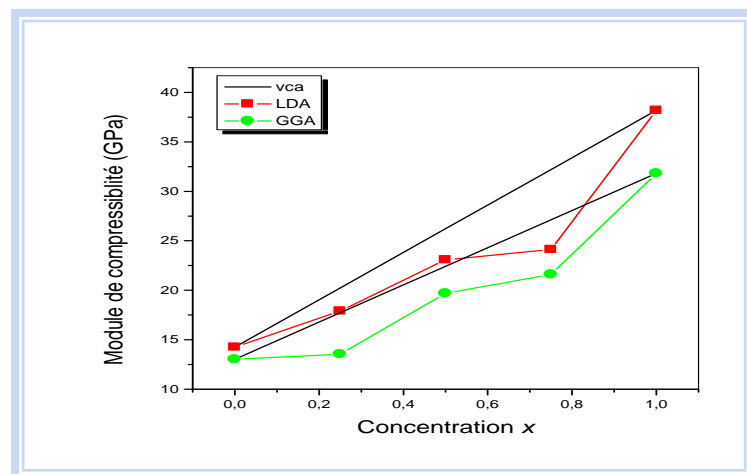
**Figure (IV-14) :** Variation du paramètre du réseau  $a$  calculé en fonction de la concentration  $x$  de l'alliage  $\text{KS}_x\text{Te}_{1-x}$  en utilisant la LDA et la GGA.



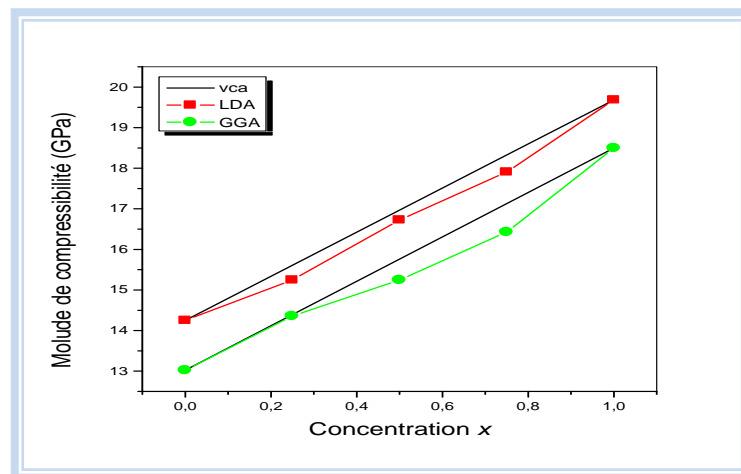
**Figure (IV-15) :** Variation du paramètre du réseau  $a$  calculé en fonction de la concentration  $x$  de l'alliage  $\text{KSe}_x\text{Te}_{1-x}$  en utilisant la LDA et la GGA.



**Figure (IV-16) :** Variation du module de compressibilité calculé en fonction de la concentration  $x$  de L'alliage  $\text{KS}_x\text{Se}_{1-x}$  en utilisant la LDA et la GGA.



**Figure (IV-17) :** Variation du module de compressibilité calculé en fonction de la concentration  $x$  de L'alliage  $\text{KS}_x\text{Te}_{1-x}$  en utilisant la LDA et la GGA.



**Figure (IV-18) :** Variation du module de compressibilité calculé en fonction de la concentration  $x$  de L'alliage  $\text{KSe}_x\text{Te}_{1-x}$  en utilisant la LDA et la GGA.

IV.4.3- Propriétés électroniques des alliages  $\text{KS}_x\text{Se}_{1-x}$ ,  $\text{KS}_x\text{Te}_{1-x}$  et  $\text{KSe}_x\text{Te}_{1-x}$ :

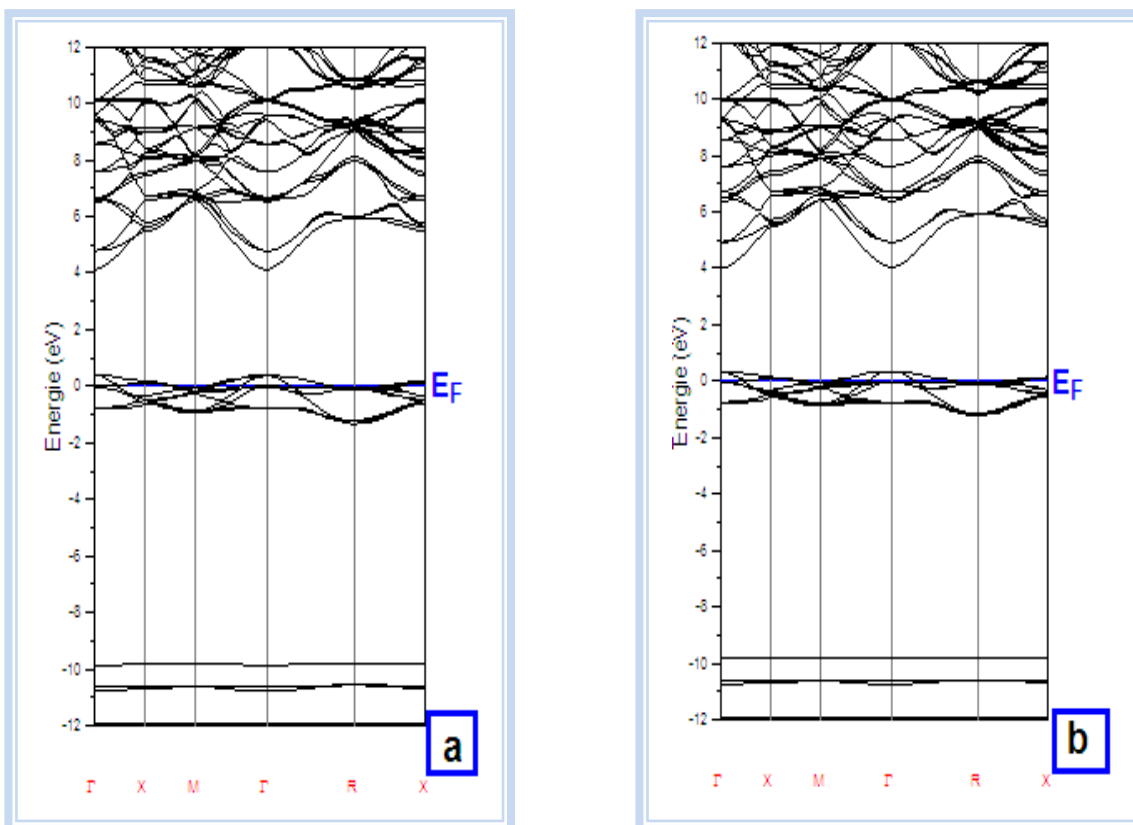
L'étude des propriétés électroniques des alliages ternaires  $\text{KS}_x\text{Se}_{1-x}$ ,  $\text{KS}_x\text{Te}_{1-x}$  et  $\text{KSe}_x\text{Te}_{1-x}$  est restreinte l'analyse de la structure de bandes pour de  $x=0.25$ ,  $x=0.5$  et  $x=0.75$ . Ces structures de bandes ont été calculées suivant les directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin d'une maille cubique. Les paramètres du réseau utilisés dans les calculs sont ceux optimisés précédemment.

Les figures ((IV-19) à (IV-36) présentent les structures de bandes électroniques de l'alliage  $\text{KS}_x\text{Se}_{1-x}$ ,  $\text{KS}_x\text{Te}_{1-x}$  et  $\text{KSe}_x\text{Te}_{1-x}$  pour  $x=0.25$ ,  $x=0.5$  et  $x=0.75$  en l'équilibre et en VCA et montrent que les trois alliages possèdent des gaps directs au point  $\Gamma$  pour LDA et GGA.

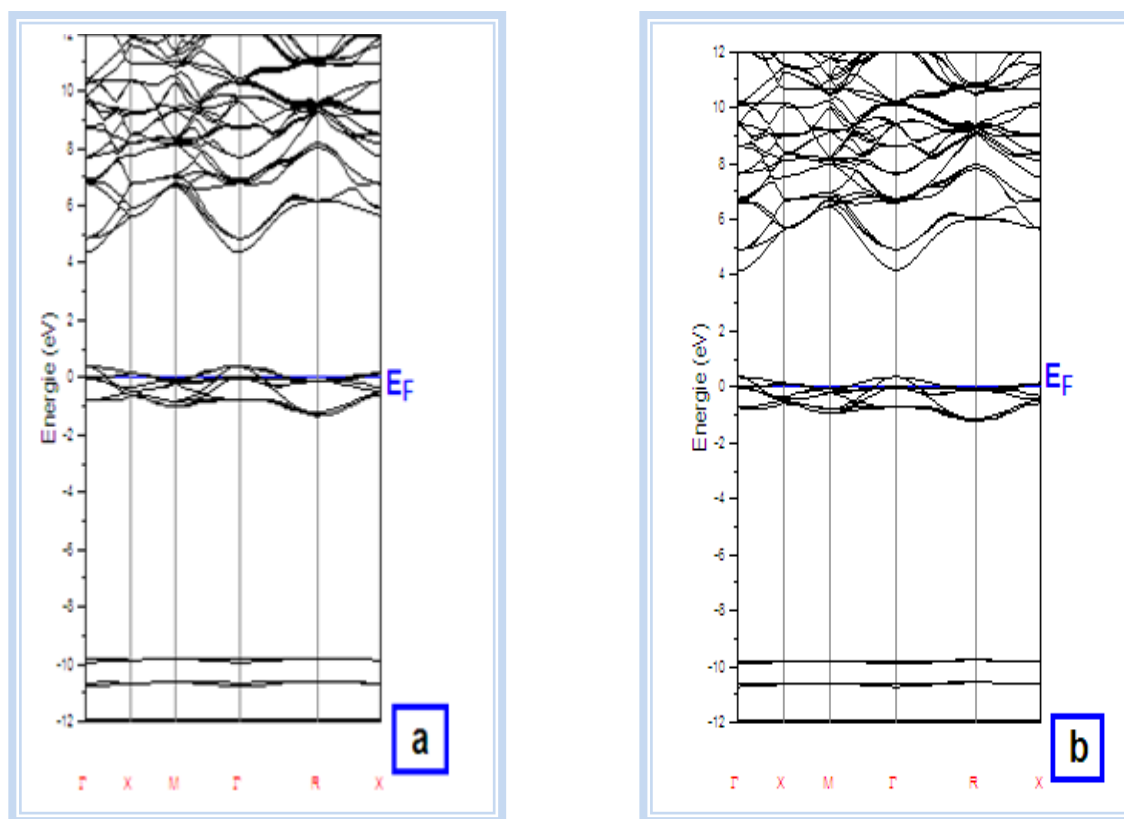
Les résultats obtenus pour les gaps énergétiques à différentes concentrations pour les alliages  $\text{KS}_x\text{Se}_{1-x}$ ,  $\text{KS}_x\text{Te}_{1-x}$  et  $\text{KSe}_x\text{Te}_{1-x}$  sont rassemblés dans le tableau (IV-14) respectivement. A notre connaissance aucun résultat expérimental concernant ces alliages n'est disponible dans la littérature.

$x$	Eg (eV)					
	$\Gamma - \Gamma$		$\Gamma - X$		$\Gamma - R$	
	LDA	GGA	LDA	GGA	LDA	GGA
<b><math>\text{KS}_x\text{Se}_{1-x}</math></b>						
<b>0.25</b>	3.748	3.732	5.090	5.112	5.569	5.611
<b>0.5</b>	3.974	3.894	5.238	5.329	5.761	5.765
<b>0.75</b>	4.282	4.116	5.402	5.486	6.063	6.004
<b><math>\text{KS}_x\text{Te}_{1-x}</math></b>						
<b>0.25</b>	3.613	3.513	4.140	4.508	4.638	4.715
<b>0.5</b>	3.757	3.832	4.646	5.033	5.069	5.134
<b>0.75</b>	4.150	4.083	4.692	5.072	5.578	5.609
<b><math>\text{KSe}_x\text{Te}_{1-x}</math></b>						
<b>0.25</b>	3.354	3.281	4.270	4.546	4.501	4.573
<b>0.5</b>	3.423	3.417	4.608	4.796	4.754	4.817
<b>0.75</b>	3.481	3.475	4.743	4.884	5.063	5.091

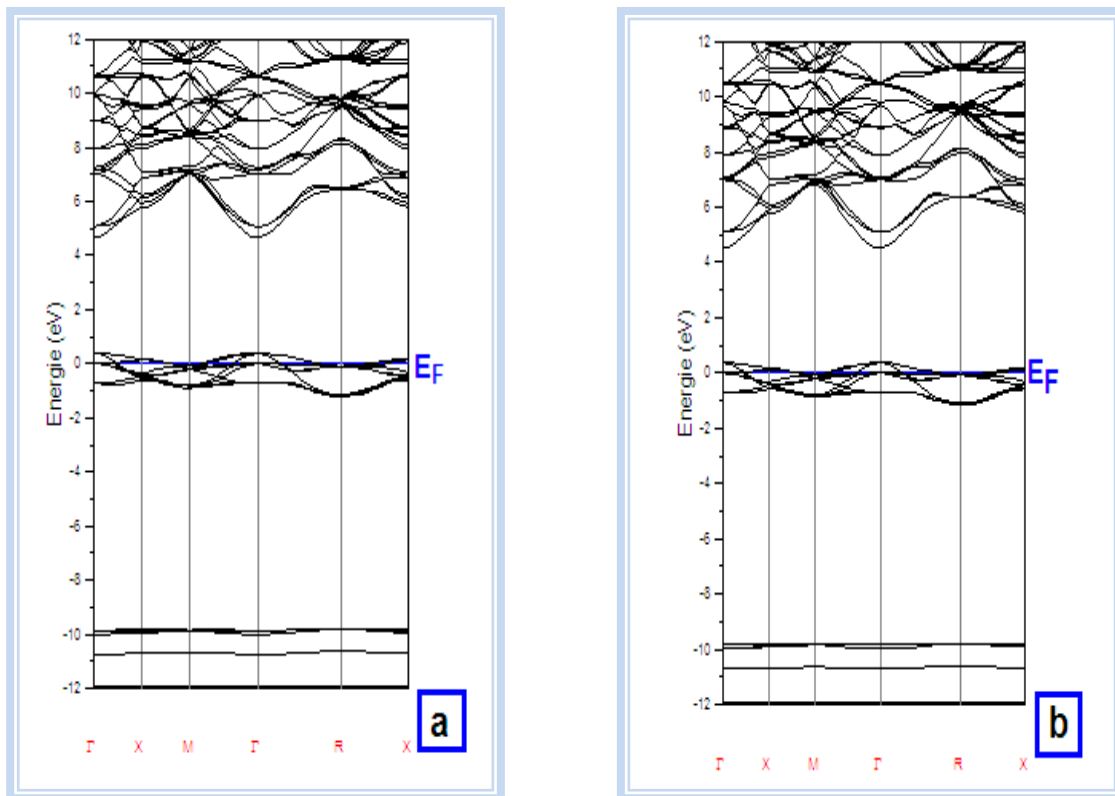
**Tableau (IV-14):** Gaps énergétiques des alliages  $\text{KS}_x\text{Se}_{1-x}$ ,  $\text{KS}_x\text{Te}_{1-x}$  et  $\text{KSe}_x\text{Te}_{1-x}$  calculés par la LDA et GGA.



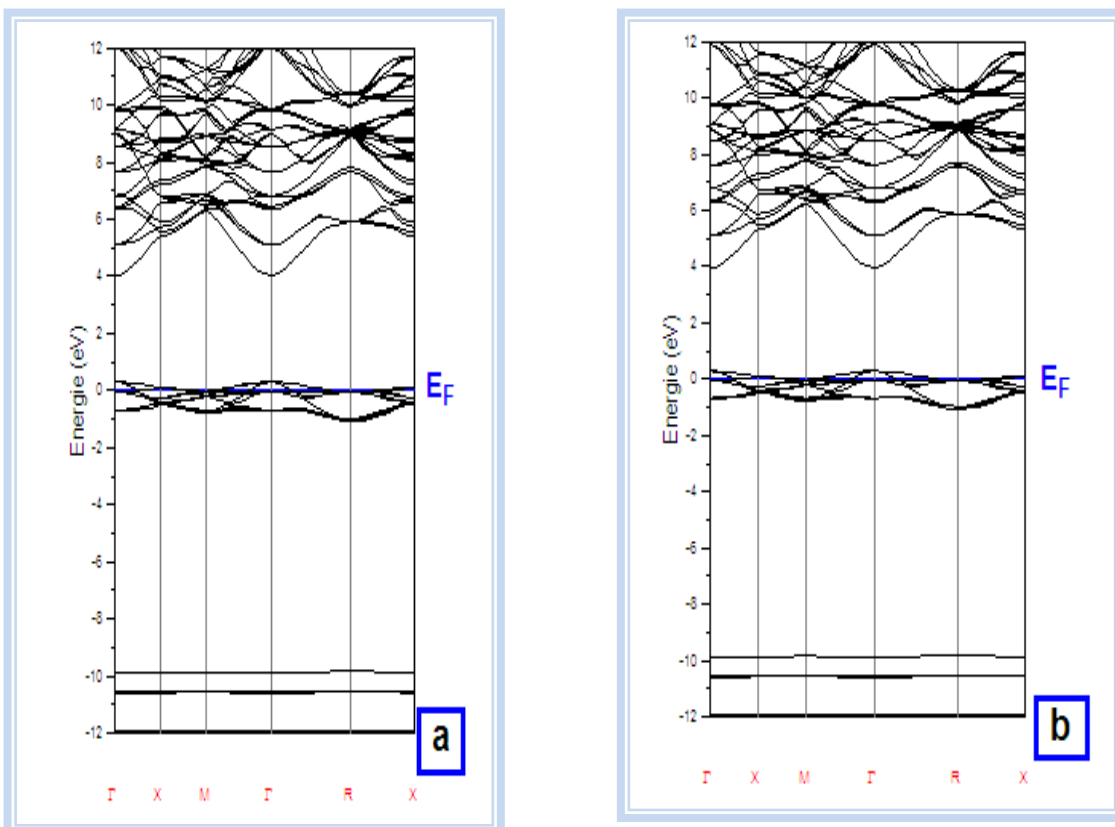
**Figure (IV-19) :** Structures de bande du  $\text{KS}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$ ; (a) en l'équilibre, (b) en VCA en utilisant LDA.



**Figure (IV-20) :** Structures de bande du  $\text{KS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ ; (a) en l'équilibre, (b) en VCA en utilisant LDA.

