

N° d'ordre:



MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE



Université Djillali Liabès de Sidi Bel-Abbès

Faculté des Sciences exactes

Département de physique

THESE DE DOCTORAT

Présenté par:

LAOUFI Mustapha Samir

Pour l'obtention le grade de

Docteur es science

Spécialité: Sciences Physiques

Option: Sciences des matériaux

THÈME

Contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques des alliages à base de terres rares XFe_4P_{12} ($X=Tb, Dy$) par la méthode de premier principe.

Soutenu le: 2016 devant le jury :

BOUHAFS Bachir	PR	U. Djillali Liabès - SBA	Président
AMERI Mohammed	PR	U. Djillali Liabès - SBA	Directeur de Thèse
MOULAY Noureddine	MCA	U. Djillali Liabès - SBA	Examineur
BOUDIA Keltouma	MCA	C.U.Tissemsilet	Examineur
ARBOUCHE Omar	MCA	C.U. de SAIDA	Examineur

REMERCIEMENTS

Un très grand merci au bon DIEU qui est toujours présent avec moi dans le bonheur et dans le pire.

Je tiens à exprimer mes remerciements à un certain nombre des personnes.

*Mes remerciements vont tout d'abord à mon directeur de recherche, le docteur **M Ameri Mohamed**, qu'il trouve en ces quelques mots toutes mes reconnaissances et mon gratitude, pour son assistance, ses conseils et sa compréhension pour sa disponibilité et son sollicitude au long de ce travail, où j'ai eu beaucoup de doute et d'incertitude. Je salue son esprit critique et encouragements qui m'ont permis de mener ce travail à terme.*

*C'est un immense honneur et un plaisir que me fait **M Bouhafz BACHIR** professeur à L'UNIVERSITE DE **SIDI BEL-ABBES** en acceptant de présider mon jury de thèse.*

*J'adresse également mes sincères remerciements à **M. Moulay Noureddine** docteur à L'UNIVERSITE DE **SIDI BEL-ABBES**, **Mme. Boudia Keltouma** docteur à L'UNIVERSITE DE **Tissemsilet** et **M. Omar ARBOUCHE** docteur de l'Université de **SADA** d'avoir accepté d'être les examinateurs de ce manuscrit.*

NOMENCLATURE

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

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

ρ La densité

v_m La vitesse de son moyenne

Quelques constantes

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

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

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

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

c Vitesse de la lumière dans le vide : $2,997\ 927\ 58(1)$ m.s⁻¹

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

Indices et exposants

fond Relatif à l'état fondamental.

MT Muffin-Tin.

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

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

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

DFT Théorie de la fonctionnelle de la densité.

LDA Approximation de la densité local.

GGA Approximation du gradient généralisé.

Liste des figures

Figure	Titre	Page
Figure I.1	Interdépendance des équations de Kohn-Sham	13
Figure I.2	Le schéma du calcul self consistant de la fonctionnelle de densité.	17
Figure II.1	Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse	27
Figure II.2	Figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel.	29
Figure II.3	Une représentation qualitative des fonctions de base (LMTO) et (LAPW).	36
Figure III.1	Structure cristalline d'une skutterudite, les atomes M forment huit sous réseaux cubiques (site 8c) dans lesquels, pour six d'entre eux . viennent s'insérer les atomes X arrangés en plans rectangulaires (site 24g) .Les deux cubes restant sont vides et peuvent accueillir des atomes .les atomes M sont en coordination octaédrique.	45
Figure III.2	Structure des skutterudites remplies	46
Figure III.3	Premières couches de coordination de l'atome de terre-rare en site 2a. a) icosaèdre de pnictogènes. b) cube de métaux de transition. c) cube de terres-rares	47
Figure III.4	Modèle de la cage icosédre de pnictogène.	47
Figure III.5	Structure cristalline de la skutterudite remplie $DyFe_4P_{12}$ et $TbFe_4P_{12}$.	50
Figure: III.6	Parallélépipède rectangle de base pour l'étude théorique.	53
Figure IV.1	Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $DyFe_4P_{12}$ et $TbFe_4P_{12}$.	66
Figure IV.2	Schématisation des trois types de contraintes mécaniques. Les forces agissantes sont représentées par les flèches : (A) une contrainte monodimensionnelle (compression) , (B) une contrainte selon toutes les dimensions (hydrostatique) et (C) une contrainte de	68

	cisaillement.	
Figure IV.3	Calcul de la pression en fonction de C_{ij} et B pour $DyFe_4P_{12}$ et $TbFe_4P_{12}$.	72
Figure IV.4	Structures de bandes le long des lignes de haute symétrie dans la zone de pression calculée à une pression allant de 0 à 50 GPa. La position du niveau de Fermi est représentée par une ligne solide et horizontale. $DyFe_4P_{12}$ et $TbFe_4P_{12}$.	74
Figure IV.5	Les densités totales et partielles des états de XFe_4P_{12} ($X = Tb, Dy$): à l'équilibre en utilisant l'approximation de LSDA.	75
Figure IV.6	Variation du volume avec la pression et la température pour $DyFe_4P_{12}$ et $TbFe_4P_{12}$	76
Figure IV.7	Variation du module de compressibilité en fonction de la température et pressions différentes pour $DyFe_4P_{12}$ et $TbFe_4P_{12}$	77
Figure IV.8	Variation de la capacité calorifique en fonction de la température à différentes pressions pour $DyFe_4P_{12}$ et $TbFe_4P_{12}$.	78
Figure IV.9	Variation de la capacité calorifique en fonction de la température à différentes pressions pour $DyFe_4P_{12}$ et $TbFe_4P_{12}$.	78
Figure IV.10	Variation du coefficient de la dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pressions pour $DyFe_4P_{12}$ et $TbFe_4P_{12}$.	79
Figure IV.11	Variation de la température Debye en fonction de la température à différentes pressions pour $DyFe_4P_{12}$ et $TbFe_4P_{12}$.	80
Figure IV.12	La variation d'entropie en fonction de la température pour XFe_4P_{12} ($X = Tb, Dy$) à des pressions différentes.	80