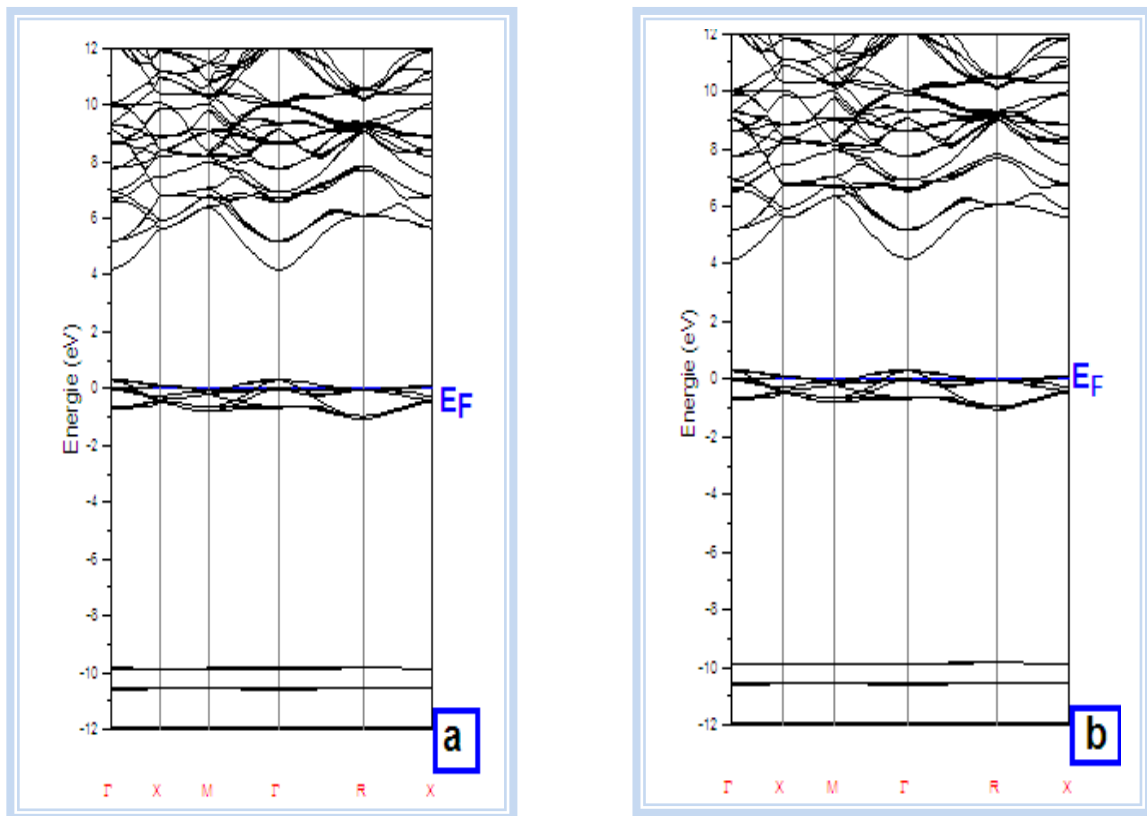


**Figure (IV-21) :** Structures de bande du  $\text{KS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$ ; (a) en l'équilibre, (b) en VCA en utilisant LDA.

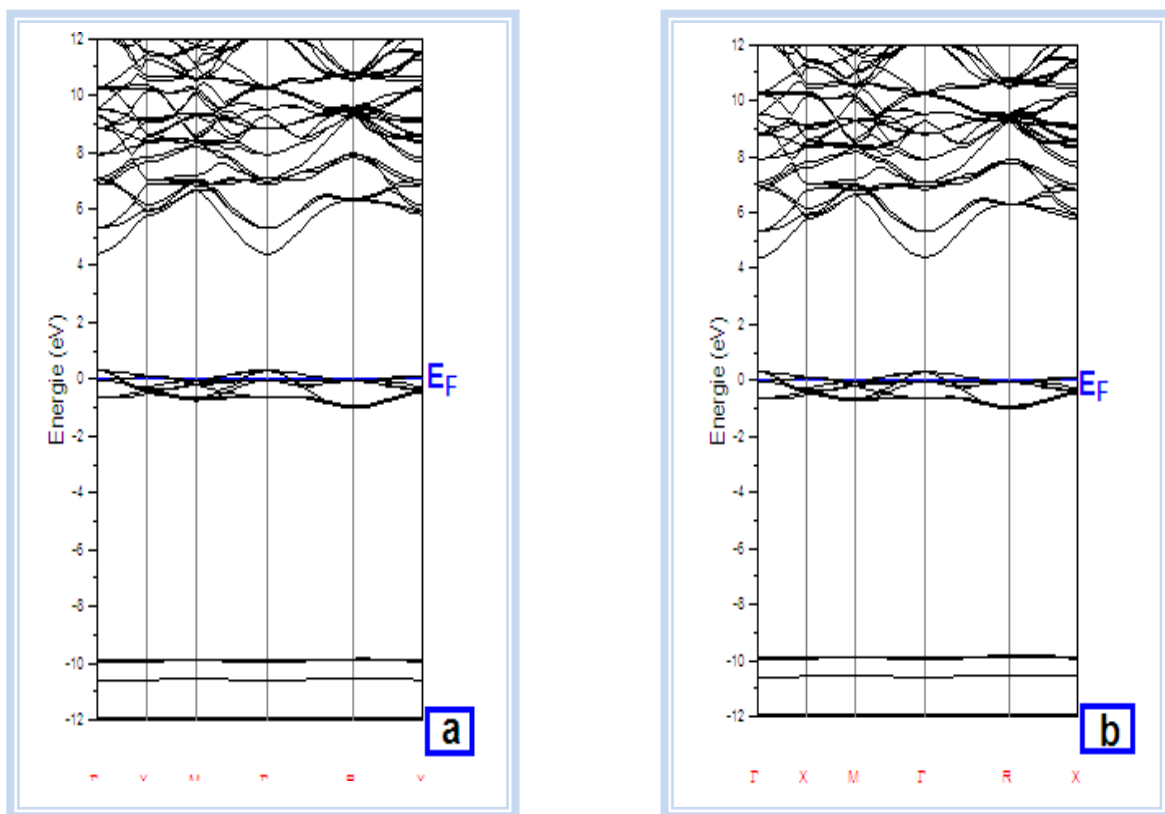


**Figure (IV-22) :** Structures de bande du  $\text{KS}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$ ; (a) en l'équilibre, (b) en VCA en utilisant GGA.

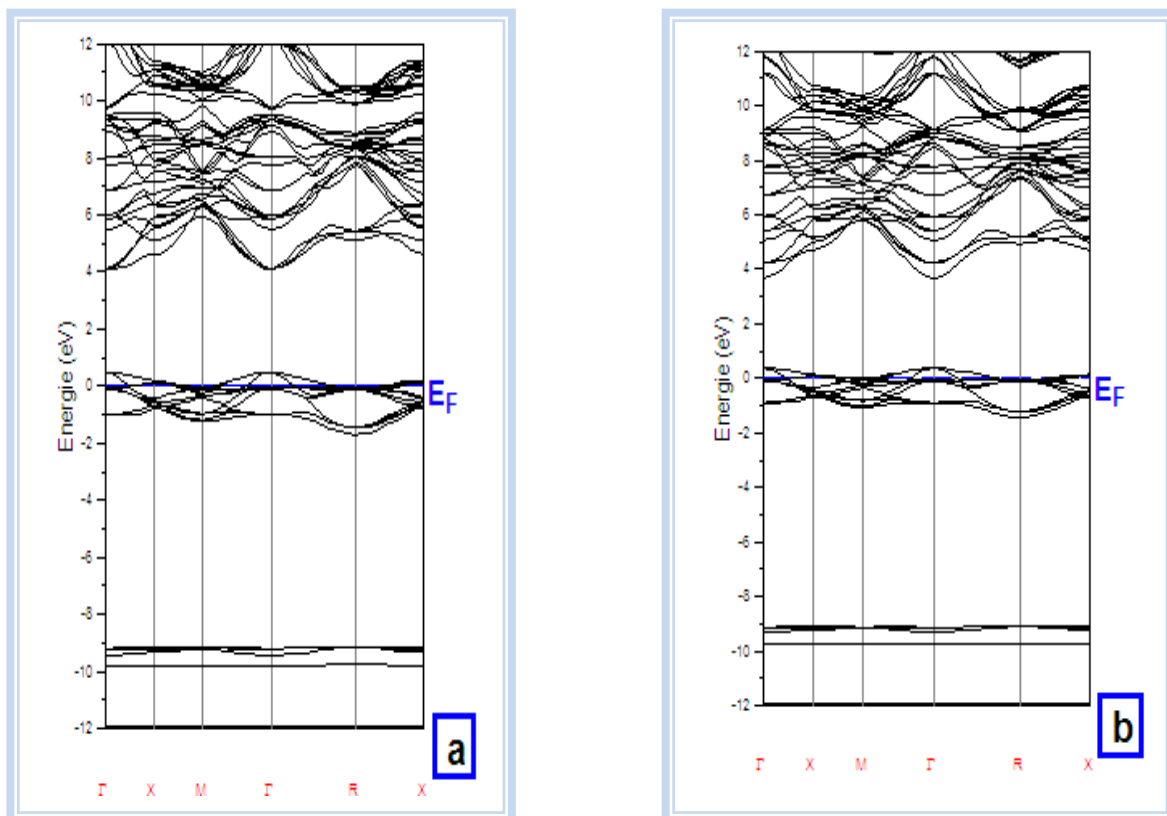




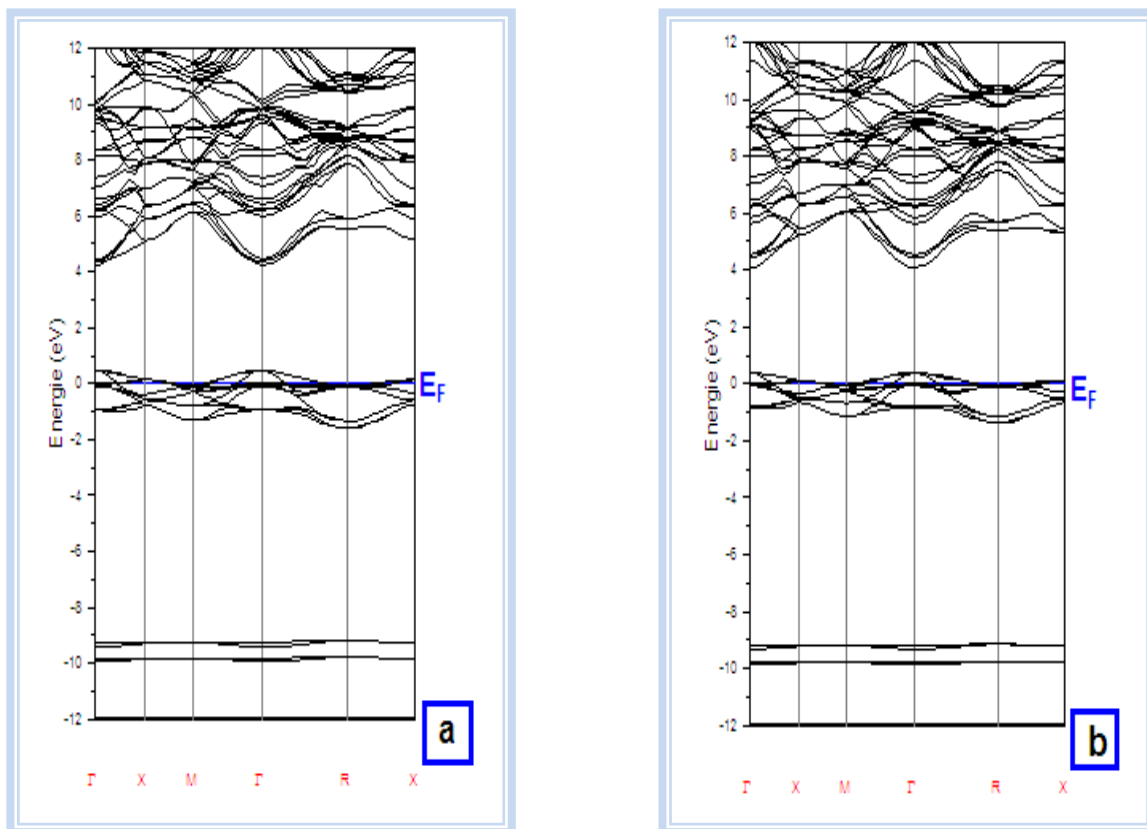
**Figure (IV-23) :** Structures de bande du  $\text{KS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ ; (a) en l'équilibre, (b) en VCA en utilisant GGA.



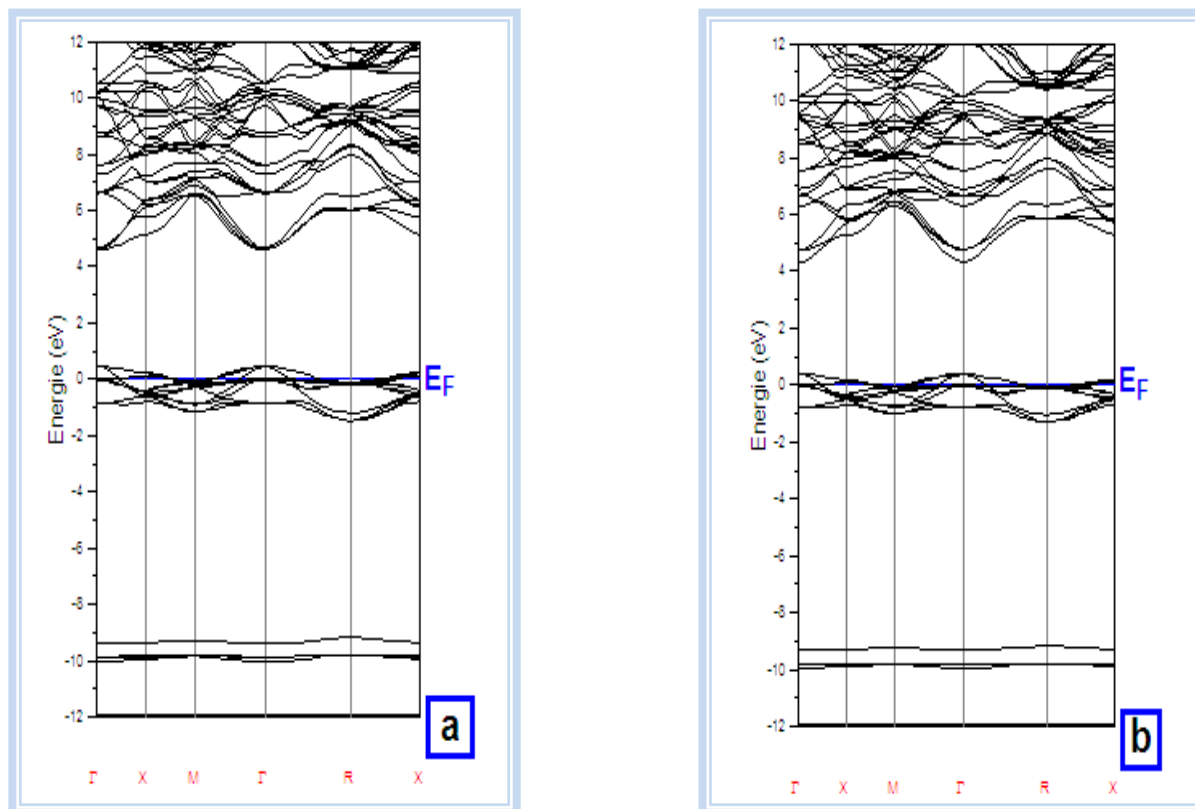
**Figure (IV-24) :** Structures de bande du  $\text{KS}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$ ; (a) en l'équilibre, (b) en VCA en utilisant GGA.



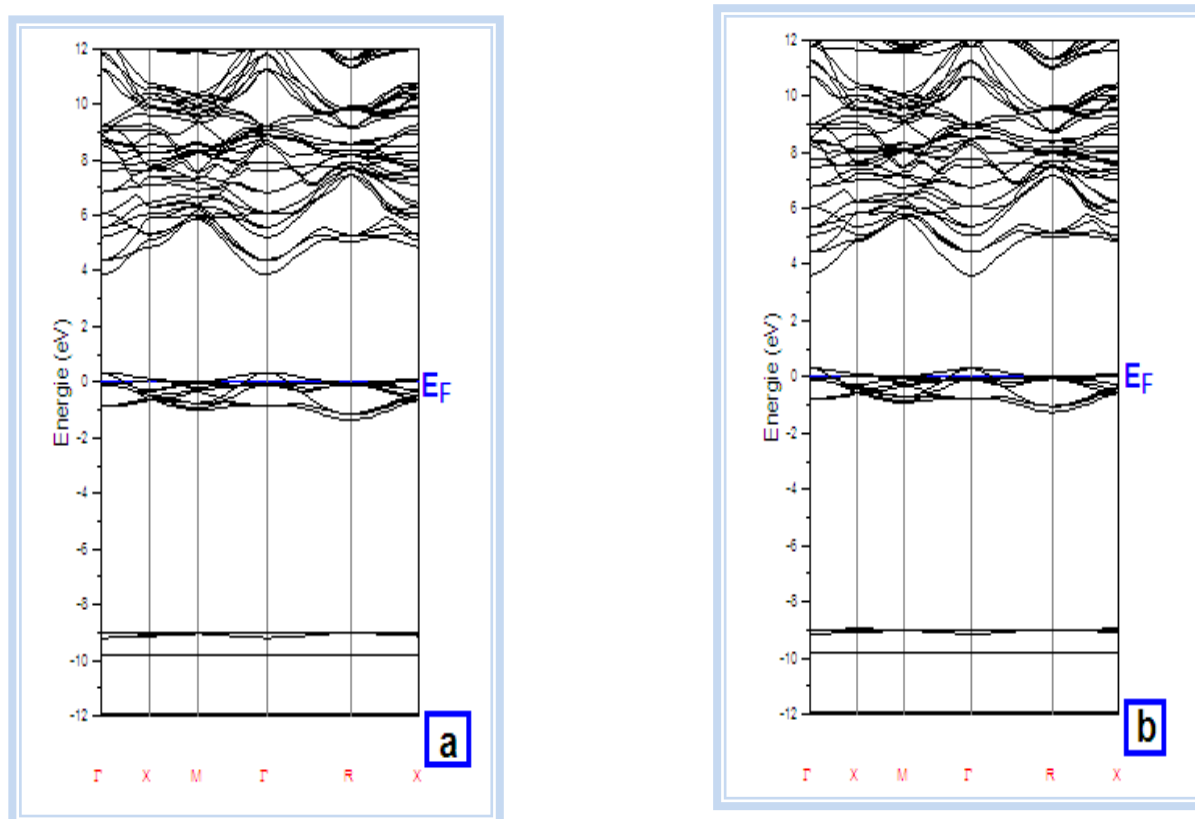
**Figure (IV-25) :** Structures de bande du  $\text{KS}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$ ; (a) en l'équilibre, (b) en VCA en utilisant LDA.



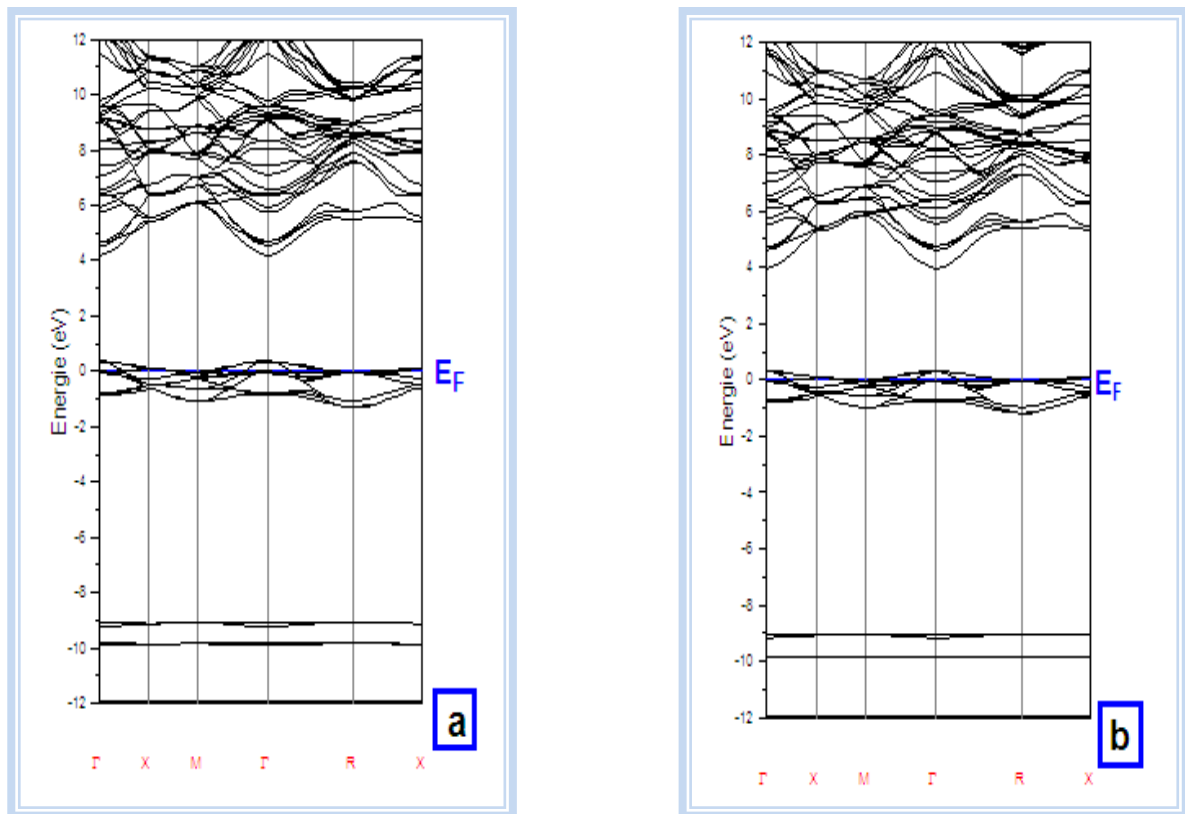
**Figure (IV-26) :** Structures de bande du  $\text{KS}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ ; (a) en l'équilibre, (b) en VCA en utilisant LDA.



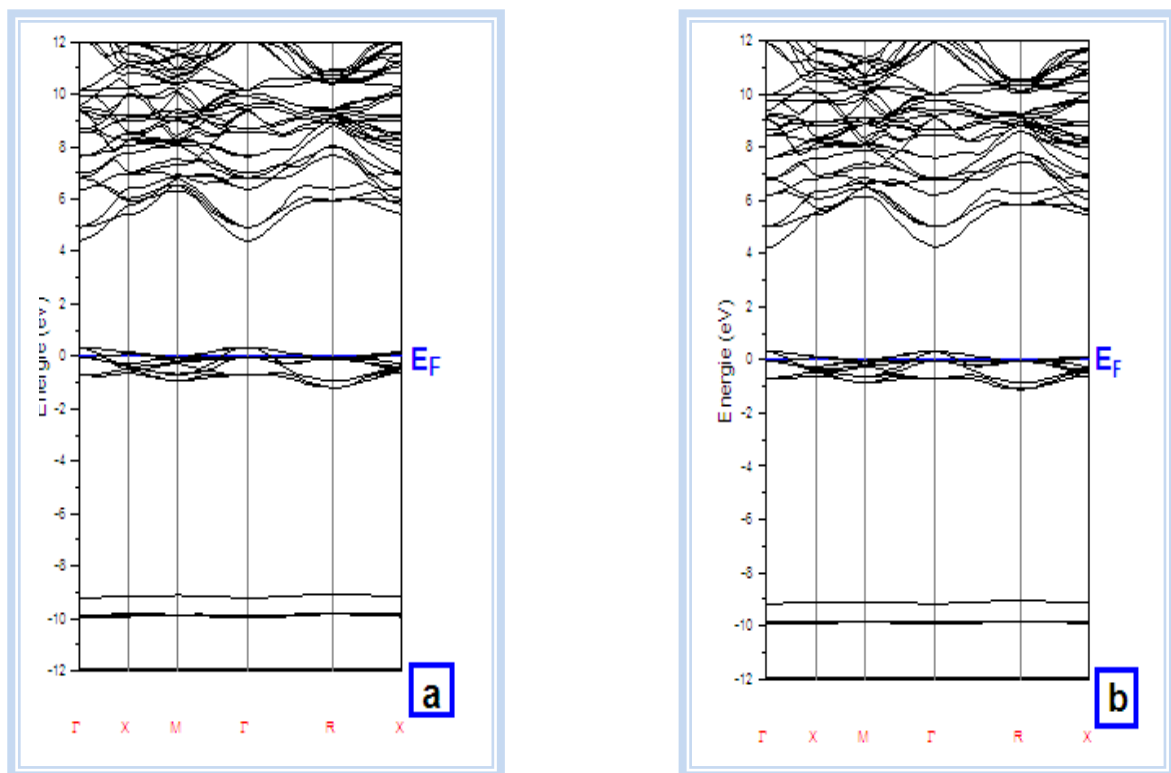
**Figure (IV-27) :** Structures de bande du  $\text{KS}_{0.75}\text{Te}_{0.25}$ ; (a) en l'équilibre, (b) en VCA en utilisant LDA.



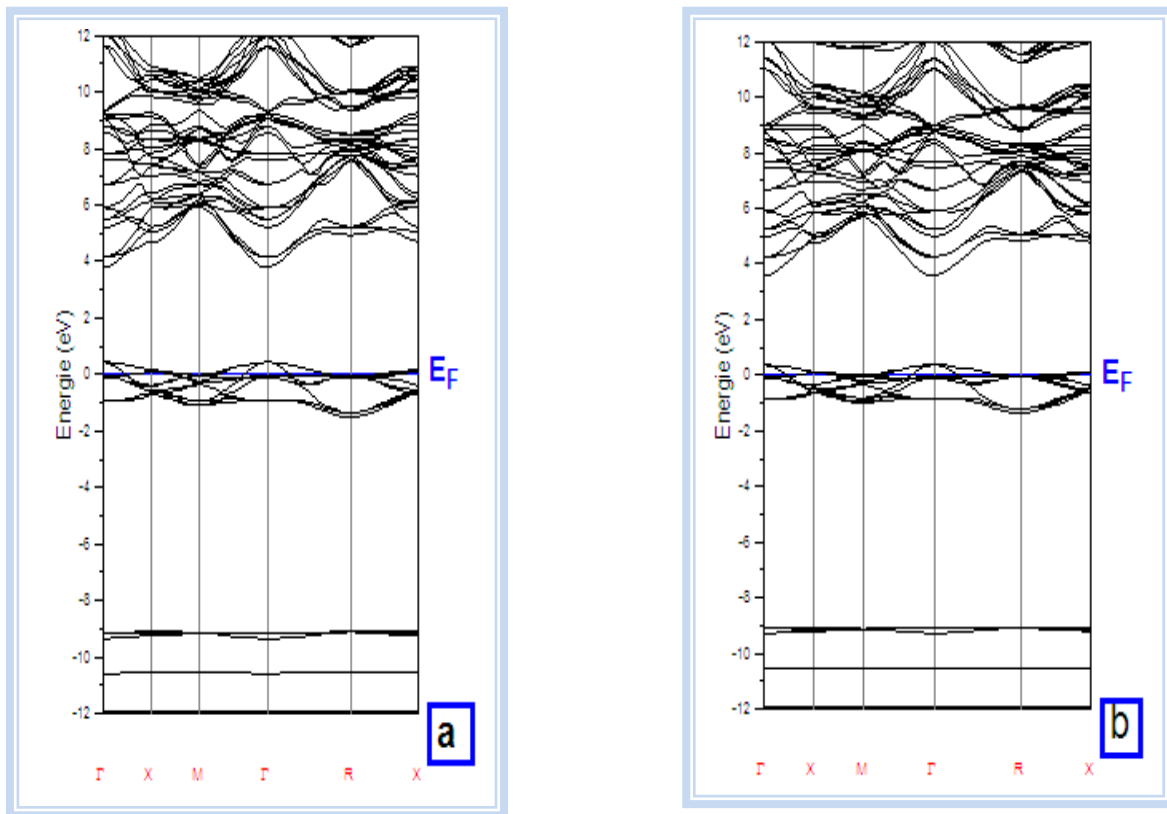
**Figure (IV-28) :** Structures de bande du  $\text{KS}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$ ; (a) en l'équilibre, (b) en VCA en utilisant GGA.



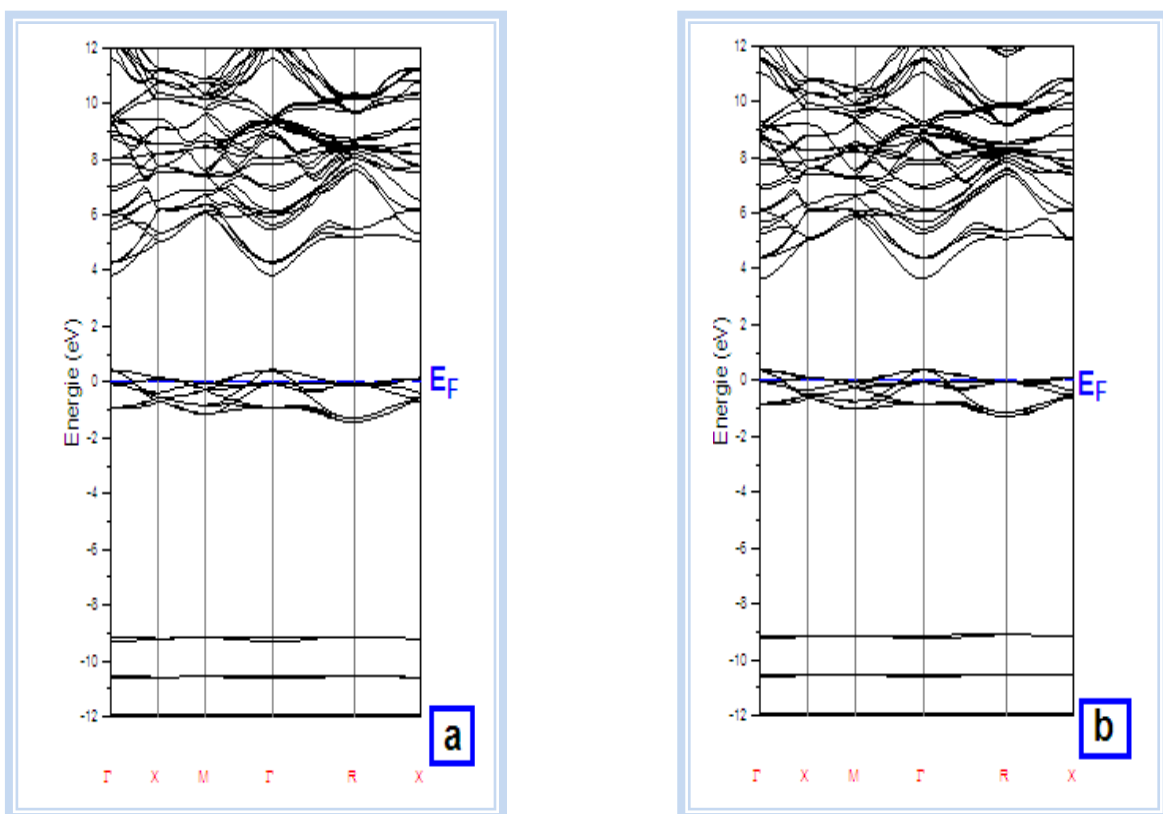
**Figure (IV-29) :** Structures de bande du  $\text{KS}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ ; (a) en l'équilibre, (b) en VCA en utilisant GGA.



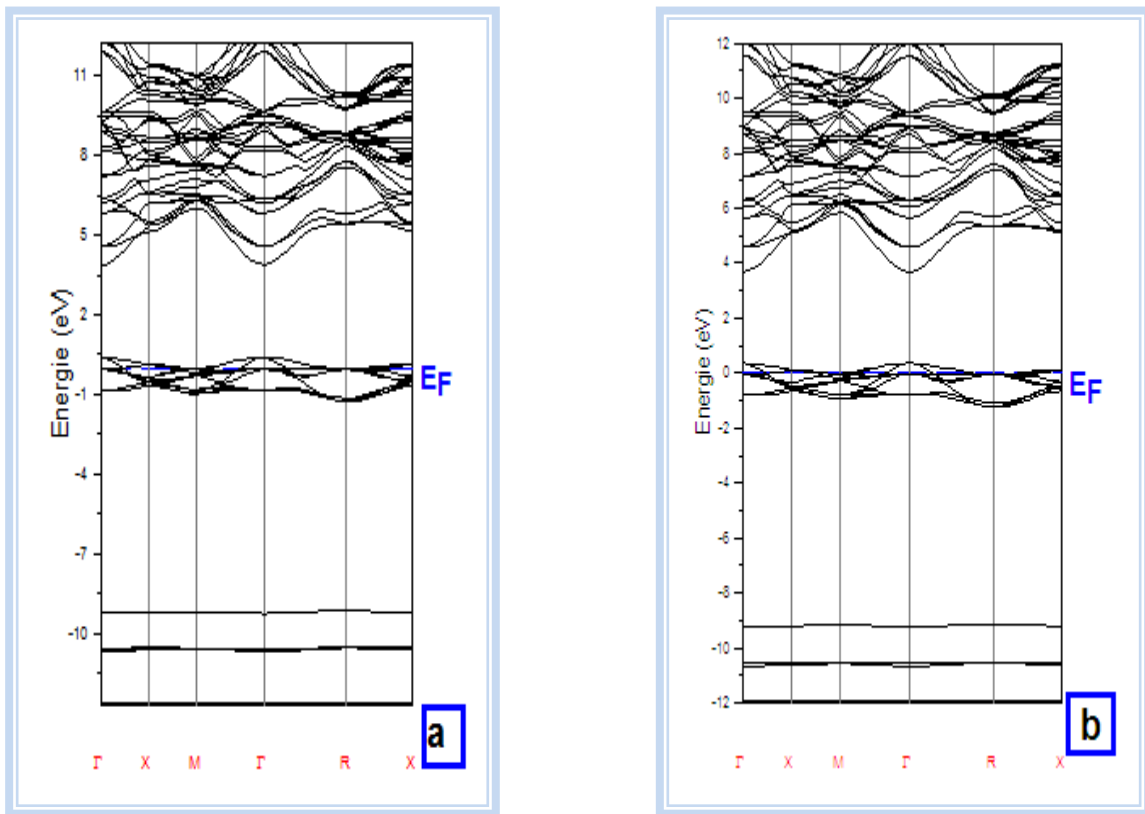
**Figure (IV-30) :** Structures de bande du  $\text{KS}_{0.75}\text{Te}_{0.25}$ ; (a) en l'équilibre, (b) en VCA en utilisant GGA.



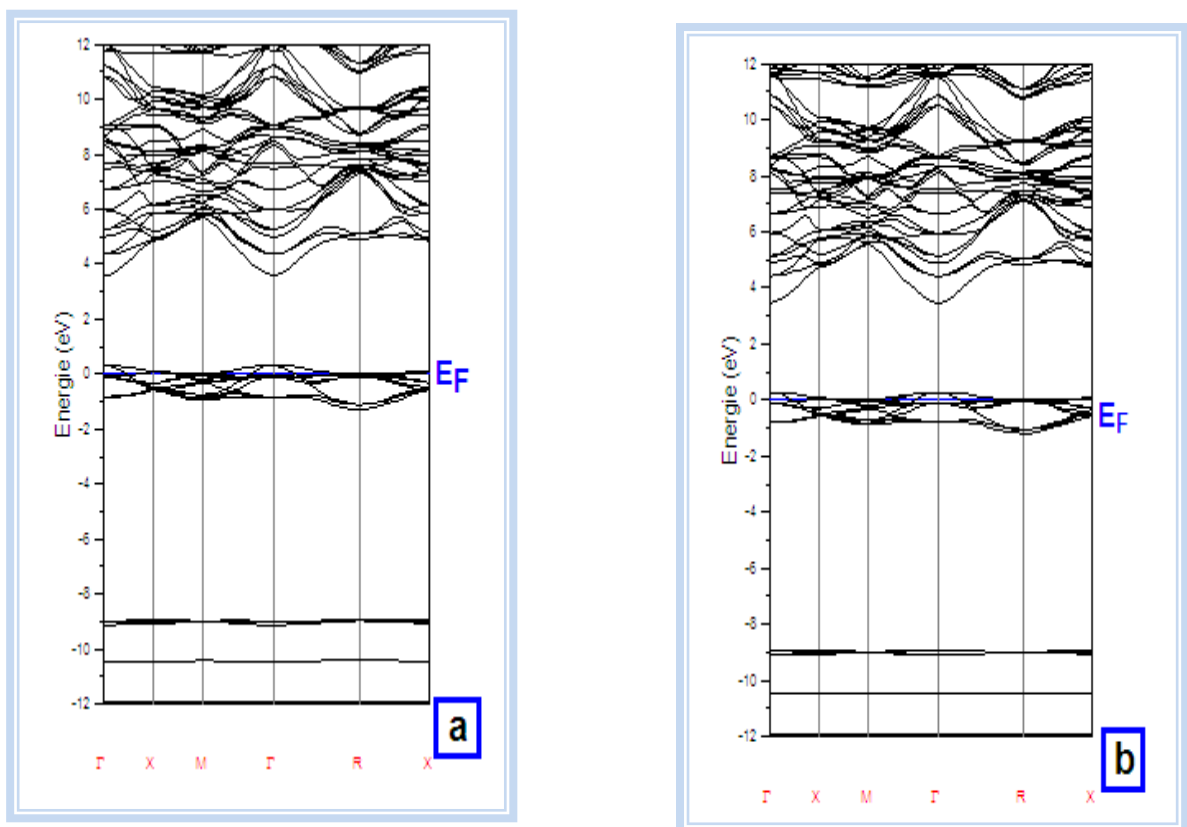
**Figure (IV-31)** : Structures de bande du  $\text{KSe}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$ ; (a) en l'équilibre, (b) en VCA en utilisant LDA.