Liste des Tableaux

Tableau	Titre	Page
Tableau III.1	Les rayons atomiques des quelques atomes skutterudites remplies	49
Tableau IV.1	Variation des propriétés structural du $DyFe_4P_{12}$ et $TbFe_4P_{12}$ en fonction de a_0 paramètres du réseau (en Å°).	70
Tableau IV.2	Quelques constantes mécaniques.	73
Tableau IV.3	Constants élastiques , C_{11} , C_{12} , C_{44} (in GPa), module de compressibilité (in GPa), module de Young et module de cisaillement E , G (in GPa), coefficient de Poisson, et le paramètre anisotrope A pour $DyFe_4P_{12}$ et $TbFe_4P_{12}$.	73
Tableau IV.4	Calcul de la densité (ρ , in g/cm^3), vitesse moyenne du son, vitesse de propagation du son longitudinal et transversal (v_l , v_t et v_m , respectivement, en m/s), et la température de Debye (θ_D , en K) pour $DyFe_4P_{12}$ et $TbFe_4P_{12}$.	76

Table de matière

INTRODUCTION GÉNÉRAL

Introduction générale.....	01
Références.....	05

Chapitre I : Théorie de la fonctionnelle de densité

I.1 Introduction.....	06
I.2 Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité.....	06
I.2.1 Equation de Schrödinger.....	07
I.2.2 Approximation de Born-Oppenheimer.....	08
I.2.3 Approximation Hartree (des électrons libres).....	08
I.2.4 Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.....	09
I.2.4.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	10
I.2.4.2 Les équations de Kohn-Sham.....	11
I.2.4.3 Traitement de terme d'échange et corrélation.....	13
I.2.4.3.a Approximation de la densité locale (LDA)	13
I.2.4.3.b Approximation du gradient généralisé (GGA).....	15
I.2.4.4 Résolution des équations de Kohn-Sham.....	16
Références.....	18

Chapitre II : La méthode de la FPLMTO

II.1 Introduction.....	20
II.2 Instruction de base.....	22
II.3 Fonctions de base.....	22
II.3.1 Sphères muffin-tin.....	23

II.4 Fonctions lisses de Hankel (Smooth Hankel functions).....	25
II.4.1 Propriétés de base.....	26
II.4.2 Formalisme des fonctions de Hankel lissées.....	27
II.4.3 Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel.....	28
II.5 Augmentation dans la méthode.....	30
II.6 Matrices du chevauchement et Hamiltonien.....	31
II.7 La contribution d'échange et de corrélation.....	32
II.8 Les fonctions d'onde.....	33
II.9 Calcul de la densité de charge.....	33
II.10 Harmoniques sphériques.....	34
II.11 Augmentation LAPW et LMTO.....	35
II.12 Avantages et inconvénients de la méthode (LMTO).....	36
Références.....	39
 Chapitre III : Les skutterudites	
III.1 Introduction.....	42
III.2 Définition d'un alliage.....	42
III.2.1 Classification des alliages.....	43
III.2.1.1 Alliage binaire.....	43
III.2.1.2 Alliage ternaire.....	43
III.2.1.3 Alliage quaternaire.....	43
III.2.2 Préparation des alliages.....	43
III.2.3 Modélisation des alliages ternaires.....	44
III.3 L'intérêt technologique.....	44

III.4 LES Skutterudites.....	44
III.4.1 Introduction.....	44
III.4.2 Structure cristalline des Skutterudites binaires et remplies.....	45
III.4.2.1 Structure cristalline des Skutterudites binaires.....	45
III.4.2.2 Structure cristalline des Skutterudites remplies.....	47
III.4.3 Caractéristiques des skutterudites remplis $RETr_4Pn_{12}$	49
III.4.4 Estimation des longueurs des paramètres de maille « a » et des paramètres internes « x » et « y » pour les skutterudites remplies $RETr_4Pn_{12}$	49
III.4.5 Les skutterudites remplies.....	50
III.5 Propriétés élastiques	51
III.5.1 La déformation normale	51
III.5.2 Loi de HOOKE	52
III.5.3 Module de compressibilité	55
III.5.4 Modules d'élasticités de cristaux cubiques	55
III.6 Propriétés thermodynamiques	56
III.6.1 La thermodynamique	56
III.6.2 Les capacités calorifiques.....	57
III.6.2.1 Influence de la température sur les capacités calorifiques	58
III.6.3 Modèle de Debye de la densité d'états	59
III.6.4 Dilatation thermique	60
Références.....	62
Chapitre IV : Résultats et discussions	
IV.1 Introduction.....	66
IV.2 Détail de calcul.....	66

IV.3 Propriété des composés.....	67
IV.3.1 Propriété structurale Skuttérudites.....	67
IV.3.2 Propriétés élastiques.....	69
IV.3.2.1 Température Debye.....	74
IV.3.3 Les propriétés électroniques.....	75
IV.3.3.1 Structure de bandes.....	75
IV.3.4 Propriétés thermodynamiques.....	78
Références.....	84
Conclusions générales	
Conclusions générales.....	85

INTRODUCTION

Introduction générale

Les notions fondamentales de la physique du solide avec un aperçu des principales caractéristiques des matériaux (métaux et alliages, céramiques, verres, polymères,...), leur élaboration et leurs applications. Une attention particulière est accordée aux propriétés mécaniques (élasticité, métallurgie physique), électriques (diélectriques, semi-conducteurs, conducteurs) et magnétiques.

Actuellement, le progrès technologique et industriel dépend fortement de l'état d'avancement des matériaux qui englobe un certain nombre de domaines, parmi lesquels ceux des polymères des matériaux composites et des semi-conducteurs. L'électronique, l'énergie solaire,...etc. Ces matériaux jouent un rôle très important dans ces technologies de pointe et semble avoir une importance capitale pour les industries de ce siècle.

La recherche de nouveaux matériaux aux propriétés physiques et chimiques spécifiques est un enjeu majeur de l'industrie actuelle et ce, quels que soient les domaines d'applications considéré (micro-électronique, optoélectronique etc....).

La découverte de la thermoélectricité a été appliquée juste vers la seconde moitié du XX siècle dans les modules thermoélectriques (également dénommés les refroidisseurs thermoélectriques (TE) ou TECs). Pendant quelque temps des TECs commerciaux ont développé en parallèle aux directions techniques d'avant-garde : électronique, photonique, surtout optoélectronique et technique laser. Récemment des applications de solutions thermoélectriques (TE) ont particulièrement augmenté en optoélectronique, c'est-à-dire en diodes lasers, diodes superluminescentes (SLD), photodétecteurs variés, des lasers DPSS, des capteurs CCD, des matrices FPA et cetera.

Ce progrès est expliqué par de principaux avantages du refroidissement TE : l'absence d'utilisation de gaz, la simplicité et la petitesse, le peu d'entretien nécessaire, le faible niveau de bruit, l'absence de vibrations, la haute fiabilité et flexibilité de design. Avant 1949, la plus part des travaux dans la thermoélectricité portaient sur des conducteurs en métal régis par la loi de Weidemann-Franz qui relie la résistivité électrique à la conductivité thermique des métaux ($k = \sigma L_0 T$, où T est la température absolue et L_0 est une constante). Cependant, en 1949, Ioffe a commencé à étudier intensivement les matériaux thermoélectrique [1]. Ioffe suggéra que l'effet thermoélectrique pourrait être employé un jour pour la réfrigération à

semi-conducteur [2]. Cependant, l'efficacité de ces matériaux était très insuffisante pour concurrencer la réfrigération par cycle de compression –détente ou pour des applications de génération d'électricité rentables économiquement, et le titre d'un article résume fort bien la fin de cette période de recherche : « Thermoélectricité, la percée qui n'a jamais abouti » [3]. Plus récemment, depuis le début des années 1990, un regain d'intérêt pour la thermoélectricité est apparu, dû en particulier à l'émergence de préoccupations environnementales concernant les gaz utilisés en réfrigération et les émissions de gaz à effet de serre, et la volonté de développer des sources d'énergie alternatives. Les deux principaux axes de recherche suivis concernent d'une part le développement de matériaux connus sous de nouvelles formes de basses dimensionnelles (puits quantiques, nanofils, nanograins couches minces ...), et d'autre part le développement de nouveaux matériaux à structure complexe et/ou ouvertes. Parmi les nouveaux matériaux développés figurent les skutterudites. Celle-ci possèdent des propriétés thermoélectriques intéressantes pour des applications en génération d'électricité dans la gamme 600 K-900 K, et devaient permettre d'améliorer les rendements de conversion de chaleur en électricité. Elles sont également très étudiées pour leurs propriétés physiques variées.

La fabrication des alliages à base de ces semi-conducteurs a permis aussi l'obtention de propriétés physiques encore plus intéressantes et des applications très importantes, surtout dans le domaine de l'optoélectronique [4] et la thermoélectricité.

La recherche en physique s'exerce généralement suivant deux modes, théorique et expérimental. Les dernières décennies ont vu la simulation s'imposer comme une troisième approche. C'est grâce à la simulation [5], et la montée en puissance des ressources informatiques on a pu explorer les propriétés structurales, électroniques et dynamiques de la matière. Les simulations permettent surtout de mieux comprendre le comportement de la matière à l'échelle atomique.

Les ternaires nouveaux composés de skutterudites remplis avec la formule générale $\text{LnT}_4\text{X}_{12}$ (lanthanides Ln = plus léger, T = Fe, Ru et Os, X = P, As et Sb) cristallisent à la structure skutterudite de type (cubique, groupe spatial: Im-3) [1, 2] (voir Figure 1). Ces skutterudites avec lanthanides légers ont souvent été préparés par des procédés flux [1, 2]. Cependant, nous avons préparé de nombreux composés skutterudite avec lanthanides légers à hautes températures et hautes pressions [3]. Ces matériaux présentent des propriétés physiques intéressantes aux basses températures. Superconducting [4-5], semi-conducteurs [6], métal-

isolant transition [7- 8], magnétiques [9], fermions lourds [10], valence intermédiaire [11, 12], et le comportement liquide non Fermi [13] ont été observés dans ces matériaux. En outre, les composés skutterudite présentent des propriétés thermoélectriques remarquables [14, 15]. Le potentiel des matériaux pour des applications thermoélectriques [16-17] est déterminée par le facteur de mérite, $Z = S^2 \cdot \sigma / \kappa$ où S est le coefficient Seebeck, σ est la conductivité électrique et κ est la conductivité thermique. propriétés thermoélectriques meilleures sont déterminés par une combinaison de forte mobilité (pour plus σ avec des concentrations de support raisonnables), la hausse des masses de la bande (pour obtenir des valeurs plus élevées de S), et inférieure conductibilité thermique du réseau, $\kappa = \kappa_e + \kappa_l$ qui comprennent à la fois électronique et phonon contributions, respectivement.

L'avancement technologique dans les différents domaines de la physique dépend du développement de nouveaux matériaux et de techniques de traitements de ces derniers. On peut en effet tout à fait créer dans l'ordinateur des empilements atomiques qui n'ont jamais été observés dans la nature et étudier leurs propriétés physiques, en commençant par leur stabilité.

Ces techniques sont en générale, basées sur des méthodes de calculs tel que la simulation numérique qui représente aux cotés de l'expérience et de la théorie, un moyen d'accès supplémentaire à la compréhension des systèmes physiques, ou elle permet en effet la résolution approchée du problème mathématique qui ne peuvent pas être traité analytiquement. Ces techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières années sont nombreuses et en particulier, les méthodes Ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés structurales, électroniques et optiques les plus complexes. Parmi ces méthodes Ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FPLMTO) est l'une des plus précises actuellement.

Dans un premier cadre, nous discuterons en premier lieu nous illustrons une présentation théorique dans lequel a été effectué ce travail. Cette partie de ce mémoire est composée de quatre chapitres (Théorie de la fonctionnelle de densité, La méthode de la FPLMTO). Les fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont exposés, les équations de Kohn et Sham et les différentes approximations utilisés pour la détermination du potentiel d'échange et corrélation de l'énergie, qui conditionne de façon cruciale la qualité des résultats obtenus. Puis nous résumerons le principe de la méthode utilisés dans nos calculs, qui est La méthode de la FPLMTO. Le second cadre se base sur deux chapitres le troisième est

consacre pour les matériaux utilisés et le quatrième résume nos résultats, leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles dans la littérature.