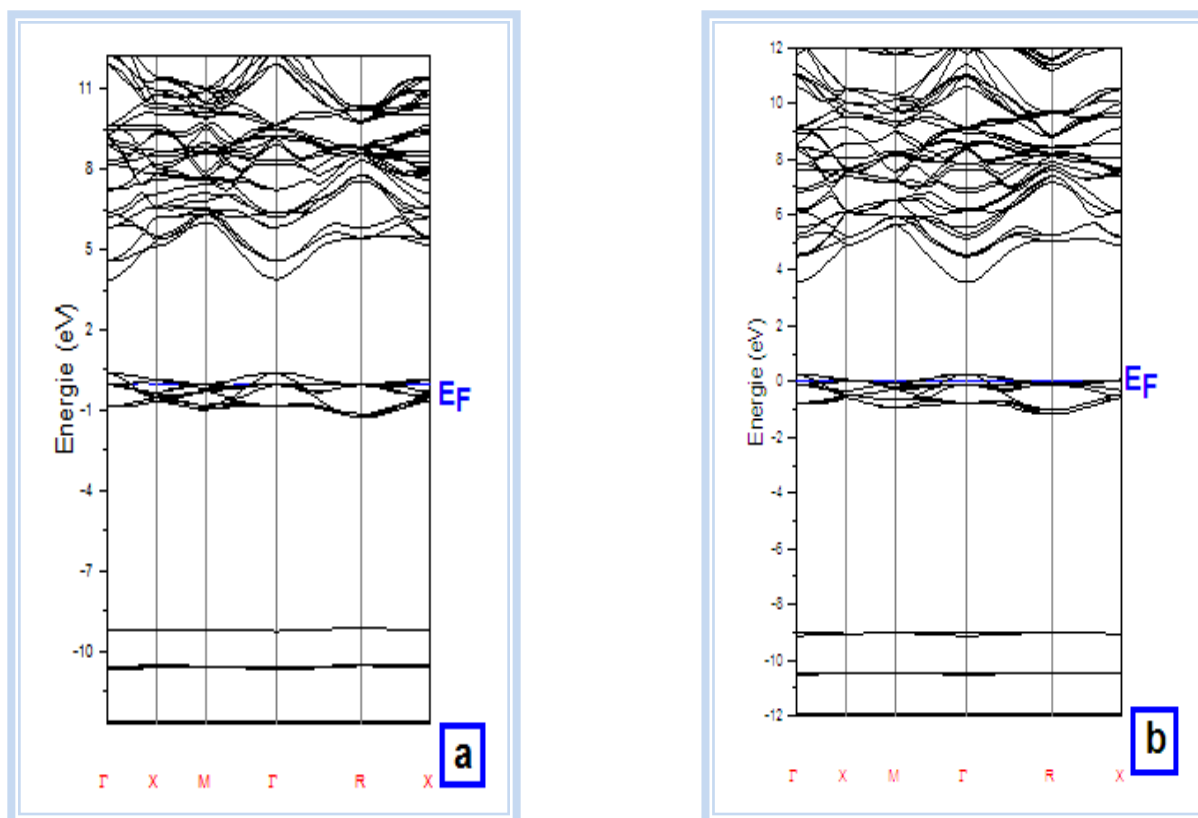
**Figure (IV-32)** : Structures de bande du  $\text{KSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ ; (a) en l'équilibre, (b) en VCA en utilisant LDA.



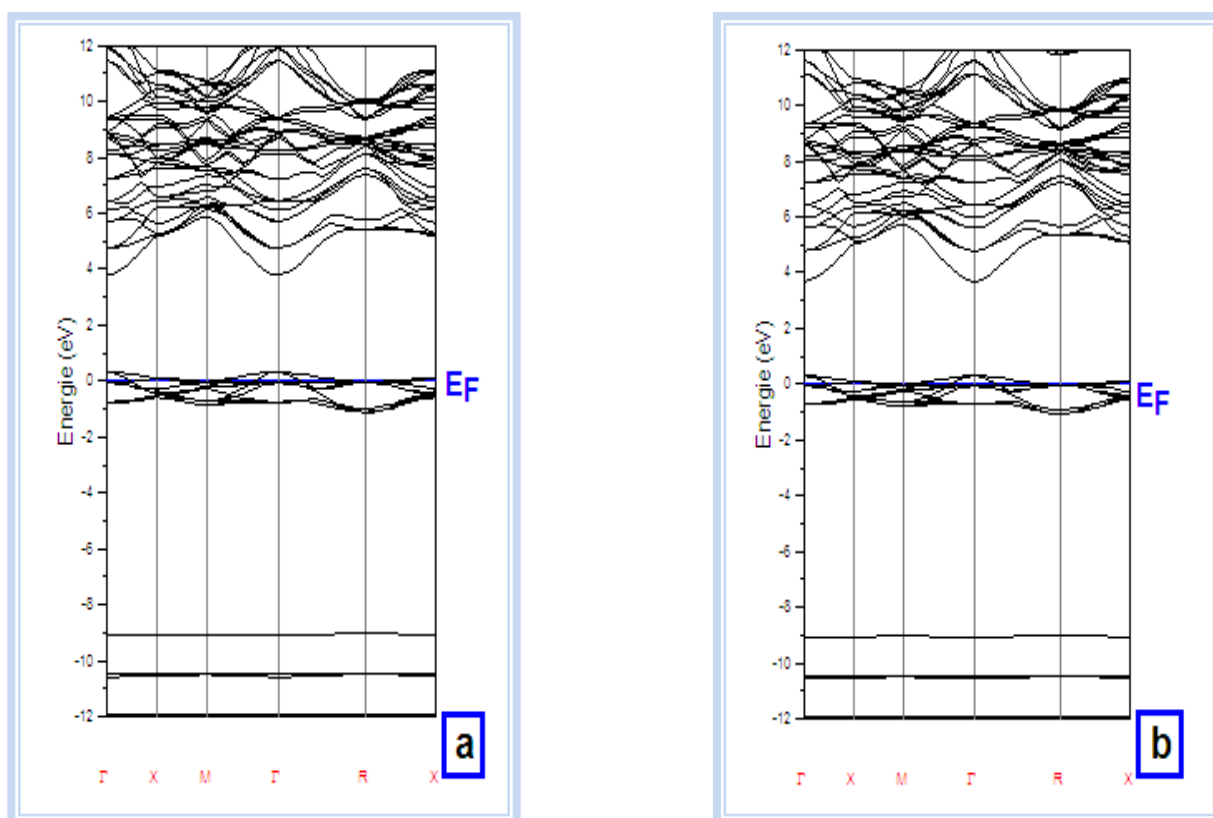
**Figure (IV-33) :** Structures de bande du  $\text{KSe}_{0.75}\text{Te}_{0.25}$ ; (a) en l'équilibre, (b) en VCA en utilisant LDA.



**Figure (IV-34) :** Structures de bande du  $\text{KSe}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$ ; (a) en l'équilibre, (b) en VCA en utilisant GGA.



**Figure (IV-35) :** Structures de bande du  $\text{KSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ ; (a) en l'équilibre, (b) en VCA en utilisant GGA.



**Figure (IV-36) :** Structures de bande du  $\text{KSe}_{0.75}\text{Te}_{0.25}$ ; (a) en l'équilibre, (b) en VCA en utilisant GGA.

## IV.4.4- Calcul des paramètres de courbures (bowing) des alliages ternaires:

Afin de comprendre et donner des explications aux origines physiques du paramètre de désordre, on a adopté la procédure développée par Zunger et al [12-15]. Dans cette méthode les modifications structurales et les effets chimiques ont été déterminés avec forte précision par rapport à celles obtenues par d'autres approches comme l'approximation du cristal virtuel (VCA). Dans cette approche, le paramètre de désordre  $b$  obtenu à l'aide de l'équation (IV-5) est décomposé en trois contributions distinctes. En considérant le fait que la dépendance du paramètre de bowing avec la composition est marginale, les résultats sont données dans les tableaux (IV-15), (IV-16) et (IV-17) pour les alliages  $\text{KS}_x\text{Se}_{1-x}$ ,  $\text{KS}_x\text{Te}_{1-x}$  et  $\text{KSe}_x\text{Te}_{1-x}$  respectivement.

$x$		LDA	GGA
<b>0.25</b>	<b><math>b_{VD}</math></b>	0.0667	0.3187
	<b><math>b_{CE}</math></b>	-0.0127	-0.18
	<b><math>b_{SR}</math></b>	-0.3573	-0.304
	<b><math>b</math></b>	-0.3033	-0.1653
<b>0.5</b>	<b><math>b_{VD}</math></b>	0.172	0.136
	<b><math>b_{CE}</math></b>	0.108	-0.034
	<b><math>b_{SR}</math></b>	-0.644	-0.1
	<b><math>b</math></b>	-0.364	0.002
<b>0.75</b>	<b><math>b_{VD}</math></b>	0.1693	0.1733
	<b><math>b_{CE}</math></b>	-0.1186	-0.0787
	<b><math>b_{SR}</math></b>	-0.72	-0.112
	<b><math>b</math></b>	-0.6693	-0.0174

**Tableau (IV-15) :** Décomposition du bowing optique des gaps directs de l'alliage  $\text{KS}_x\text{Se}_{1-x}$ .

$x$		LDA	GGA
<b>0.25</b>	<b><math>b_{VD}</math></b>	0.2667	0.440
	<b><math>b_{CE}</math></b>	0.1893	0.1133
	<b><math>b_{SR}</math></b>	-0.5947	-0.992
	<b><math>b</math></b>	-0.1387	-0.4387
<b>0.5</b>	<b><math>b_{VD}</math></b>	0.150	0.332
	<b><math>b_{CE}</math></b>	-0.050	-0.054
	<b><math>b_{SR}</math></b>	-0.356	-0.688
	<b><math>b</math></b>	-0.256	-0.410
<b>0.75</b>	<b><math>b_{VD}</math></b>	0.2473	0.3667
	<b><math>b_{CE}</math></b>	0.086	0.1307
	<b><math>b_{SR}</math></b>	-1.216	-0.7787
	<b><math>b</math></b>	-0.8827	-0.2813

**Tableau (IV-16) :** Décomposition du bowing optique des gaps directs de l'alliage  $\text{KS}_x\text{Te}_{1-x}$ .



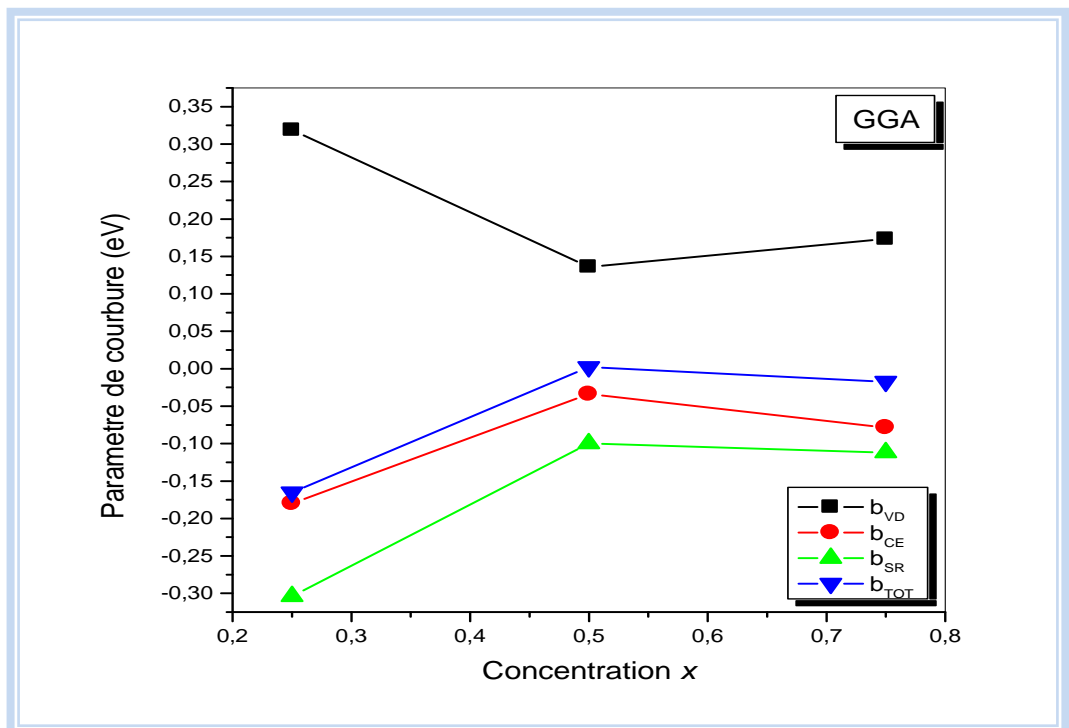
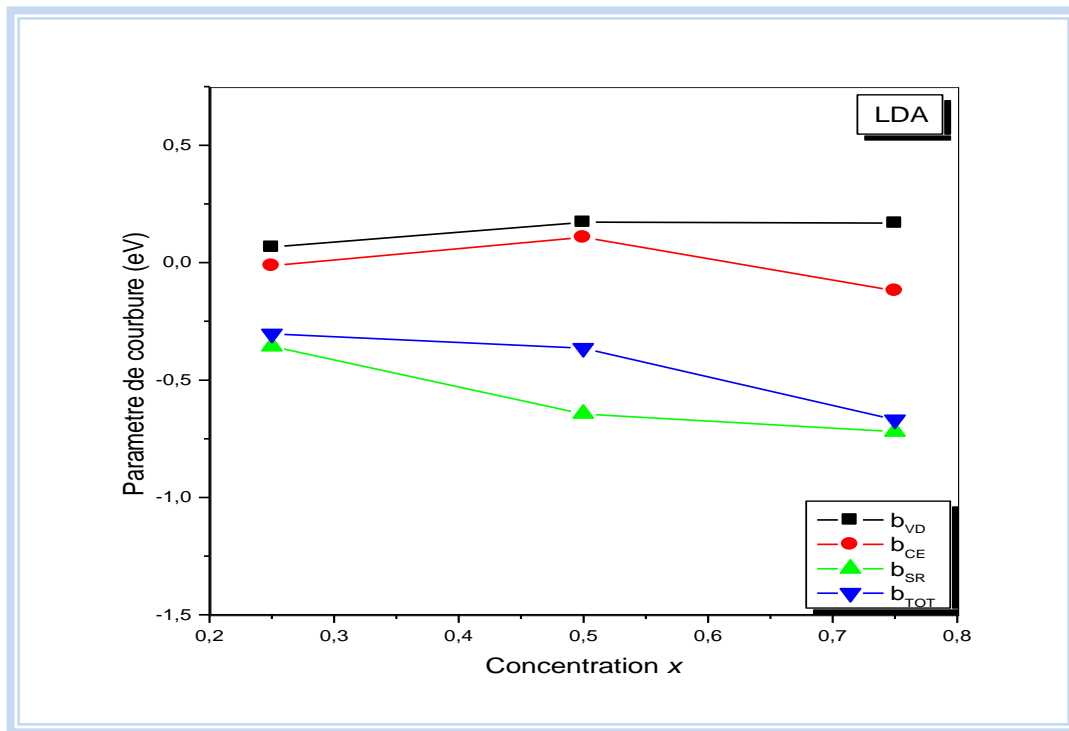
$x$		LDA	GGA
<b>0.25</b>	$\mathbf{b}_{VD}$	-0.1453	-0.08
	$\mathbf{b}_{CE}$	0.2053	0.148
	$\mathbf{b}_{SR}$	-0.864	-0.432
	$\mathbf{b}$	-0.804	-0.364
<b>0.5</b>	$\mathbf{b}_{VD}$	0.142	-0.166
	$\mathbf{b}_{CE}$	-0.036	0.188
	$\mathbf{b}_{SR}$	-0.60	-0.512
	$\mathbf{b}$	-0.494	-0.49
<b>0.75</b>	$\mathbf{b}_{VD}$	0.2307	-0.112
	$\mathbf{b}_{CE}$	0.120	0.132
	$\mathbf{b}_{SR}$	-0.811	-0.40
	$\mathbf{b}$	-0.4603	-0.38

**Tableau (IV-17) :** Décomposition du bowing optique des gaps directs de l'alliage  $\text{KSe}_x\text{Te}_{1-x}$ .

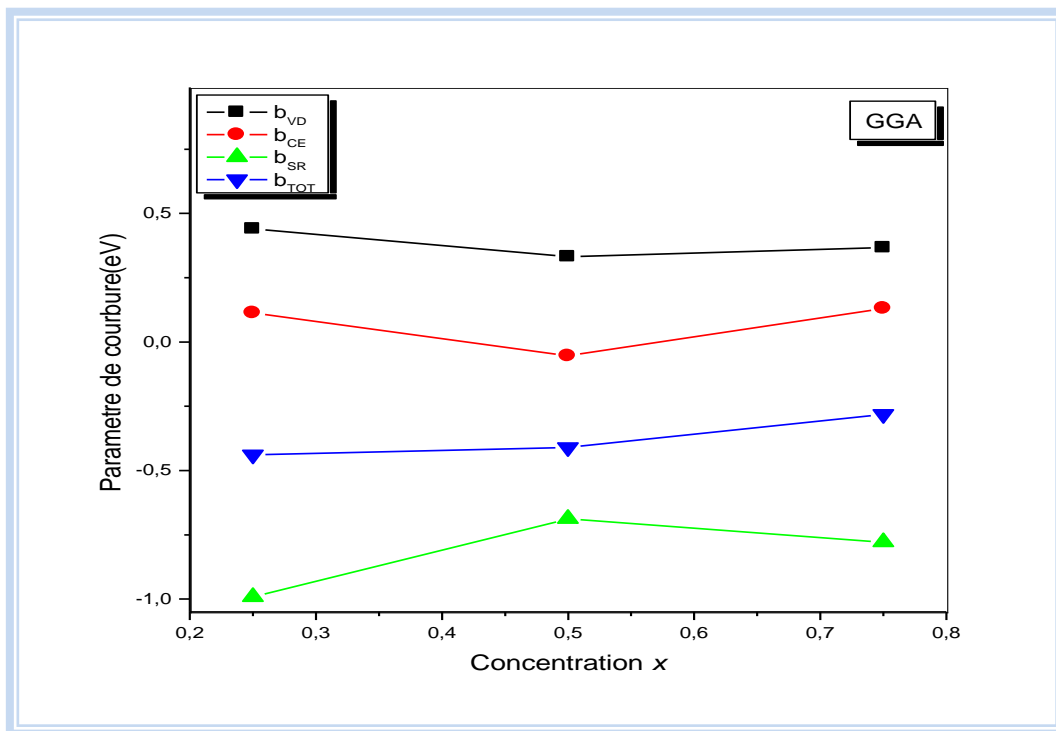
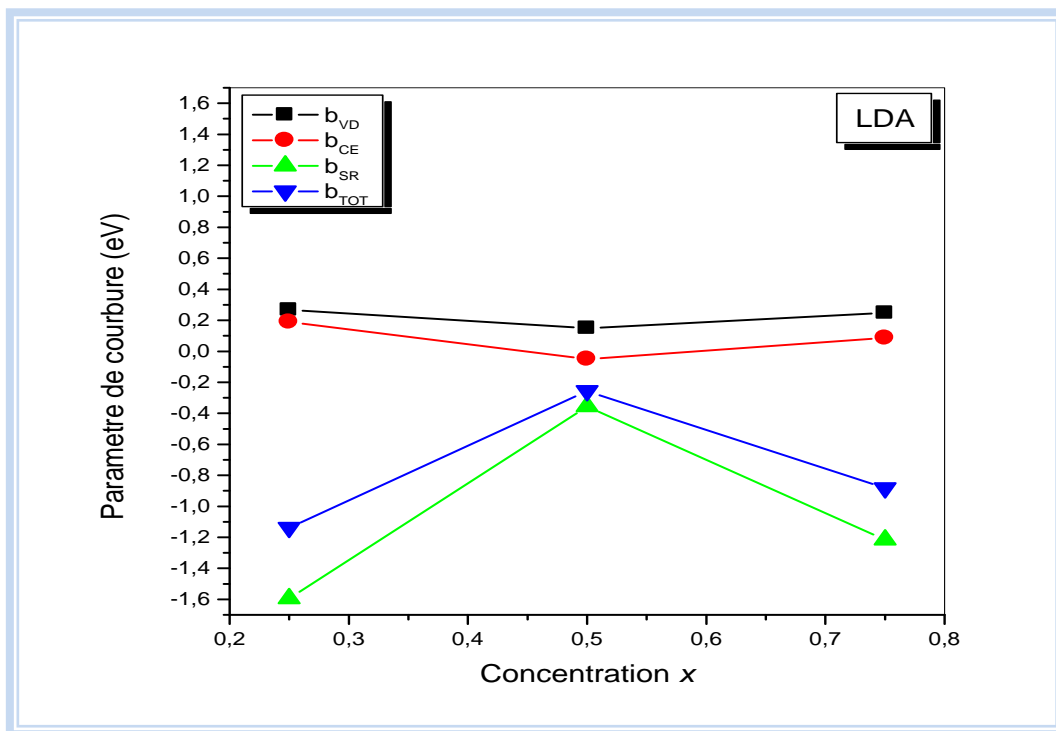
Les figures (IV-37), (IV-38) et (IV-39) illustrent la variation du paramètre de courbure en fonction de la concentration pour les trois alliages. On constate que Le bowing total de l'alliage  $\text{KS}_x\text{Se}_{1-x}$  est du à la contribution de la relaxation structurale pour la LDA et il est du à la contribution de l'échange de charge pour la GGA d'où le bowing augmente fortement entre 0.25 et 0.5 puis décroît lentement jusqu'à la concentration 0.75 et la valeur de la contribution volumique est la plus importante.