En fin nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

Références

- [1] A.Ioffe , Energeticheskic Osnovy Thermoelekticheskikh Beterei iz Poluprovoduikov, Academy of Sciences of the USSRm (1949).
- [2] A.Ioffe , semiconductor Thermoelements Thermoelectric Cooling,Infosearch,(1957).
- [3] C. J.Lynch, "The Breakthrough that never came ". Press p 47-57.7 Even M.I.IT. (1972).
- [4] A . Bouhamadou,Khenata, F.Zegrar , H . Beltache ,A . H . Reshak "Ab-Initio study of structural,electronic,elastic and hight pressure properties of barium chalcogenides". Computational materials Science,38,263-270, (2006).
- [5] le travail sur les clathrates a été initié par les experiences de C.Cros et M.Pouchard à l'ICMCB (Bordeaux) et d'A.San .Miguel et Mélinonau au LPMCEN (Lyon).L'auteur remercie Lucia Reining (Ecole polytechnique) et Andrea Dal Corso (SISSA.Trieste).
- [6] I. Shirovani, T. Uchiumi, C. Sekine, M. Hori,S. Kimura, N. Hamaya, J. Solid State Chem." Electrical and Magnetic Properties of $La_{1-x}Ce_xRu_4P_{12}$ and $CeOs_4P_{12}$ with the Skutterudite Structure" 142, 146 (1999).
- [7] C. Sekine, T. Uchiumi, I. Shirovani, T. Yagi, "Metal-Insulator Transition in $PrRu_4P_{12}$ with Skutterudite Structure" Phys. Rev.Lett. **79**, 3218 (1997)
- [8] K. Matsuhira, Y. Doi, M. Wakeshima, Y. Hinatsu,H. Amitsuka, Y. Shimaya, R. Giri, C. Sekine, I. Shirovani"Specific Heat Study on Sm-based Filled Skutterudite Phosphides SmT_4P_{12} (T =Fe, Ru and Os) " J. Phys. Soc. Jpn. **74**, 1030 (2005)
- [9] M. E. Danebrock, B. Christoph, H. Evers,W. Jeitschko," Magnetic properties of alkaline earth and lanthanoid iron antimonides AFe_4Sb_{12} (A = Ca, Sr, Ba, La--Nd, Sm, Eu) with the $LaFe_4P_{12}$ structure" J. Phys. Chem. Solids **57**, 381 (1996).
- [9] E. D. Bauer, A. Slebarski, E. J. Freeman, C. Siirvent,M. B. Maple," Kondo insulating behaviour in the filled skutterudite compound $CeOs_4Sb_{12}$ " J.Phys.:Condens. Matter 13, 4495 (2001).
- [11] N. R. Dilley, E. J. Freeman, E. D. Bauer, M.B. Maple"Intermediate valence in the filled skutterudite compound $YbFe_4Sb_{12}$ ", Phys. Rev. B **58**, 6287 (1998).
- [12] I. Shirovani, J. Hayashi, K. Takeda, R. Nakada,Y. Ohishi," X-ray study with synchrotron radiation for filled skutterudite $YbFe_4P_{12}$ at ambient and high pressures" Physica B, **382**, 8 (2006).

- [13] N. Takeda, M. Ishikawa, "The effect of La substitution and magnetic field on non-Fermi-liquid behaviour in $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$ " *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 5971 (2001).
- [14] B. C. Sales, D. Mandrus, R. K. Williams, " Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials" *Science* **272**, 1325 (1996).
- [15] C. Sekine, K. Akita, N. Yanase, I. Shirota, I. Inagawa, C. H. Lee, " Thermoelectric Properties of $\text{CeRu}_4\text{P}_{12}$ and $\text{CeOs}_4\text{P}_{12}$ with Filled Skutterudite-Type Structure " *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 3326 (2001).
- [16] T. Caillat, A. Borshchevsky, J.P. Fleurial, Proceedings of the 11th International Conference on thermoelectrics, Arlington, USA, 7–9 October, 1992, p. 3; G.J. Snyder, T. Caillat, Using The Compatibility Factor To Design High Efficiency Segmented Thermoelectric Generators Materials Research Society Symposium Proceedings, 793, 2003, p. 37.
- [17] K. Nouneh, Ali H. Reshak, S. Auluck , I.V. Kityk , R. Viennois , S. Benet , S. Charar "Band energy and thermoelectricity of filled skutterudites $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ and $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ " *Journal of Alloys and Compounds* **437** (2007) 39–46.

Chapitre I
Théorie de la fonctionnelle de
densité

Théorie de la fonctionnelle de densité

I.1 Introduction

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

Ces méthodes de calcul peuvent être divisées en trois catégories :

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

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

I.2 Fondements de la théorie de la fonctionnelle de la densité

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

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

1.2.1 Equation de Schrödinger

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

$$\hat{H} = \hat{V}_{nn} + \hat{T}_n + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee} + \hat{T}_e \quad \text{I.1}$$

Avec :

- \hat{V}_{nn} : terme d'interaction noyaux- noyaux.
- T_n : terme d'énergie cinétique des noyaux.
- V_{en} : terme d'interaction électrons-noyaux.
- V_{ee} : terme d'interaction électron-électron.
- T_e : terme d'énergie cinétique des électrons.

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

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

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

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad \text{I.3}$$

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

I.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer

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

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad \text{I.3}$$

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

$$\hat{H}\psi_e = E \psi_e \quad \text{I.4}$$

Avec Ψ_e et E_e : l'état propre et l'énergie propre du système de Ne électrons.

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

$$E_{TOTALE} = E_e + E_{noy} \quad \text{I.5}$$

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

I.2.3. Approximation Hartree (des électrons libres)

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

$$\psi_{approchée} = \psi_1(\mathbf{r}_1) + \psi_2(\mathbf{r}_2) + \dots + \psi_n(\mathbf{r}_n) \quad \text{I.6}$$

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

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

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad \text{I.7}$$

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

$$-\nabla^2 + W(\mathbf{r}) + U_i(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r}) = E_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad \text{I.8}$$

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

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

Le second terme potentiel $U_i(\mathbf{r})$ de l'équation (I.8) appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron i par tous les autres électrons

$j \neq i$, chacun étant dans son état Ψ_j :

$$U_i(\mathbf{r}) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r}' \quad \text{I.9}$$

Où:

$$\rho_i(\mathbf{r}') = \sum_{j \neq i} |\psi_j(\mathbf{r}')|^2 \quad \text{I.10}$$