Le bowing total de l'alliage  $\text{KS}_x\text{Te}_{1-x}$  est linéaire et Presque stable pour la GGA, dans le cas de LDA le bowing augmente entre 0.25 et 0.5 et décroît jusqu'à la concentration 0.75. La contribution de la deformation volumique est la plus importante.

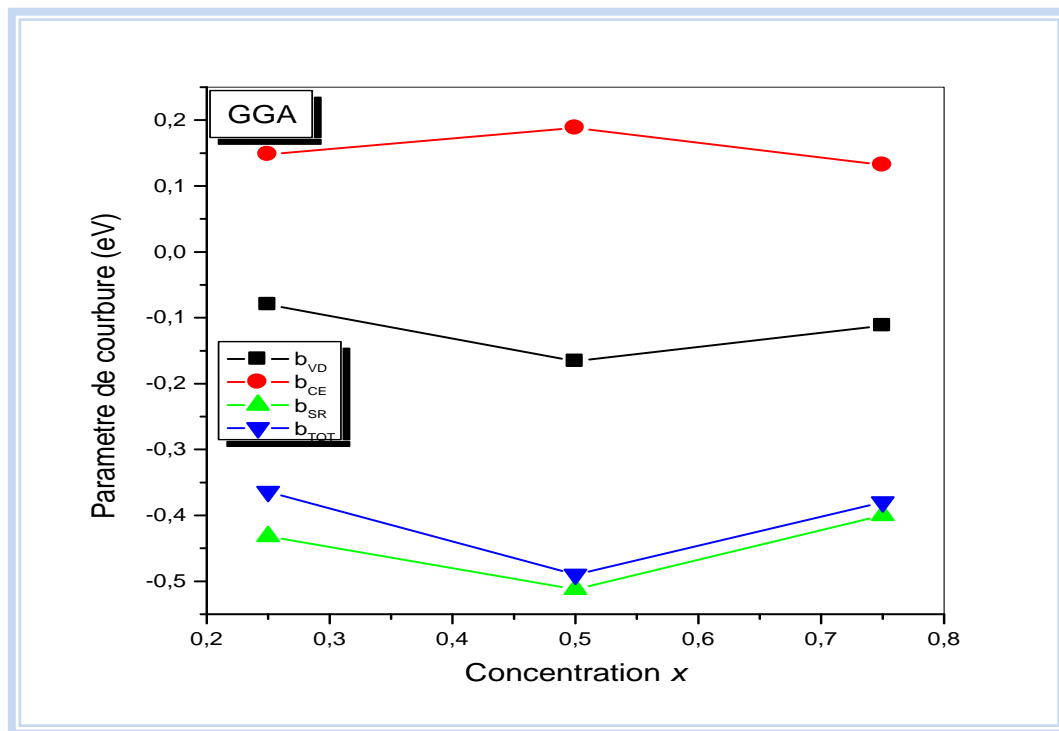
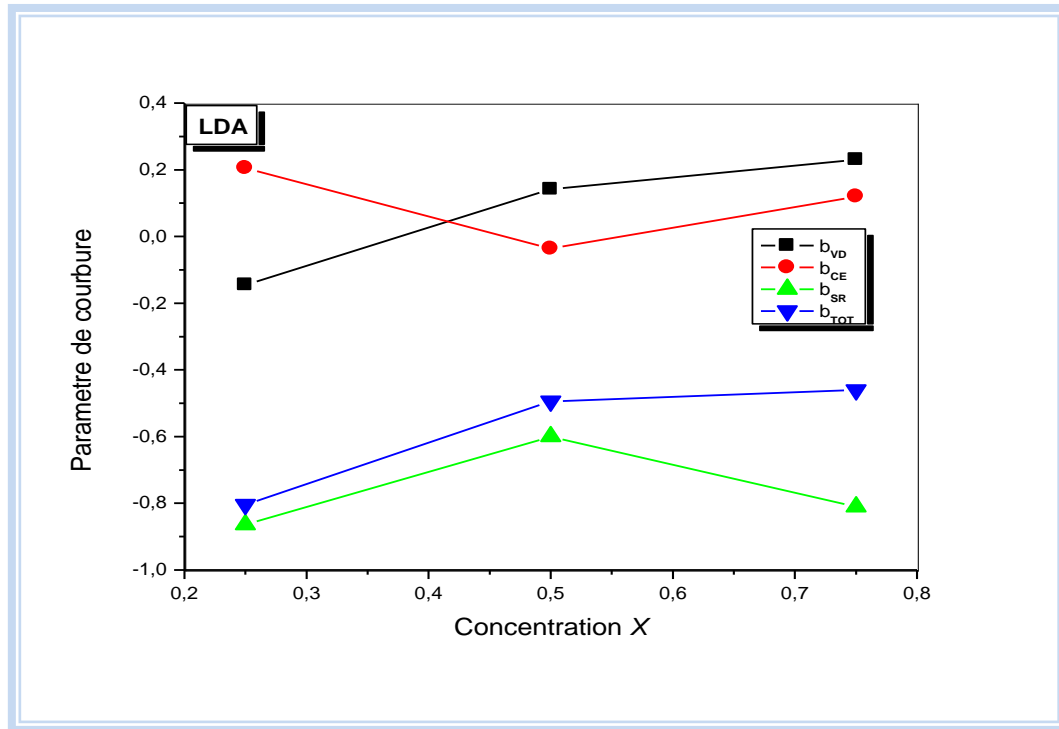
Pour l'alliage  $\text{KSe}_x\text{Te}_{1-x}$  dans la LDA le bowing total est du à la contribution de la relaxation structurale le bowing total augmente entre 0.25 et 0.5, et diminue lentement jusqu'à 0.75. dans le cas de la GGA le bowing total est du à la contribution de la relaxation structurale, c'est la contribution de l'échange de charge est la plus importante, le bowing décroît entre 0.25 et 0.5 et augmente jusqu'à 0.75.



**Figure (IV-37) :** Paramètre de courbure en fonction de la concentration  $x$  de l'alliage  $\text{KS}_x\text{Se}_{1-x}$  en utilisant LDA et GGA.



**Figure (IV-38) :** Paramètre de courbure en fonction de la concentration  $x$  de l'alliage  $\text{KS}_x\text{Te}_{1-x}$  en utilisant LDA et GGA.



**Figure (IV-39) :** Paramètre de courbure en fonction de la concentration  $x$  de l'alliage  $\text{KSe}_x\text{Te}_{1-x}$  en utilisant LDA et GGA.

## Références :

- [1] S. Y. Savrasov, D. Savrasov, *Phy. Rev. B*: 46 (1992)12181–12195.
- [2] S. Y. Savrasov, *Phy. Rev. B* 54 (1996) 16470–16486.
- [3] <http://www.physics.ucdavis.edu/savrasov/>
- [4] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A 1133 (1965).
- [5] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23 .5048 51981.
- [6] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1995).
- [7] F.D.Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*30, 5390 (1944).
- [8] G. Y. Gao, K. L. Yao, M. H. Song, Z.L. Liu, *J. Magn. Mater.*323 (2011) 2652.
- [9] M. Moradi, M. Afshari, S. Javd Hashemifar, *J. Surface Science* 616 (2013) 71-75.
- [10] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, Ed. Dunod Université (1983) 287.
- [11] N. Bouarissa, *Matter. Chem. Phys.* 72 (2001) 387.
- [12] G.P.Srivastava, J.L.Martins and Zunger," Atomic structure and ordering in semiconductor alloys", *Phys.Rev. B* 31, 2561-2564 (Rapid Commun) (1985).
- [13] J. E. Bernard & A. Zunger, "optical bowing in zinc chalcogenide semiconductor alloy", *Rev. B*, Vol. 34, No. 8, pp. 5992- 5995, (1986).
- [14] S.H.Wei, L.G.Ferreira, J.E. Bernard and Zunger, *Phys.Rev.*B42, 9622 (1990).
- [15] S.H.Wei, and Zunger, *Phys.Rev.*B43, 1662, (1991).
- [16] L. Z. Vegard, "Formation of mixed crystals by solid-phase contact", *Z. Phys.* B5 S.Y. Vol. 5, No. 5, pp. 393-395, (1921).

# *Chapitre V*

### V.1- Détails de calculs :

Les calculs ont été effectués par la méthode FP-LMTO (Full Potential Linear Muffin-Tin Orbitals) [1.2] implémentée dans le code Lmtart [3], ce code permet de calculer les propriétés structurales et la structure de bande. L'algorithme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1-4]. L'énergie d'échange et de corrélation est déterminée par l'approximation de la densité locale LDA paramétrisée par Perdew et Wang [5,6]. Les fonctions de bases et les potentiels sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques avec un cutoff  $I_{\text{max}} = 6$ . Nous avons utilisé la technique des points spéciaux de Bloch [7] en développant le calcul dans la zone de Brillouin pour le matériau utilisé.

### V.2- Les propriétés structurales du skutterudites $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$ :

$\text{UFe}_4\text{P}_{12}$  était l'objet d'un nombre important de chercheurs, Ils ont concentré sur les propriétés structurales en utilisant la technique de diffraction des neutrons [8], électroniques [9], optiques [10] et magnétiques [11.12].

Nos calculs sont basés sur un choix judicieux, le calcul de l'énergie structurale a été fait d'une façon auto-cohérente, les valeurs des rayons muffin-tin de chaque atome, l'énergie de cutoff  $E_{\text{Cut}}$  et les nombres des ondes planes utilisées sont donnés dans le tableau (V-1)

$\text{UFe}_4\text{P}_{12}$			
<b>NPW</b>	34412		
<b>Ecut-off (Ryd)</b>	137.0767		
<b>RMT (a.u)</b>	U	Fe	P
	3.97	2.39	2.49

**Tableau (V-1):** Le nombre des ondes planes utilisées (NPW), énergie de cut-off (Ryd) et le rayon de la muffin-tin sphère (MTS) (a.u).

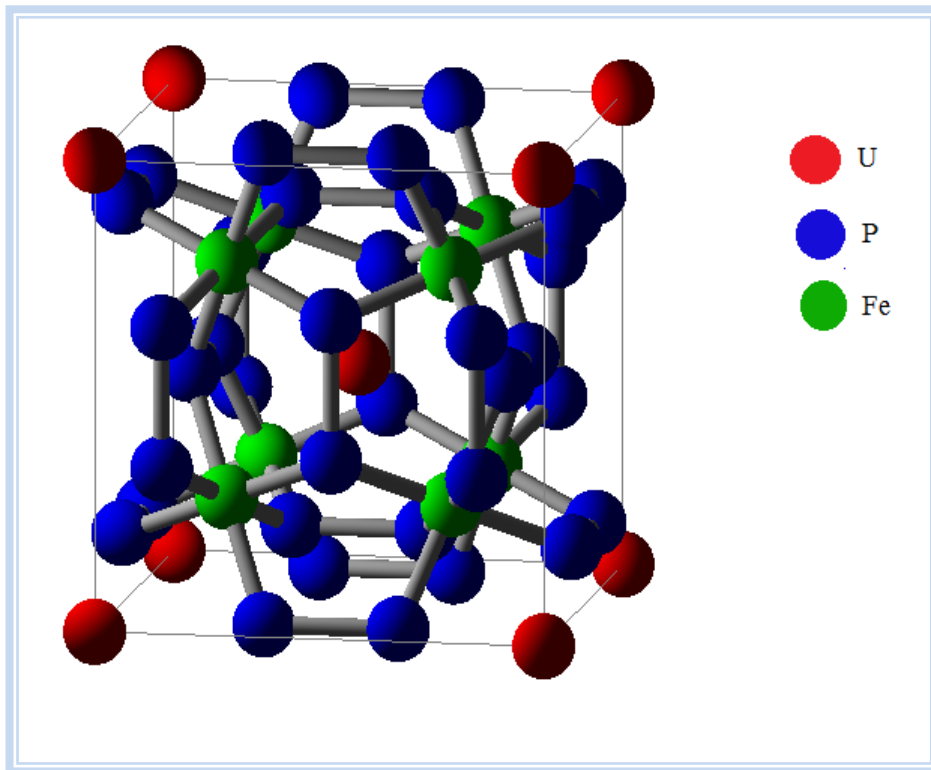
Nous avons déterminé les paramètres interne y et z qui définissent la position atomique du pnictogène P. En réduisant au minimum l'énergie totale en maintenant le volume fixe à la valeur expérimentale. Les paramètres y et z sont utilisées pour calculer la variation de l'énergie totale en fonction du volume. Cette variation nous permet d'avoir les propriétés structurales à l'état d'équilibre tel que le paramètre d'équilibre  $a_0$ , le module de compressibilité B, ces derniers sont déterminés par ajustement de la courbe en fonction du volume,  $E(v)$  par l'équation d'état de Murnaghan [13] donnée par l'expression suivante:

$$E(V) = \frac{BV}{B'} \left[ \frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'}}{B'-1} - 1 \right] + C^{ste} \quad (\text{V-1})$$

Où  $V_0$  est le volume à l'état fondamental. Le paramètre de réseau à l'équilibre  $a_0$  est donné par le minimum de la courbe d'énergie totale  $E_{\text{tot}}(V)$  (équation (V-2)). Le module de compressibilité  $B$  est déterminé par l'équation (V-3) et la dérivée du module de compressibilité  $B'$  est déterminée à partir de l'équation (V-2) :

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'-1)} \left[ v \left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (\text{V-2})$$

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{V-3})$$

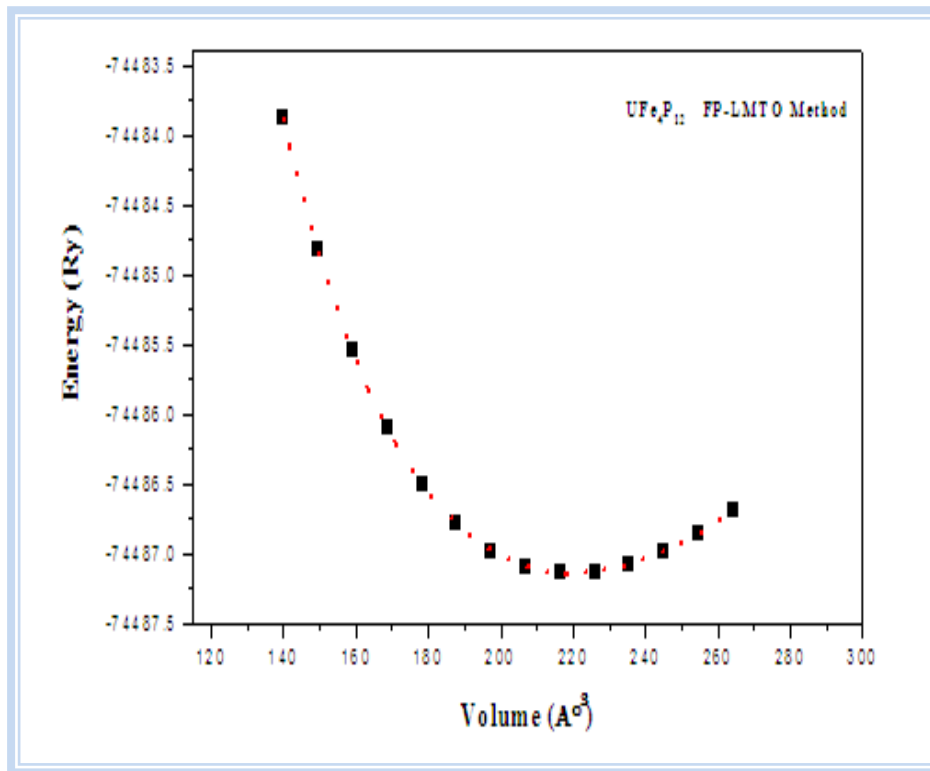


**Figure (V-1) :** Structure cristalline du skutterudite  $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$ .

La variation de l'énergie totale en fonction du volume est représentée par la figure (V-2).

Les valeurs obtenues du paramètre de réseau, module de compressibilité et sa dérivée ainsi que les positions atomiques  $y$  et  $z$  sont mentionnées dans le tableau (V-2) avec d'autres valeurs expérimentaux.





**Figure (V-2) :** Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour  $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$ .