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

I.2.4. Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Parmi les méthodes ab initio, la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT), [5,6] est une méthode de calcul de structure électronique dans laquelle la densité électronique $n(\vec{r})$ occupe la place centrale, au lieu de la fonction d'onde à N corps $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ comme c'est le cas pour la méthode Hartree-Fock. Elle trouve ses origines dans le modèle développé par Thomas et Fermi à la fin des années 1920 mais ce n'est qu'au milieu des années 1960 que les contributions de P. Hohenberg et W.Kohn [5] d'une part et W. Kohn et L.J. Sham [6] d'autre part permettent d'établir le formalisme théorique sur lequel

repose la méthode actuelle. Il s'agit d'une théorie exacte dans son principe qui permet de calculer toutes les propriétés de l'état fondamental dont l'énergie. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables, la densité est seulement fonction de trois variables, ce qui réduit considérablement les temps de calculs et permet d'étudier des systèmes de grandes tailles hors de portée des autres méthodes basées sur la fonction d'onde.

I.2.4.1 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

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

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

$$E = E\rho_{fond} = F_{HK}\rho_{fond} + \int V_{en}(r) \rho(r) dr \quad I.11$$

Avec

$$F_{HK}[\rho_{fond}] + T[\rho] + V[\rho] \quad I.12$$

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

$T[\rho]$: L'énergie cinétique.

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

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

Théorème2 : Ce théorème montre que la fonctionnelle d'énergie $E[\rho]$ est minimum quand une densité électronique quelconque $\rho[r]$ correspond à la densité électronique de l'état fondamental $\rho_{fond}(r)$

$$E\rho_{fond}(r) = \text{Min } E\rho \quad I.13$$

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

$$\langle \psi_{test} | H | \psi_{test} \rangle = E[\rho_{test}] \geq E_{fond} = \langle \psi_{fond} | H | \psi_{fond} \rangle \quad I.14$$

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

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

I.2.4.2. Les équations de Kohn-Sham

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

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{en}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad I.15$$

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

$$V_{Hartree}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r}' - \vec{r}|} \quad I.16$$

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

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad I.17$$

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

$$E_{xc}[\rho] = F_{HK}[\rho] \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}' - \vec{r}|} - T_{fond}[\rho] \quad I.18$$

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

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

$$\begin{aligned}
 H\psi_j &= E\psi_j \\
 \rho_{fond}(\vec{r}) &= \int d^3 r_2 \dots \dots \dots d^3 r_N |\psi_{fond}(\vec{r}, \vec{r}_2 \dots \dots \dots \vec{r}_N)|^2
 \end{aligned}
 \tag{I.19}$$

Par le problème plus simple.

$$\text{E}' \left\{ \begin{aligned}
 H_{KS}\varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j\varphi_j(\vec{r}) &\Leftrightarrow \left(\frac{-\hbar^2\nabla^2}{2m} + V_{eff} \right) \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j\varphi_j(\vec{r}) \\
 \rho_{fond}(\vec{r}) &= \sum_{j=1}^N [\varphi_j(\vec{r})]^2
 \end{aligned} \right.
 \tag{I.20}$$

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

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

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

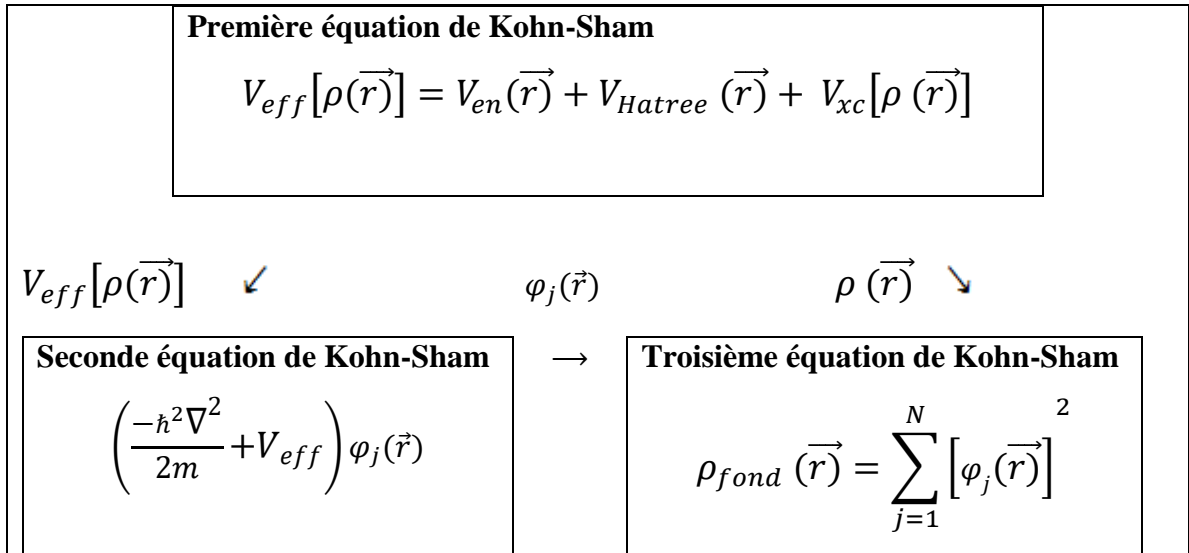


Figure I.1 : Interdépendance des équations de Kohn-Sham.