Reference	$\text{UFe}_4\text{P}_{12}$		les positions atomiques de P		
	$a_0$ (Å)	B(GPa)	B'	y	z
Nos calculs	7.651	199.227	3.585	0.1491	0.3503
Exp [14]	7.7729	-	-	-	-
Exp [8]	7.2228	-	-	0.1494	0.3506

**Tableau (V-2) :** Le paramètre de réseau  $a_0$ , le module de compressibilité, sa dérivée première et les paramètres internes y et z du  $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$ .

On note que la LDA a sous estimé légèrement le paramètre de réseau d'environ 1.56% pour  $a_{eq}$  par rapport à la valeur expérimentale trouvée par Meisner et al [14]. La valeur du module de compressibilité et sa dérivée première (B et B') sont évaluées à 199.227 Gpa et 3.585 respectivement. A notre connaissance aucune valeur expérimentale ou théorique n'est apparue dans la littérature pour la comparer avec nos résultats théoriques.

### V.3- Les propriétés élastiques :

Il existe un grand nombre d'applications pour laquelle la connaissance du comportement des forces mécaniques du matériaux est nécessaire. Cela ne concerne pas seulement les

applications directement liées à la résistance des matériaux mais aussi pour laquelle les propriétés mécaniques peuvent être un facteur limitant pour d'autres propriétés.

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

Le comportement élastique des matériaux est lié à la rigidité des liaisons entre les atomes, sur un autre plan les propriétés élastiques d'un matériau dépendent de ces constantes élastiques  $C_{ij}$  [15], ces constantes établissent un lien entre le comportement mécanique et dynamique d'un cristal et donnent des informations importantes sur la nature des forces qui opèrent dans le solide. En particulier, elles fournissent des informations sur la stabilité de la structure, la rigidité et l'anisotropie des matériaux, elles sont donc le reflet de tous les changements microstructuraux.

Le domaine dans lequel la relation entre la force et la déformation est linéaire et réversible est dit domaine d'élasticité où les déformations sont petites et le solide reprend sa forme initiale lorsqu'on cesse la force. La loi de Hook établit que la déformation  $\epsilon_j$  est directement proportionnelle à la constante  $\sigma_i$  [16]. La constante de proportionnalité présente les constantes d'élasticité  $C_{ij}$  cette loi est donnée par la relation suivante :

$$\sigma_i = C_{ij} \epsilon_j \quad (i, j = 1, 2 \text{ et } 3) \quad (\text{V-4})$$

Le système cubique est caractérisé par trois constantes d'élasticité indépendantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ . On a évalués ces coefficients par la méthode de Mehl [17-18].

La constante  $C_{11}$  représente la mesure de la résistance à la déformation produite par une contrainte appliquée sur les plans (100), (010) et (001) suivant les directions  $\langle 100 \rangle$  (élasticité de longueur).  $C_{44}$  est la mesure de la déformation dans le cas d'une contrainte de cisaillement appliquée sur les plans (100), (010) et (001) suivant les diagonales (élasticité de la forme).  $C_{12}$  ne possède aucune interprétation physique simple ces combinaisons linéaires avec le  $C_{11}$  nous le module de compressibilité et de cisaillement.  $C_{12}$  ne possède aucune interprétation physique simple ces combinaisons linéaires avec le  $C_{11}$  nous le module de compressibilité et de cisaillement.

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

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2 / (1 - \delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{V-5})$$

Où  $\delta$  est la contrainte appliquée.

L'application de cette contrainte influe sur le calcul de l'énergie totale :

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + (C_{11} - C_{12})V\delta^2 + O[\delta^4] \quad (\text{V-6})$$

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

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

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} 0 & \delta/2 & 0 \\ \delta/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2 / (4 - \delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{V-7})$$

La forme finale de ce tenseur diagonale est donnée par :

$$\vec{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \delta/2 & 0 & 0 \\ 0 & -\delta/2 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2 / (4 - \delta^2) \end{pmatrix} \quad (\text{V-8})$$

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

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2}C_{44}V\delta^2 + O[\delta^4] \quad (\text{V-9})$$

Pour un cristal cubique isotrope, le module de compressibilité est défini comme le rapport de la pression hydrostatique au changement fractionnaire du volume produit par cette pression (élasticité de volume) :

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{V-10})$$

En combinant les équations (V-6) et (V-10), on peut déterminer facilement les deux constantes élastiques  $C_{11}$  et  $C_{12}$ , alors que la troisième constante élastique  $C_{44}$  est déduite directement de l'équation (V-9).

D'autres constantes mécaniques peuvent être déterminées à partir des constantes  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  comme ; le module de cisaillement  $G$  qui représente la résistance à la déformation plastique, est lié à la flexion des liaisons, dépend de la nature de ces liaisons et diminue en fonction de l'ionité. Le module de Young  $E$  est défini comme étant le rapport entre la déformation et le stress et le coefficient de poisson ( $\nu$ ) est le rapport de la contraction ou de la tension transversale à l'extension ou à la tension axiale. Les expressions de ces paramètres sont données par les relations suivantes [19-21]:

$$G = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (\text{V-11})$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{V-12})$$

$$\nu = \frac{3B - E}{6B} \quad (\text{V-13})$$

D'après le tableau (V-3), on voit que la valeur du module de compressibilité  $B$  calculée à partir des constantes élastiques est égale à celle obtenue à partir de la variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille unitaire en utilisant l'équation d'état de Murnaghan. Pour un système cubique, le facteur d'anisotropie est donné par la relation  $A = 2C_{44} / (C_{11} - C_{12})$ . Si le facteur d'anisotropie égale à 1 cela signifie que notre cristal est isotrope, tandis que toute

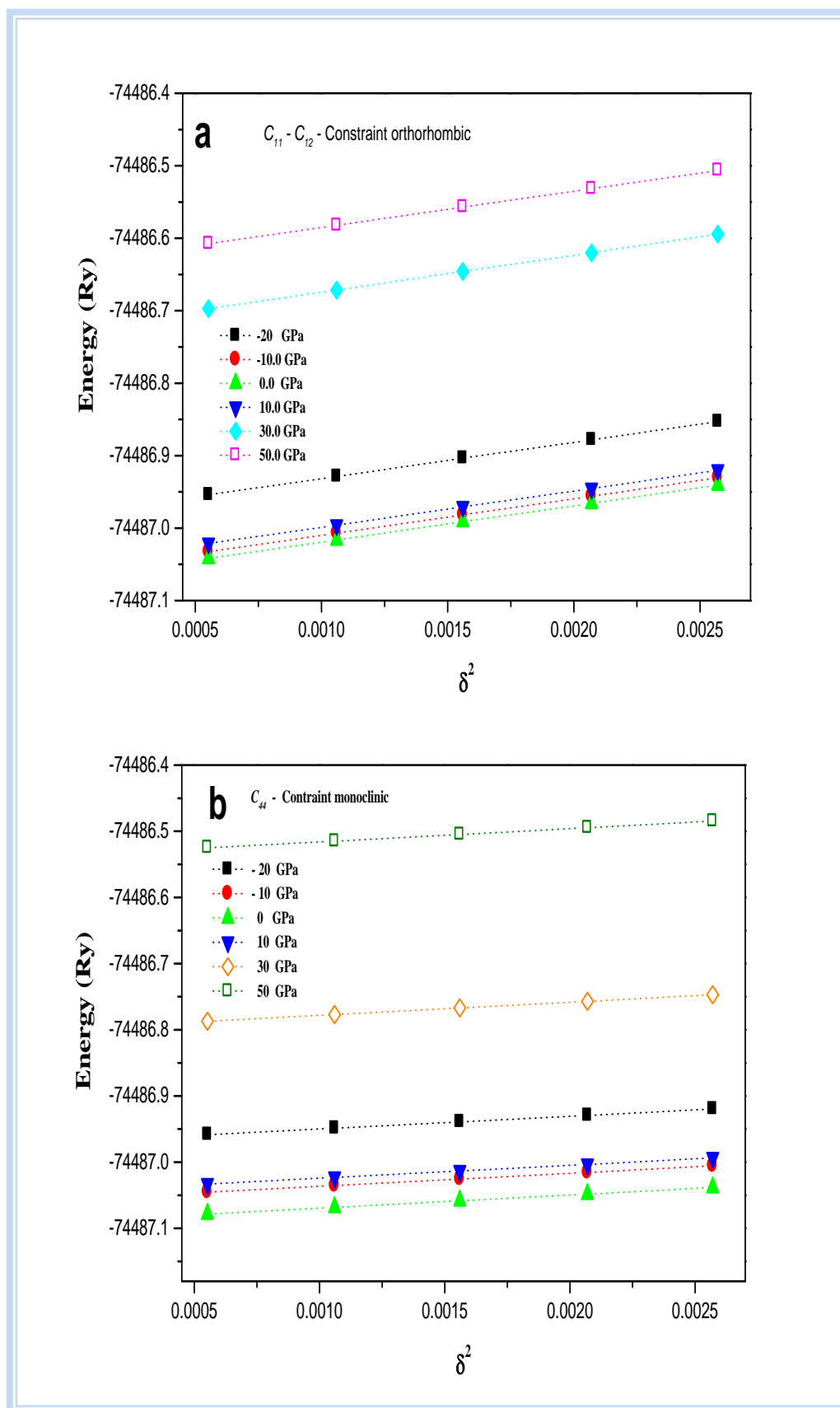
P(GPa)	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$B =$ ( $C_{11}+2C_{12}$ )	G	E	$\nu$	A	B/G
-20	418.69	-23.78	337.92	123.71	291.25	489.56	-0.16	1.5	0.4
-10	478.19	6.62	366.77	163.81	314.38	574.5	-0.08	1.55	0.5
0	524.11	36.787	386.83	199.227	329.56	637.3	-0.03	1.59	0.60
10	570.76	67.18	392.91	235.04	336.46	683.32	0.014	1.56	0.70
30	670.07	125.62	423.52	307.1	363.6	781.2	0.076	1.56	0.85
50	753.52	191.54	448.24	378.87	381.34	856.61	0.12	1.59	0.99

**Tableau (V-3):** Les constantes élastiques  $C_{ij}$  (en GPa), le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, le module de Young E, le coefficient de Poisson  $\nu$ , le paramètre d'anisotropie A et le rapport de Paugh pour différentes pressions hydrostatique.

déviations par rapport à 1 (valeur supérieure ou inférieure à 1) indique qu'il s'agit d'un cristal anisotrope ce qui signifie que le skutterudite  $UFe_4P_{12}$  est anisotrope. Paugh [22] propose le rapport B/G comme un critère à l'usinage, un rapport élevé est associé à la ductilité, tandis qu'une faible valeur indique la fragilité du matériau. La valeur critique qui sépare la ductilité de la fragilité est d'environ 1.75. Les valeurs calculées du rapport B/G montrent que le skutterudite  $UFe_4P_{12}$  est fragile. Le coefficient de poisson reflète des informations sur la plasticité des matériaux. La valeur typique du coefficient Poisson pour les matériaux covalents est d'environ 0,1, alors que pour les matériaux ioniques est d'environ 0,25 [23-25]. On remarque pour  $UFe_4P_{12}$  que le coefficient de poisson est inférieur à 0.25 pour des pressions allant de -20Gpa à 50 Gpa, alors on peut dire que les forces interatomiques sont dominantes pour  $UFe_4P_{12}$ .

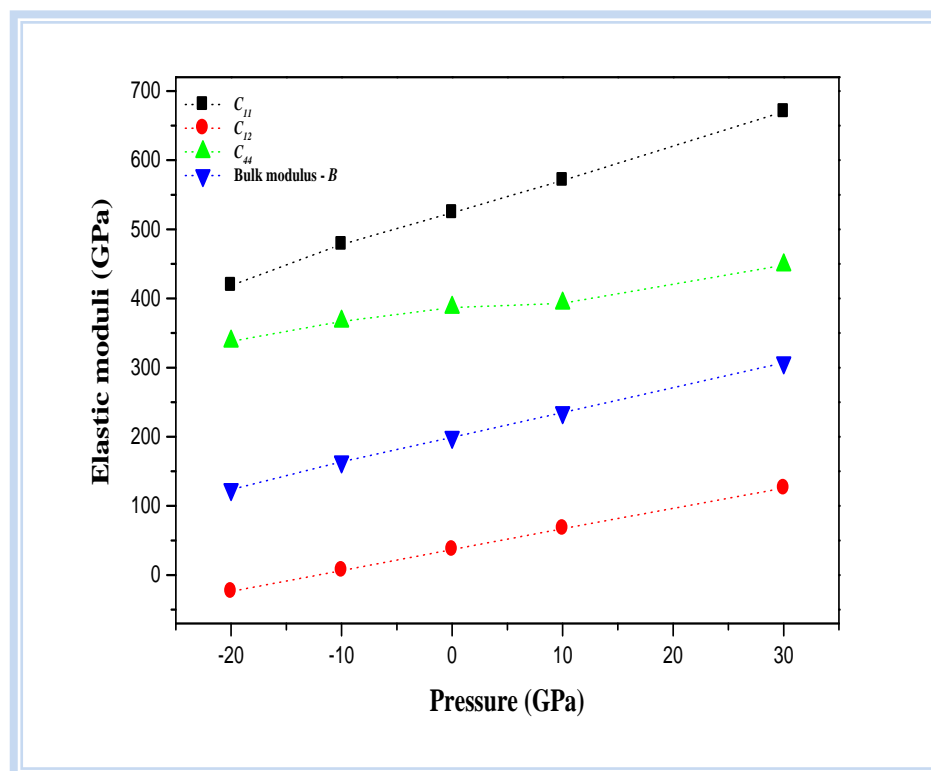
L'analyse systématique de la stabilité d'un solide est généralement attribuée à Born [26, 27]; cet auteur a formulé des critères de stabilité d'un cristal en effectuant un développement de l'énergie interne en série de puissance des contraintes, tout en considérant l'énergie positive. Ces critères de stabilité regroupent un ensemble de conditions sur les modules d'élasticité du cristal qui sont:  $C_{11} - C_{12} > 0$ ,  $C_{11} > 0$ ,  $C_{44} > 0$ ,  $(C_{11} + 2C_{12}) > 0$  et  $C_{12} < B < C_{11}$ .

La variation de l'énergie totale en fonction de contrainte appliquée au orthorhombique et monoclinique de  $UFe_4P_{12}$  est représenté dans la figure (V-3).



**Figure (V-3):** Variation de l'énergie totale en fonction de la contrainte appliquée au orthorhombique et monoclinique de  $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$ .

La figure (V-4) présente la variation des constantes élastiques  $C_{11}, C_{12}, C_{44}$  et le module de compressibilité  $B_0$  de  $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$ , il est clair que les constantes élastiques augmentent linéairement lorsqu'on augmente la pression, et la constante  $C_{11}$  est la plus sensible au changement de la pression.



**Figure (V-4) :** Variation des constantes élastiques  $C_{ij}$  et le module de compressibilité  $B$  en fonction de la pression de  $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$ .

#### V.4- Les propriétés thermodynamiques :

La détermination des propriétés thermodynamiques permet d'une part de progresser sur la compréhension et la prédiction des comportements de matériaux existants ou nouveaux (stabilités chimique et thermique, stabilité et comportement mécanique, phases et microstructures,...) et d'autre part de fournir des données essentielles pour l'optimisation des procédés d'élaboration de ces mêmes matériaux et l'analyse de leur futur comportement dans leur environnement. Pour calculer les propriétés thermodynamique du cristal  $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$  aux températures élevées et pressions élevées, nous avons appliquée l'approximation quasi-harmonique de Debye implémentée le program Gibbs [28]. L'approximation quasi-harmonique de Debye nous permet d'obtenir toutes les quantités thermodynamique à partir de calcul de l'énergie totale en fonction du volume unitaire ( $E(V)$ ). Les propriétés thermiques sont

déterminées pour des températures allant de 0 à 3000 K, où le modèle quasi-harmonique reste entièrement valable. Dans lequel La fonction de Gibbs  $G^*(V, P, T)$  est exprimée comme suit :

$$G^*(V; P; T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}[\theta_D(V); T] \quad (\text{V-14})$$

Où,  $E(V)$  est l'énergie totale par maille unitaire,  $PV$  correspond à la condition de pression hydrostatique constante,  $\theta_D(V)$  est la température de Debye, et  $A_{\text{vib}}$  est l'énergie libre de Helmholtz. Selon le modèle de Debye quasi-harmonique de la densité des états de phonons,  $A_{\text{vib}}$  est écrit comme suit [29]:

$$A_{\text{vib}}(\theta_D, T) = nK_B T \left[ \frac{9\theta_D}{8T} + 3 \ln \left( 1 - e^{-\theta_D/T} \right) - D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) \right] \quad (\text{V-15})$$

Où,  $n$  est le nombre d'atomes par unité,  $K_B$  est la constant de Boltzmann,  $D(\theta_D/T)$  est l'intégrale de Debye. Pour un solide isotrope,  $\theta_D$  est exprimée en [28,30]:

$$\theta_D = \frac{\hbar}{K_B \left( \left[ 6\pi^2 n V^{1/2} \right] \right)^{1/3} f(\sigma) \sqrt{\frac{B_s}{M}}} \quad (\text{V-16})$$

Où,  $M$ , est la masse moléculaire par cellule unitaire et le volume  $B_s$  est le module de mesure de la compressibilité adiabatique des cristaux, qui est approximée par la compressibilité statique [31]:

$$B_s \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (\text{V-17})$$

Détails concernant les quantités  $f(\sigma)$  et  $B_s$  sont donnés dans les références [32,33]. Le coefficient de Poisson  $\nu$  est évalué à 0.25 [34]. Par conséquent, la fonction de Gibbs  $G^*$  est une fonction de  $(V, P, T)$  est minimisée en respectant le volume  $V$ :

$$\left[ \frac{\partial G(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (\text{V-18})$$



En résoudre l'équation (IV-18), nous obtenons une équation thermique (EOS)  $V(P, T)$ . La Capacité calorifique (de chaleur) à volume constant  $C_V$  et de coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  est donné par [35]:

$$C_V = 3nK_B \left[ 4D \left( \frac{\theta_D}{T} \right) - \frac{\left( \frac{3\theta_D}{T} \right)}{e^{\theta_D/T} - 1} \right] \quad (\text{V-19})$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T T} \quad (\text{V-20})$$

Où,  $\gamma$  est le paramètre Grüneisen, qui est défini comme:

$$\gamma = - \frac{d \ln(\theta_D(V))}{d \ln V} \quad (\text{V-21})$$

Grâce au modèle de Debye quasi-harmonique, on peut calculer les grandeurs thermodynamiques du composé  $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$  pour différentes températures à partir des données E-V calculées à  $T = 0$  et  $P = 0$ . La vitesse moyenne du son est [36]:

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (\text{V-22})$$

D'où  $v_l$  et  $v_t$  sont vitesses d'ondes longitudinales et transversales obtenus en utilisant le module de compressibilité  $B$  et le module de cisaillement  $G$  en utilisant l'équation (V-10) et (V-11), respectivement [37]:

$$v_l = \left( \frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{V-23})$$

$$v_t = \left( \frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{V-24})$$

Le symbole  $\rho$  est la densité obtenue à partir des paramètres de maille et les masses moléculaires cristallines.