I.2.4.3 Traitement de terme d'échange et corrélation :

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

I.2.4.3.a. Approximation de la densité locale (LDA) :

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

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\vec{r} \quad \text{I.21}$$

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

$$E_{xc} = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad \text{I.22}$$

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

$$E_{xc} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{3}{4}} \quad \text{I.23}$$

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

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

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

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

$$\left(-\frac{\hbar^2}{m_i} \nabla_j^2 + V_{en} + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{x\alpha}^{LDA}(\vec{r}) \right) \phi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \phi_j(\vec{r}) \quad \text{I.24}$$

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

$$V_{xc}(\rho) = -\frac{3}{4} \alpha \left(\frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{I.25}$$

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

$$E_x^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{8}\alpha \left[\frac{3}{4}\right]^{\frac{1}{3}} \int \rho(\mathbf{r})^{\frac{1}{3}} d\vec{r} \quad \text{I.26}$$

I.2.4.3.b Approximation du gradient généralisé (GGA)

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

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

$$E_{xc}^{GAE}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GAE}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int C_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{\frac{4}{3}}(\mathbf{r})} d\mathbf{r} + \dots \quad \text{I.27}$$

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

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = \int \varepsilon_x^{GGA}(\rho, \nabla\rho) + \varepsilon_c^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \quad \text{I.28}$$

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

$$E_{xc}^{GGA}(\rho; \nabla\rho) = \varepsilon_x^{LDA} - \int F(s(\mathbf{r})) \rho^{3/4}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad \text{I.29}$$

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

$$s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{3/4}(\mathbf{r})} \quad \text{I.30}$$

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

I.2.4.4 Résolution des équations de Kohn-Sham:

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

$$\psi_j(\vec{r}) = \sum C_{j\alpha} \varphi_\alpha \quad \text{I.31}$$

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

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

$$(\mathbf{H} - \epsilon_j \mathbf{S}) \mathbf{C}_j = \mathbf{0} \quad \text{I.32}$$

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

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

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

$$\rho_{in}^{j+1} = (1 + \alpha) \rho_{in}^j + \alpha \rho_{out}^j \quad \text{I.33}$$

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

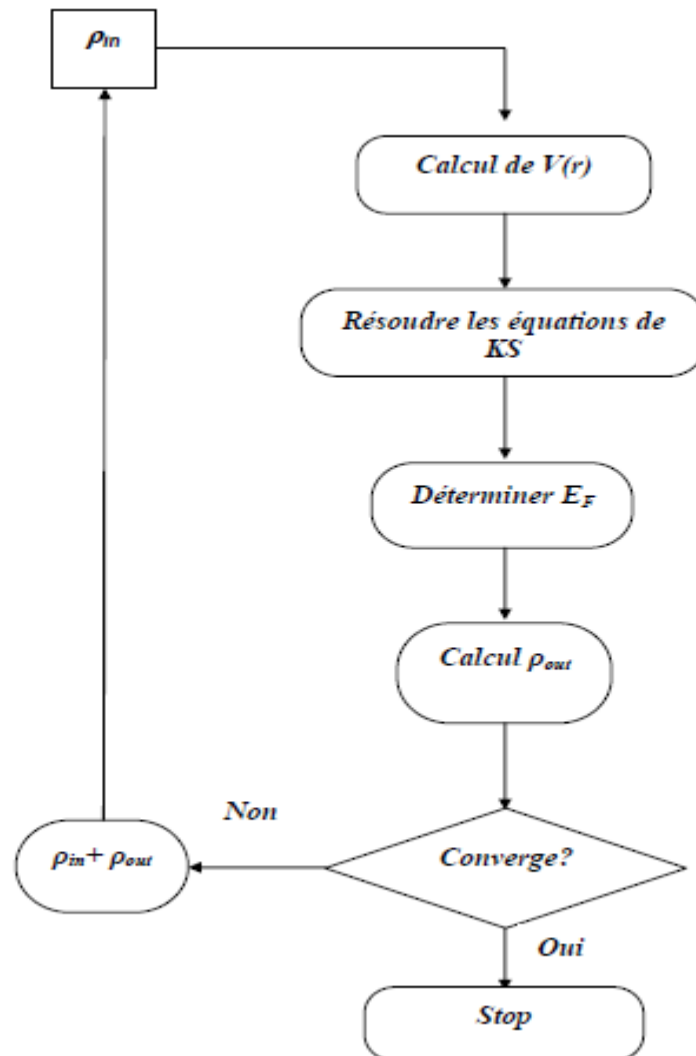


Figure I.2 : Le schéma du calcul self consistant de la fonctionnelle de densité [24].

Référence :

- [1] C. FRAYRET, « Thèse de doctorat », Université de Bordeaux I, Bordeaux, France (2004).
- [2] R. Parr & W. Yang, in Density Functional Theory of Atoms and Molecules (Oxford University Press, New York, (1989).
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, 457, (1927).
- [4] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. 24, 89, (1928).
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev., 136(3B) :B864_B871, Nov 1964.
11, 15, 19.
- [6] W. Kohn and L. J. Sham. Phys. Rev., 140(4A) :A1133_A1138, Nov 1965.
11, 16, 20.
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864, (1964).
- [8] W. Kohn, L. Sham, Phys. Rev, A1133, 140, (1965).
- [9] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics, (Plenum, NewYork), (1985).
- [10] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098, (1988).
- [11] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671, (1992).
- [12] P. A. M. Dirac, Proc. Cam. Phil. Soc. 23, 542, (1927).
- [13] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566, (1980).
- [14] L. Hedin and B. I. Lundqvist, Explicit local exchange- correlation potential, J. Phys. C 4, 2064, (1971),.
- [15] J. P. Perdew and Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gaz correlation energy, Phys. Rev. B 45, 13244, (1992).
- [16] A. Zunger and A. J. freeman, Phys. Rev. B 16, 2901, (1977).
- [17] A. Zunger and A. J. freeman, Phys. Rev. B 16, 4716, (1977).

- [18] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. William, *Calculated Electronic Properties of Metal*, Pergamon, New York (1978).
- [19] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 81, 385, (1951).
- [20] C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques. *A premiere in Density Functional Theory*. Springer, (2003).
- [21] J. P. Perdew, *Phys. Rev. Lett.* 55, 1665–1668 (1985).
- [22] J. P. Perdew, *Physica B* 1, 172 (1991).
- [23] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996).
- [24] C. G. Broyden, *Math. Comp.* L9,577 (1965).

Chapitre II

La méthode de la FPLMTO

II.1 Introduction

Les méthodes ab initio [1] visent à prédire les propriétés des matériaux par la résolution des équations de la mécanique quantique à N corps sans utiliser de variables ajustables. D'une manière générale, on cherche à modéliser un système quantique N_n noyaux (situés en R_n) (de charge z_n et de masse m_n), et de Ne électron (situés en r_i) en interaction coulombienne (atomes, molécules ou solides). On détermine l'état fondamental d'un système quantique en résolvant l'équation de Schrödinger.

Les progrès récents dans le calcul de la structure électronique des atomes, molécules et des solides a montré que nous sommes en mesure de pouvoir prévoir les propriétés physiques et chimiques des systèmes à plusieurs particules avec fiabilité et sans calculs excessifs. Parmi les approches importantes qui fournissent des informations utiles sur des systèmes continus on trouve la méthode LMTO (linear muffin-tin orbital) qui sera utilisée dans notre travail. Dans cette méthode le potentiel self-consistent utilisé est basé sur l'approximation de la densité locale (LDA) pour le calcul de l'énergie d'échange et de corrélation utilisé dans la théorie de la fonctionnelle (DFT) [2]

Historiquement, les méthodes MTO (Muffin-tin orbitals) ont été utilisées depuis longtemps dans les calculs ab initio de la structure électronique de la matière condensée. Au cours des années, plusieurs méthodes (MTO) ont été conçues et développées. Le but final est de trouver qu'une méthode qui soit précise, fiable et efficace pour calculer la structure de bande et les propriétés des cristaux.

En conséquence de l'augmentation rapide des moyens de calculs suivis par le développement des codes informatiques, ab initio de la structure électronique peuvent traiter des problèmes de plus en plus compliqués, étroitement liés aux applications, avec une exactitude suffisamment élevée. Au cours des dernières décennies, la méthode LMTO (linear muffin-tin orbital) [3-10] a été l'une des plus communément utilisée dans le calcul de la structure électronique. Pour augmenter le nombre de systèmes auxquels la méthode LMTO peut être appliquée, y compris les systèmes avec une basse symétrie, un certain nombre de techniques ont été développées [11-16], parmi les lesquels on trouve la méthode FP-LMTO (Full Potential linear muffin-tin orbital).

Cette approche est caractérisée par deux points :

1. L'utilisation des fonctions de base de l'atome centré, qui sont définies par le moment angulaire, construites en dehors des fonctions de Hankel.
2. L'utilisation de l'augmentation pour introduire les détails atomiques dans les fonctions de base à proximité de chaque noyau.

Globalement, le raisonnement de cette approche est 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 potentiels sphériques à l'intérieur des sphères chevauchées. Là où cette approximation est applicable, la méthode (LMTO-A.S.A) 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 l'approximation (A.S.A). 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-A.S.A) n'est pas efficace dans les situations à basse symétrie. Finalement, puisque les énergies liées à de telles déformations ne sont pas fiables, la question de calcul des forces sur les atomes ne se pose 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.

Methfessel [14] 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).

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 Instruction de base

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

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

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

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

$$\left(-\nabla^2 + V - E_{k\lambda}\right) \psi_{k\lambda} = 0 \quad \text{II.3}$$

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

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

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

II.3 Fonctions de base

L'espace est divisé en sphères nids d'abeilles (muffin-tin) non chevauchées (ou légèrement chevauchées) S_R entourant chaque atome et la région restante est la région interstitielle Ω_{int} . A l'intérieur des sphères, les fonctions de base sont représentées en termes de solutions numériques de l'équation de Schrödinger radiale pour la partie sphérique du potentiel multiplié par des harmoniques sphériques ainsi que leurs dérivés d'énergie prises à un certain niveau d'énergie ε_v .

Dans la région interstitielle, où le potentiel est essentiellement constant, les fonctions de base sont des ondes sphériques prises des solutions de l'équation de Helmholtz :

$$\left(-\nabla^2 - \varepsilon\right) f(r, \varepsilon) = 0 \quad \text{avec une certaine valeur fixe de l'énergie cinétique moyenne}$$

$\varepsilon_v = k_v^2$. En particulier, dans la méthode (LMTO) standard utilisant l'approximation de la

sphère atomique (A.S.A), la valeur choisie est 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 (κ) sont normalement utilisés afin d'augmenter la liberté variationnelle des fonctions de base tandis que les développements récents d'une nouvelle technique (LMTO) évite ce problème.

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

De ce fait, est développée la technique (Linear-response LMTO) en utilisant la représentation des ondes planes de Fourier. Les ondes planes partielles ou les orbitales muffin-tin sont définies dans l'espace entier :

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(\mathbf{r}_\tau) \quad \mathbf{r}_\tau < \mathbf{S}_\tau \quad \text{II.6}$$

Et

$$\chi_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) = H_{Lk\tau}(\mathbf{r}_\tau) \quad \mathbf{r}_\tau > \mathbf{S}_\tau \quad \text{II.7}$$

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

II.3.1 Sphères muffin-tin

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

$$\chi_{Lk\tau}^k(r) = \sum_R e^{ikR} \chi_{Lk\tau}(r-R-\tau) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(r-R-\tau) \quad \text{II.8}$$

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

$$\sum_R e^{ikR} H_{Lk\tau}(r-R-\tau) = - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad \text{II.9}$$

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

$$\gamma_{l'\tau'} = \frac{1}{S_\tau(2l+1)} \quad \text{II.10}$$

Alors, la relation II-8 devient :

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

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

$$J_{Lk\tau}(r_\tau) \rightarrow \Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau)$$

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

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

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_{\tau'}) = \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} \Phi_{L'k\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad \text{II.12}$$

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

$$\chi_{Lk\tau}^k(r_{\tau'}) = H_{Lk\tau}(r_\tau) \delta_{\tau\tau'} - \sum_{L'} J_{L'k\tau'}(r_{\tau'}) \gamma_{l'\tau'} S_{L'\tau'L\tau}^k(k) \quad \text{II.13}$$

Les fonctions radiales numériques sont données par:

$$\Phi_{Lk\tau}^k(r_\tau) = a_{lk\tau}^H \phi_{Lk\tau}(r_\tau, E_\nu) + b_{lk\tau}^H \dot{\phi}_{Lk\tau}(r_\tau, E_\nu) \quad \text{II.14}$$

Où

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

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

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

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

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

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

$$\int_0^{S_\tau} \phi_{\nu lk\tau}^2(r_\tau) r_\tau^2 dr_\tau = W \left\{ \dot{\phi}_{\nu lk\tau} \phi_{\nu lk\tau} \right\} = 1$$

$$\int_0^{S_\tau} \dot{\phi}_{\nu lk\tau}(r_\tau) \phi_{\nu lk\tau}(r_\tau) r_\tau^2 dr_\tau = 0$$

II.4 Fonctions lisses de Hankel (Smooth Hankel functions)