La température de Debye et les vitesses d'ondes élastiques (moyenne, longitudinale et transversale) pour  $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$  sont mentionnées dans le tableau (V-4), malheureusement nous n'avons trouvés aucune donnée expérimentale ou théorique pour les comparer.

Pression (GPa)	$v_l$ (m/s)	$v_t$ (m/s)	$v_m$ (m/s)	$\theta_D$ (K)
-20	9284.49	7002.24	7512.815	461.35
-10	9876.74	7244.27	7809.53	575.625
0	10368.98	7448.62	8056.71	607.51
10	10728.17	7526.18	8169.93	650.96
30	11540.46	7817.381	8527.98	710.812
50	12222.15	8012.406	8777.717	822.5

**Tableau (V-4):** La vitesse d'onde élastique longitudinal, transversal et moyenne ( $v_l, v_t$  et  $v_m$  en m/s) et la température de Debye ( $\theta_D$  en K) du composé  $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$ .

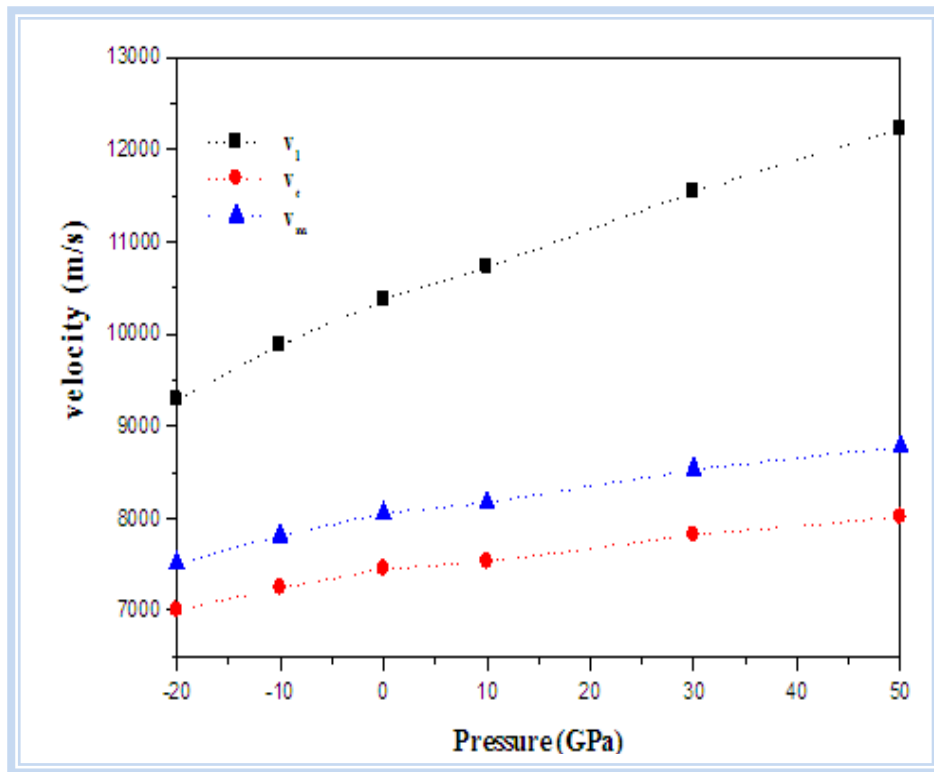
La figure (V-5) indique que la vitesse d'onde élastique longitudinale augmente linéairement lorsqu'on augmente la pression et forme une pente de 41,15 m / s, nous l'avons comparé à celles moyenne et transversale qui sont de l'ordre de 13,94 m / s et 17,50 m / s respectivement

La variation de la capacité calorifique à volume constant est représentée sur la figure (V-6). Cette courbe indique que  $C_v$  augmente rapidement en fonction de la température pour  $T < 500\text{K}$ , au delà de cette température l'augmentation de  $C_v$  devient lente, pour  $T > 750\text{K}$   $C_v$  converge vers une valeur constante que l'on appelle la limite de Dulong-Petit.

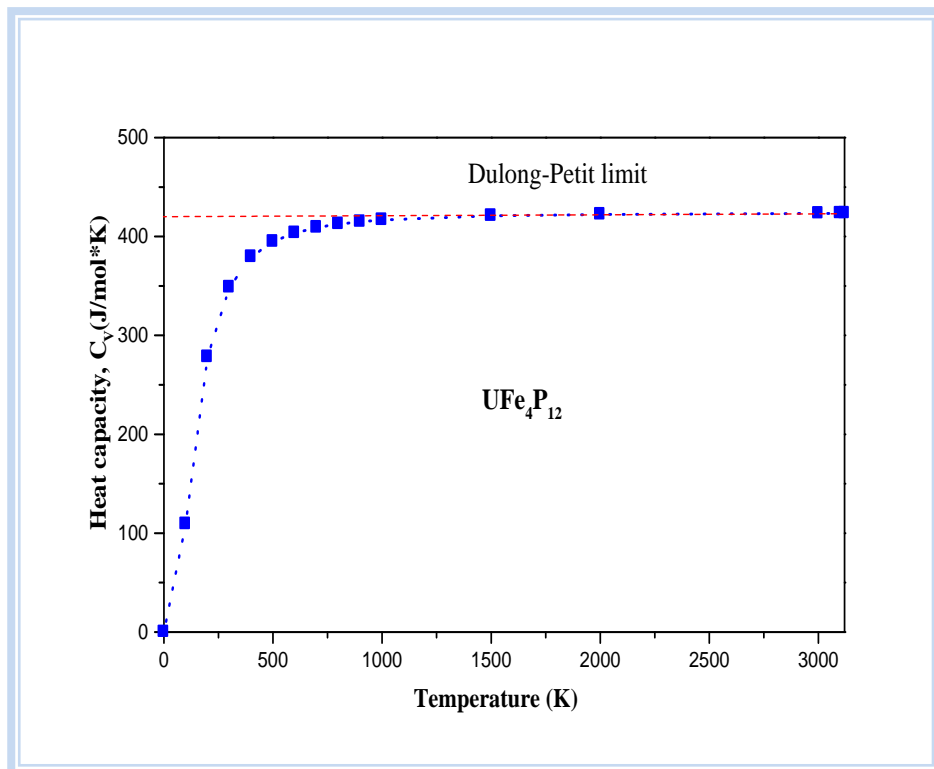
La figure (V-7) montre la variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température, il est clair que le coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  augmente avec l'augmentation de la température. A une pression fixe  $\alpha$  présente une forte augmentation avec l'augmentation de la température jusqu'à 350K, au dessus de cette température  $\alpha$  rapproche progressivement à une augmentation linéaire à des températures élevées.

À partir de figure (V-8), on remarque que  $\theta_D$  est un peu prés constante de 0K à 200K et commence à décroît linéairement lorsque la temperature augmente, à une temperature fixe, la temperature de Debye augmente linéairement avec l'augmentation de la pression. Pour  $P=0\text{Gpa}$

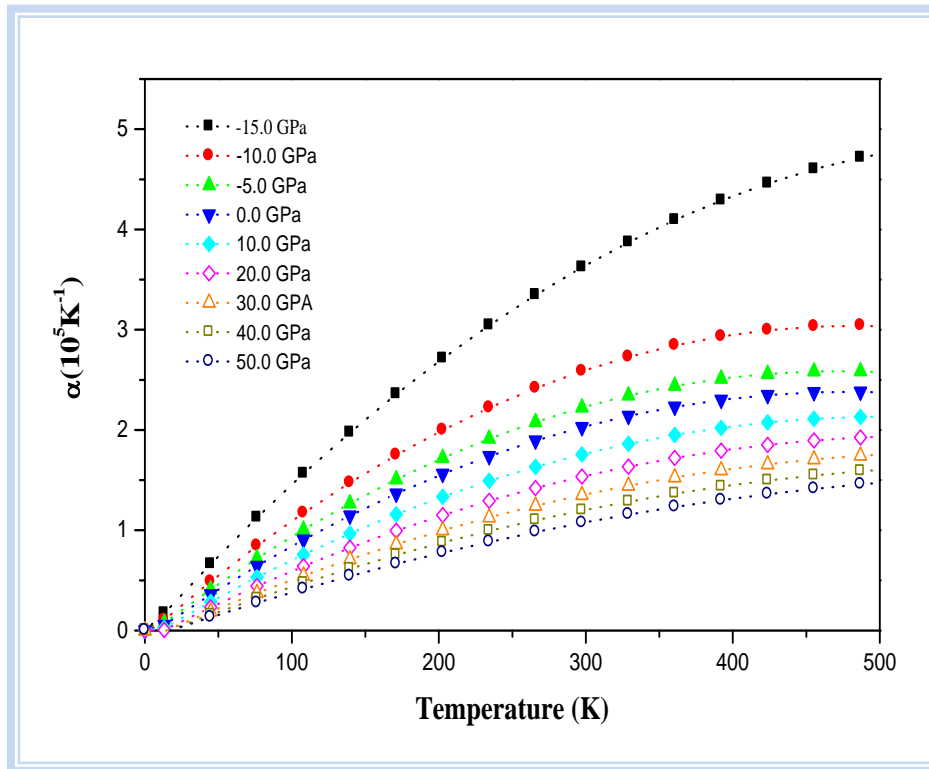
et  $T=0\text{K}$  la valeur de  $\theta_D$  est égal à  $612\text{K}$  elle est très proche de la valeur calculé à partir des constantes élastiques (tableau (V-4)).



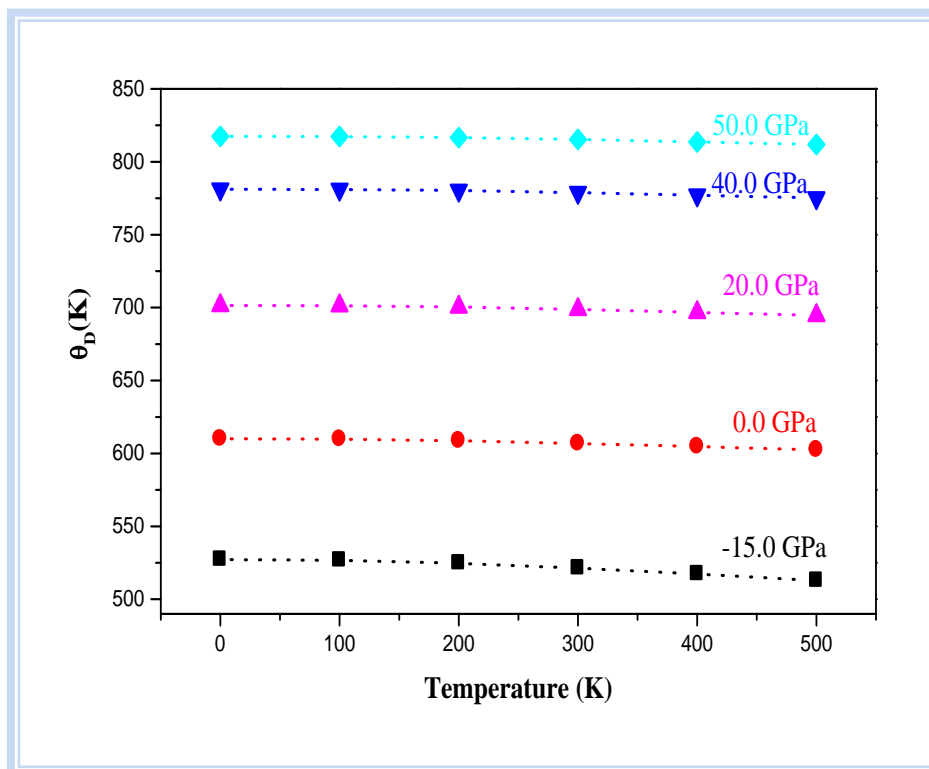
**Figure (V-5) :** Variation de la vitesse d'onde élastique moyenne, longitudinale et transversale en fonction de la pression pour  $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$ .



**Figure (V-6) :** Variation de la capacité calorifique en fonction de la température pour  $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$ .

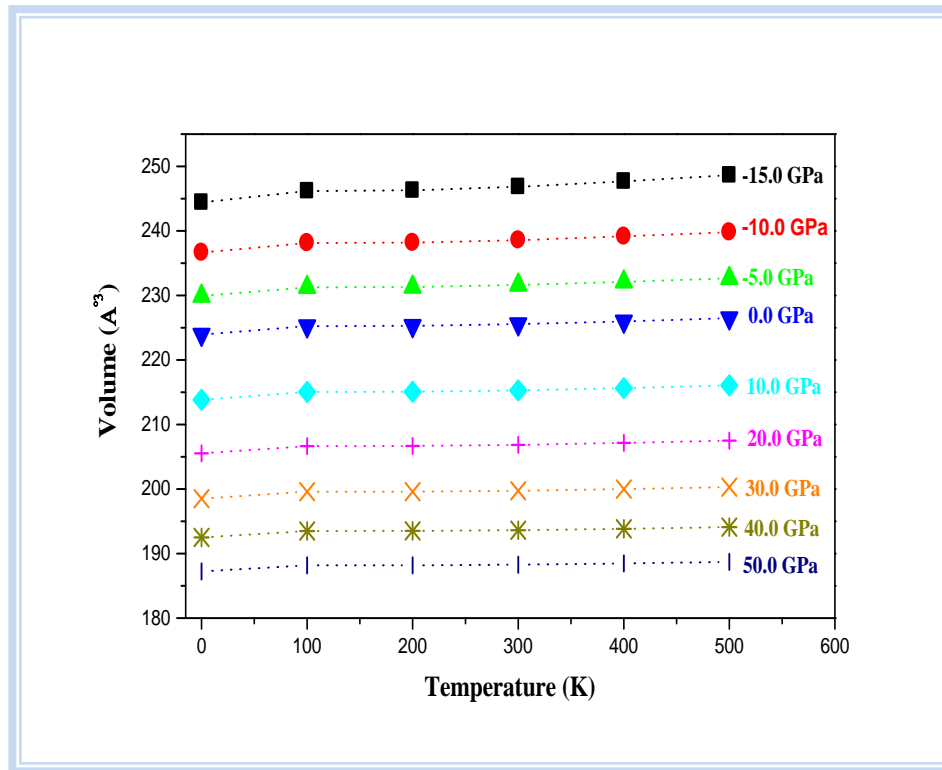


**Figure (V-7) :** Variation du coefficient de dilatation thermique en fonction de la température à différentes pressions pour  $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$ .



**Figure (V-8) :** Variation de la température de Debye  $\theta_D$  en fonction de la température à différentes pressions pour  $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$ .

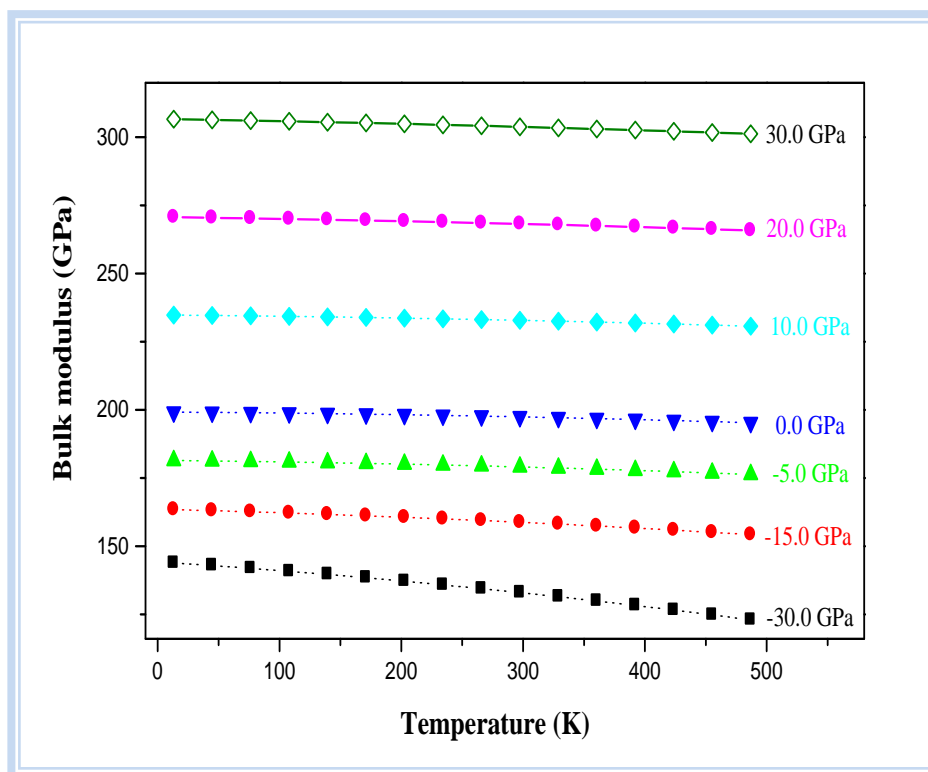
La variation du volume  $V$  de la maille unitaire en fonction de la température à des pressions différentes est illustrée dans la figure (V-9). On voit que le volume  $V$  augmente avec l'augmentation de la température, il devient important à des températures supérieures à 100 K, et d'un autre côté le volume  $V$  de la maille diminue avec l'augmentation de la pression à des températures fixes.



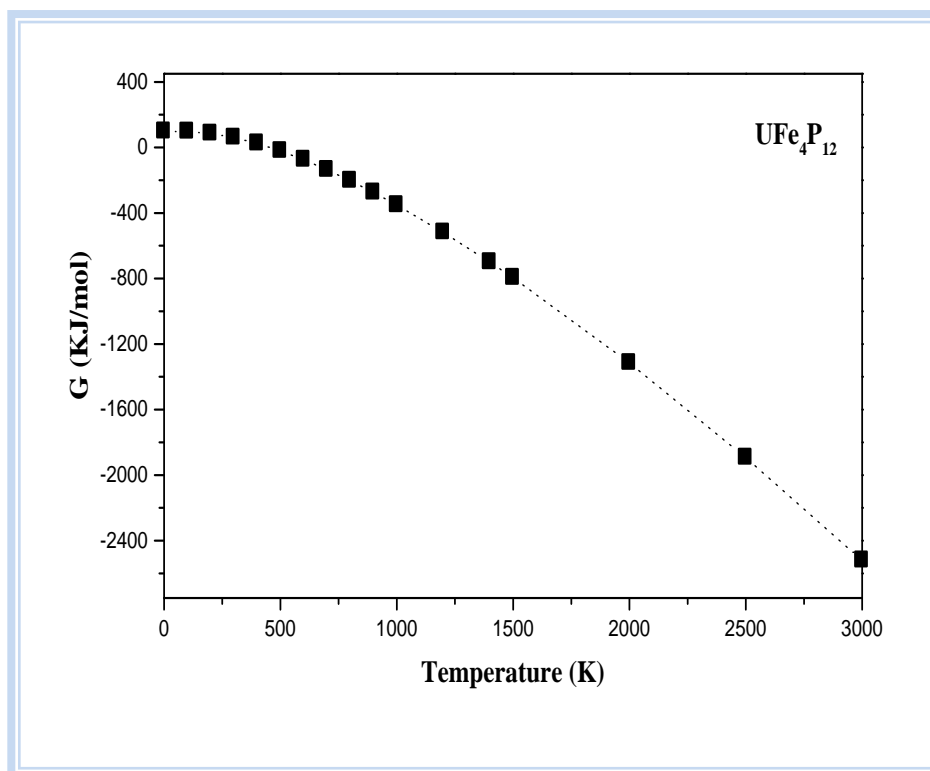
**Figure (V-9) :** Variation du volume  $V$  de la maille unitaire en fonction de la température à différentes pressions pour  $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$ .

La figure (V-10) présente la variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions. On note que le module de compressibilité est presque constant de 0 K à 100 K et commence à diminuer linéairement lorsque la température augmente pour  $T > 100$  K. La compressibilité augmente avec l'augmentation de la température à une pression fixe et décroît avec la pression à une température fixe. À des conditions ambiantes, le module de compressibilité est égal à 199.227 GPa.

La figure (V-11) montre que l'énergie de Gibbs diminue positivement à des températures entre 0 K et 400 K, au-dessus de cette température l'énergie de Gibbs diminue linéairement avec des valeurs négatives selon la formule  $dG = -SdT$ .



**Figure (V-10) :** Variation du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions pour  $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$ .



**Figure (V-11) :** La variation de l'énergie de Gibbs à  $P= 0$  Gpa.

### V.5- Les propriétés électroniques :

La topographie des structures des bandes du skutterudite  $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$  pour différentes pression est représentée sur la figure (V-12), qui indique clairement un pseudo gap qui apparait au dessus du niveau de Fermi au point de symétrie  $\Gamma$ , cette propriété caractérise les skutterudites, en particulier pendant le passage du phosphore par le niveau de fermi. Le passage de la bande est poussé vers le bas par l'effet de répulsion de résonance des états f de l'uranium. Nos calculs de la structure de bande montrent que le skutterudites  $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$  est un semi métal, en outre notre conclusion est confirmée par les calculs de structure de bande de Galvin et al [38] en utilisant la méthode tight binding. les valeurs calculées des gaps sont illustrées dans le tableau (V-5).

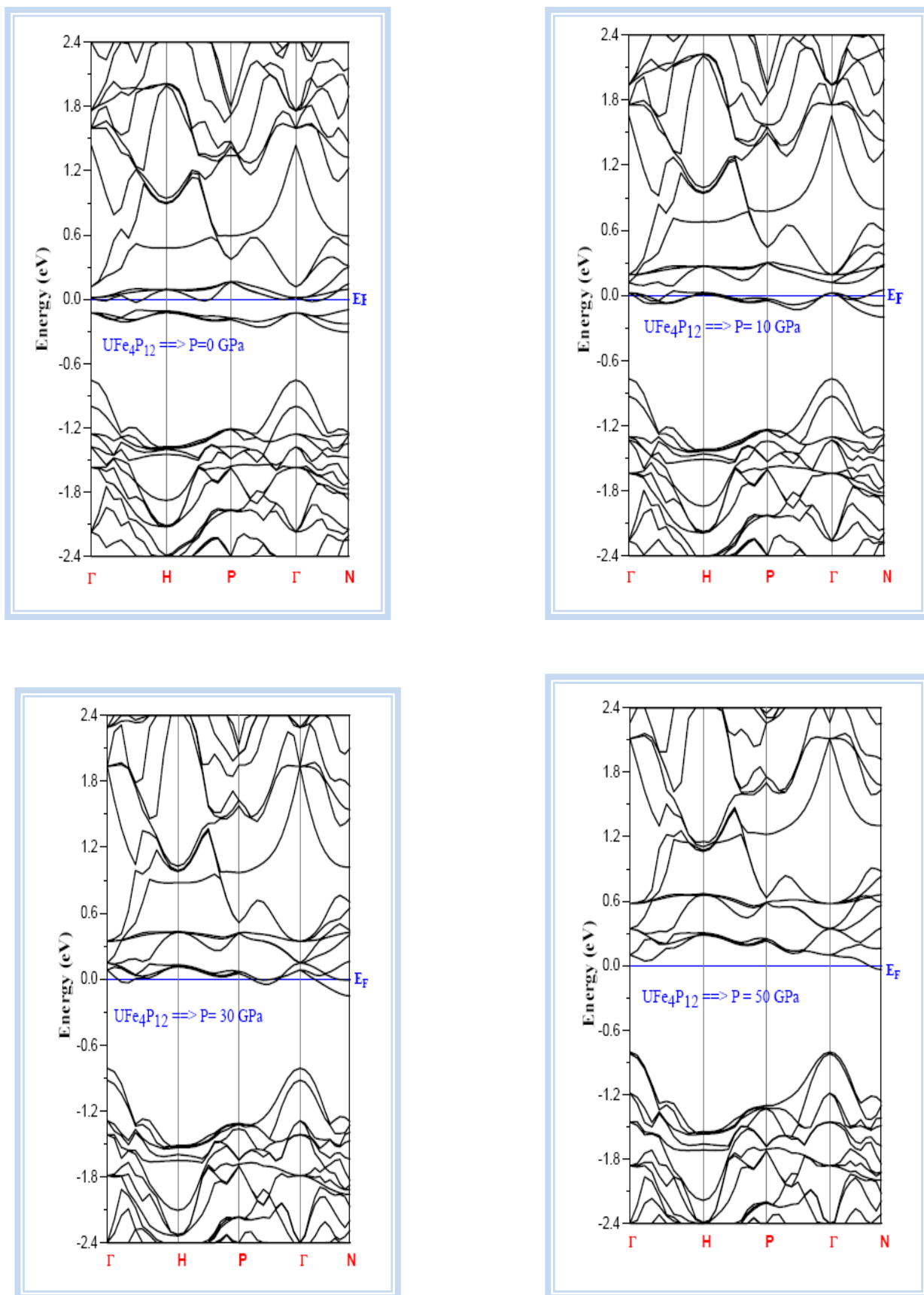
Pression (GPa)	$\Gamma$ -N	$\Gamma$ - $\Gamma$	$\Gamma$ -P	$\Gamma$ -H
0	0.59337	0.79206	0.74365	0.78594
10	0.59813	0.82634	0.76024	0.81151
30	0.65511	0.88985	0.86115	0.9214
50	0.64654	0.87978	0.87366	0.95268
autres calc	$\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$	0.004064 <sup>a</sup>	-0.01947 <sup>a</sup>	-0.02839 <sup>a</sup>
	$\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$		0.442 <sup>b</sup>	

<sup>a</sup>Ref. [39]

<sup>b</sup>Ref. [40]

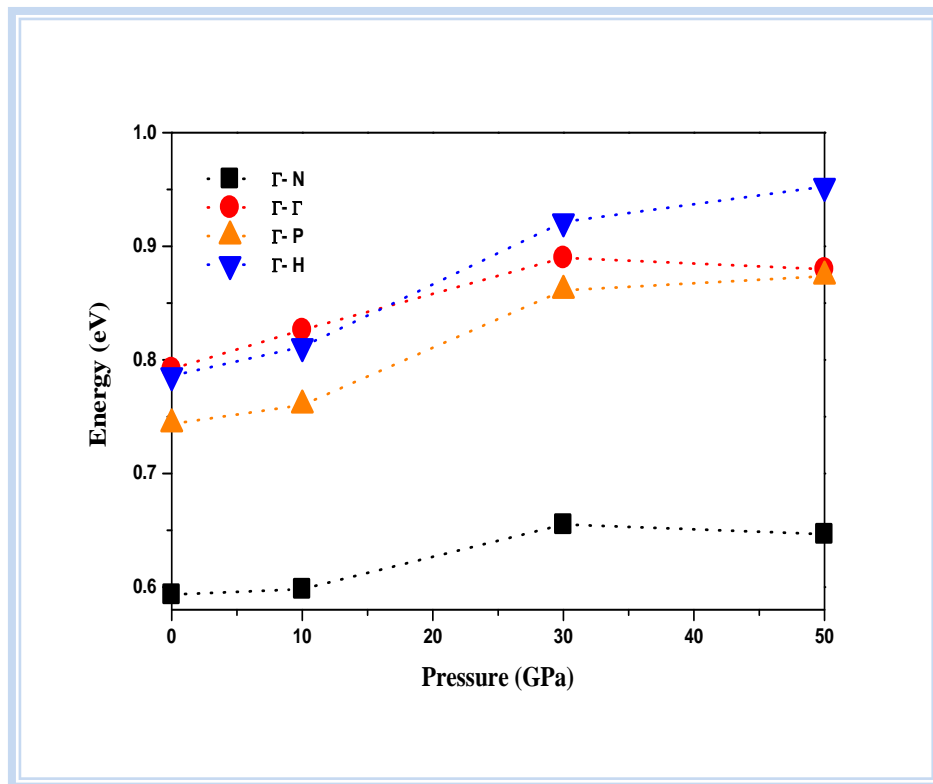
**Tableau (V-5) :** Energie de gap (eV) pour  $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$  pour différentes pression.

Le calcul de la variation de la structure de bande à des pressions égales à 0, 10, 30 et 50 GPa (figure (V-13)) montre que les gaps  $\Gamma$ -H et  $\Gamma$ -P augmentent lorsque la pression augmente tandis que les variations  $\Gamma$ - $\Gamma$  et  $\Gamma$ -N atteignent la valeur maximale pour  $P=30$  GPa, au-dessus de cette valeur le gap diminue.



**Figure (V-12) :** Structure de bande électronique le long des directions des hautes symétries dans la zone de Brillouin de  $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$  pour 0, 10, 30 et 50 GPa respectivement.





**Figure (V-13):** Energie de bande en fonction de la pression pour  $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$ .

## Références:

- [1] S. Y. Savrasov, D. Savrasov, *Phy. Rev. B*: 46 (1992)12181–12195.
- [2] S. Y. Savrasov, *Phy. Rev. B* 54 (1996) 16470–16486.
- [3] P.Hohenberg and W.Kohn, *Phys.Rev.B* 864, 136 (1964).
- [4] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* 140, A 1133 (1965).
- [5] J. P.Perdew, A.Zunger, *Phy. Rev. B* 23 (1981)5048–5079.
- [6] J.P.Perdew, Y.Wang, *Phy. Rev. B* 45 (1992)13244–13249.
- [7] P. Blochl, O.Jepsen, O.K. Andersen, *Physical Review B: Condensed Matter* 49 (1994) 16223–16233.
- [8] H. Nakotte, N.R. Dilley, M.S. Torikachvili, H.N. Bordallo, M.B. Maple, S. Chang, A. Christianson, A.J. Schultz, C.F. Majkrzak, G. Shirane. *Physica B* 259-261 (1999) 280-282.
- [9] D. H. Galvan, N. R. Dilley, and M. B. Maple *Physical Review B*68 (2003) 115110-1151118.
- [10] S. V. Dordevic, N. R. Dilley, E. D. Bauer, D. N. Basov, and M. B. Maple. *Physical Review B* Volume 60, Number 16 (1999-II) 11321-11328.
- [11] T. D. Matsuda, A. Galatanu, Y. Haga, S. Ikeda, E. Yamamoto, M. Hedo, Y. Uwatoko,.
- [12] Y. Tokunaga, T. D. Matsuda, H. Sakai, H. Kato, S. Kambe, R. E. Walstedt, Y. Haga, Y. Onuki, and H. Yasuoka. *Phys. Rev. B*71 (2005), 045124-045129.
- [13] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl Acad. Sci. USA*,30, (1944), 244.
- [14] G. P. Meisner, M. S. Torikachvili, K. N. Yang, M. B. Maple, R. P. Guertin. *J. Appl. Phys.* 57, 3073(1985); doi:10.1063/1.335217.
- [15] N. W.Ashcroft, N. D. Mermin, *Physique des solides* (EDP Science, 2002).
- [16] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 7<sup>th</sup> edition (Dunod, Paris 1998).
- [17] M.J. Mehl, J.E. Osburn, D.A. Papaconstantopoulos, B.M. Klein, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 10311.
- [18] M.J. Mehl, B.M. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, in: J.H. West- Brook, R.L. Fleisher (Eds.), *Principles Intermetallic Compounds*, vol. 1, Wiley, New York, 1995 (Chapter9).

- [19] M. J. Mehl, B.K. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, Intermetallic compound: principle and practice, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleischer (Eds.), Principles, vol. I, John Wiley and Sons, 1995.
- [20] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Taubner, Leipzig, 1928.
- [21] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, Elastic Constants and Their Measurements, McGraw-Hill, New York, NY, 1973.
- [22] S.F. Pugh, Philos. Mag. 45 (1954) 823.
- [23] M. H. Ledbetter, in: R.P. Reed, A.F. Clark (Eds.), Materials at Low Temperatures, American Society for Metals, OH, 1983.
- [24] V.V. Brazhkin, A.G. Lyapin, R.J. Hemley, Philosophical Magazine A82 (2002) 231–253.
- [25] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, Annual Review of Materials Science 31(2001)1–23.
- [26] M. Born, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 36, 160 (1940).
- [27] M. Born et K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, édité par larendon, Oxford (1956).
- [28] M.A. Blanco, E. Francisco and V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57
- [29] *Struct. Theochem.* 368 (1996) 245.
- [30] M. Florez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, and A. Martin Pendas, *Phys. Rev. B* 66 (2002) 144112
- [31] S. Fahy, K. J. Chang, S. G. Louis, M. L. Cohen *Phys. Rev B* 35 (1989) 7840.
- [32] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco and A. Martin Pendas, *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 1595.
- [33] E. Francisco, M.A. Blanco and G. Sanjurjo, *Phys. Rev. B* 63 (2001) 094107.
- [34] J.P. Poirier, *Introduction to the Physics of the Earth's Interior*, vol. 39, Cambridge University Press, Oxford, 2000.
- [35] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. London A* 65 (1952) 349.
- [36] W. Voigt, *Semiconductors and semimetals*, *Lehrbuch der Kristallphysik*, edited by Taubner, Leipzig (1929).
- [37] E. Schreiber, O. L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurements*,

(New York: McGraw-Hill), 1973.

- [38] D.H. Galván, N.R. Dilley, M.B. Maple, A. Posada-Amarillas, A. Reyes-Serrato, J.C. Samaniego Reyna, *Phys. Rev. B* 68, 115110 (2003).
- [39] M. Ameri, K. Boudia, R. Khenata, B. Bouhafs, A. Rais, S. Bin Omran, B. Abidri, Y. Al-Douri, *Materials Science in Semiconductor Processing* 16 (2013) 1508–1516.
- [40] Mohammed Ameri, Belfedhal Abdelmounaim, Mokhtar Sebane, Rabah Khenata, Dinesh Varshney, Bachir Bouhafs, Y. Al-Douri, Keltouma Boudia and Ibrahim Ameri, *Molecular Simulation*, 2013, <http://dx.doi.org/10.1080/08927022.2013.854898>.

***Conclusion***

## Conclusion générale

---

Cette thèse a permis d'élucider le statut actuel en utilisant une simulation de type ab-initio pouvaient venir compléter, voire même se substituer aux données expérimentales. Les calculs théoriques sont en mesure d'apporter un appui à l'expérience en confirmant des hypothèses ou en apportant une interprétation fondamentale à un phénomène concret. Dans les cas les plus délicats, on pourrait même présumer que la théorie puisse fournir des réponses fiables qui aideraient à la compréhension et à l'interprétation des phénomènes physico-chimiques difficiles à caractériser expérimentalement.

L'outil employé pour effectuer cette étude est la méthode FP-LMTO dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange-corrélation est traité par l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation du gradient généralisée (GGA).

Dans la première partie de ce travail nous avons effectués une étude des propriétés structurales et électroniques des binaires KS, KSe, KTe et les alliages ternaire  $KS_xSe_{1-x}$ ,  $KS_xTe_{1-x}$  et  $KSe_xTe_{1-x}$  en utilisant la LDA et GGA. Nos composées binaires KS, KSe et KTe cristallisent dans la structure CsCl, les calculs des structures de bandes indiquent que les trois binaires présentent un gap indirecte dans la structure CsCl.

L'étude des alliages ternaires à été réalisé dans la structure NaCl de 8 atomes, nous avons déterminés les paramètres de réseaux  $a_0$ , les modules de compressibilités B et leurs dérivées premières B pour ( $x=0.25, 0.5$  et  $0.75$ ), nous avons calculés la variation des paramètres des réseaux et les modules de compressibilité en fonction de la concentration  $x$  suivant la loi de Vegard.

Les calculs des structures des bandes électroniques ont montrés que les alliages ternaires  $KS_xSe_{1-x}$ ,  $KS_xTe_{1-x}$  et  $KSe_xTe_{1-x}$  possèdent un gap direct au point  $\Gamma$ . Les origines physiques provoquant un écart à la linéarité (paramètre du bowing) é été analysée par l'approche de Zunger.

La deuxième partie de ce travail est consacré à l'étude des propriétés structurales, élastiques, thermodynamiques et électroniques du skutterudites ternaires  $UFe_4P_{12}$ . Les propriétés structurales telles que le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée sont en bon accord avec les données expérimentales et les valeurs théoriques disponibles. On vu que la LDA a sous-estimé le paramètre du réseau. Cette partie a été suivie par l'étude des propriétés élastiques, les constantes élastiques du skutterudite  $UFe_4P_{12}$  obéissent aux conditions de stabilité mécaniques des cristaux cubiques et indiquent que skutterudite  $UFe_4P_{12}$  présente un

## Conclusion générale

---

comportement anisotrope avec la présence des forces interatomiques qui sont dominantes et il est classé comme un matériau fragile

Se basant sur une approche ab-initio utilisant l'énergie de Gibbs, les propriétés thermodynamiques sont calculées à haute température et haute pression, La capacité thermique  $C_v$  augmente avec l'augmentation de la température et tend vers la limite de Dulong Petit pour  $T > 750\text{K}$ .

- Le coefficient de dilatation thermique augmente avec l'augmentation de la température et rapproche à une augmentation linéaire pour  $T > 350\text{ K}$ .
- à une température donnée La température de Debye augmente linéairement avec l'augmentation de la pression, et le volume  $V$  de la maille unitaire diminue avec l'augmentation de la pression.
- Le module de compressibilité décroît linéairement pour  $T > 100\text{K}$ , La valeur de l'énergie de Gibbs diminue en fonction de la température.

Les calculs de la structure électronique ont révélé la présence d'un pseudo gap au dessus de niveau de fermi au point de symétrie  $\Gamma$ .

Notre contribution d'étudier ces matériaux n'est que le début pour l'étude de toutes les propriétés que présentent ces types de matériaux. Nos perspectives seraient l'étude des propriétés élastiques et thermodynamiques sous conditions extrêmes de cette famille de skutterudites et l'étude des alliages ternaires à base de potassium qui apparaissent très intéressants à l'étudier.