La fonction enveloppe de la méthode (LMTO) standard est une fonction de Hankel dont le paramètre d'énergie est nul ou négatif, multiplié par une harmonique sphérique. Cette fonction est désignée comme (fonction de Hankel du solide). La résolution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant décroît exponentiellement à des grandes distances si le paramètre est négatif multiplié par une harmonique sphérique et a une singularité à l'emplacement où il est centré. L'essentiel de la modification est d'enlever la singularité. La fonction de Hankel est lisse et analytique dans toutes les parties de l'espace. Quand une telle

fonction est utilisée pour construire la base, les paramètres peuvent (où doivent) être choisis de sorte que les fonctions deviennent des variantes non lisses en dehors de la sphère atomique centrale. Ceci accélère le calcul pour deux raisons :

1. La base peut être plus petite.
2. L'intégrale numérique peut être faite en utilisant une maille plus brute.

II.4.1 Propriétés de base

Dans le contexte de l'établissement ou du fonctionnement du calcul, l'information appropriée au sujet des fonctions lissées de Hankel [17,18] peut être prise de la figure II.1. Pour des grands rayons, la fonction lissée à chaque moment angulaire est égale à la fonction de Hankel standard correspondante, qui montre une décroissance exponentielle proportionnelle à $\exp(-ikr)$ spécifiée par le paramètre d'énergie négatif $\varepsilon = -k^2$.

Pour des petits rayons, la fonction est courbée et le dépasse graduellement jusqu'à ce qu'elle approche finalement r^l près de $r = 0$. Une fois multiplié par l'harmonique sphérique $Y_L^m(\hat{r})$,

le résultat est analytique dans toutes les parties de l'espace. De même importance est R_{sm} , désigné comme le rayon lisse associé à la fonction. Il s'avère que la fonction standard de Hankel et sa variante lisse sont égales quand le gaussien $[\exp(-r^2/R_{sm}^2)]$ est négligeable, c'est-à-dire pour $r > 3R_{sm}$. Quand R_{sm} est croissant, la dérivation à partir de la fonction standard commence à une grande valeur de r et la fonction résultante est fortement lissée.

De façon générale, deux paramètres distincts déterminent la forme de chaque fonction. L'énergie donne une décroissance à des grands rayons et le rayon lissé détermine comment la fonction est fortement lissée. Pour optimiser la base pour un type d'atome donné, les deux paramètres devraient être ajustés. Comme un ensemble de base, ces fonctions combinent plusieurs avantages des fonctions de Hankel et gaussiennes. Grâce au comportement de la fonction d'onde exponentielle à de grande valeur de r , leurs utilisations montrent que les calculs sont plus stables que ceux qui emploient les fonctions gaussiennes. Près de l'origine, elle a une forme non singulière lissée. Plusieurs quantités importantes peuvent être évaluées analytiquement pour ces fonctions.

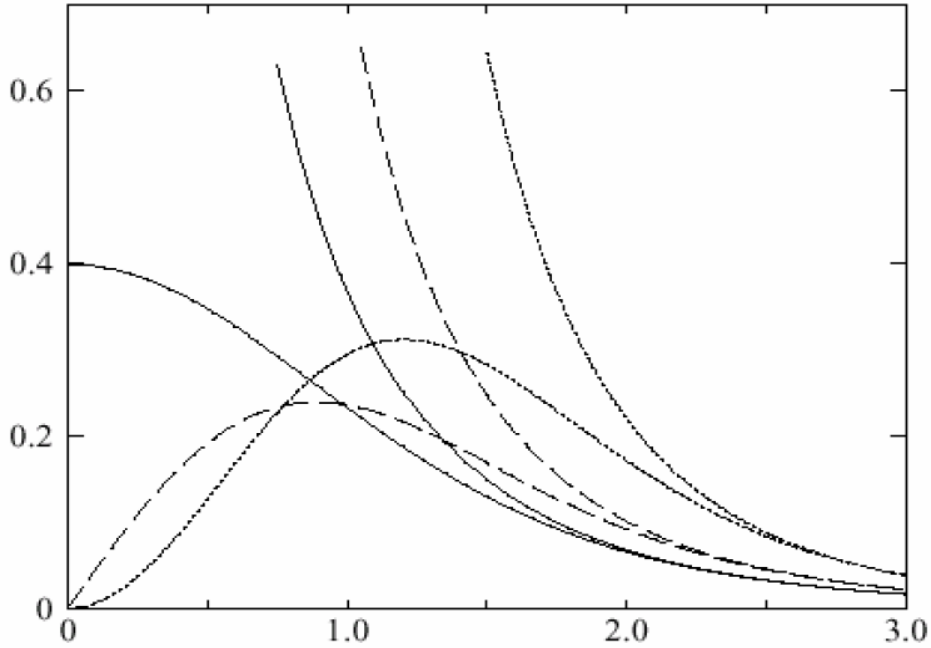


Figure II.1 Comparaison des fonctions de Hankel standard et lisse pour $l = 0$ (lignes continues), $l = 1$ (tiret) et $l = 2$ (lignes pointillées). L'énergie $\varepsilon = -1$ et le rayon lisse $R_{sm} = 1.0$.

Pour des grands rayons, les fonctions lisses et standard coïncident. Près de l'origine, la fonction lisse se courbe graduellement en se comportant comme r^l tandis que la fonction standard a une singularité proportionnelle à $1/r^{l+1}$ [22-23-24-25].

II.4.2 Formalisme des fonctions de Hankel lissées

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

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi\delta(r) \quad \text{II.15}$$

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

$$(\Delta + \varepsilon)h_0(r) = -4\pi g_0(r) \quad \text{II.16}$$

Une normalisation convenable est donnée par $g_0(r) = C \exp^{-(r/R_{2sm})}$. La fonction de Hankel lissée s'approche alors de la fonction standard pour une grande valeur de r . Pour r plus petit, elle atteint la rangée où $g_0(r)$ est non négligeable, la fonction se courbe plus lissement et se comporte comme une constante r^l pour $r \rightarrow 0$. Les fonctions lissées de Hankel sont aussi utilisées pour des moments angulaires élevés afin de construire des fonctions de base des états : s, p, d et cetera. Ceux-ci peuvent être obtenus immédiatement en appliquant un opérateur différentiel $Y_L(-\nabla)$, défini comme suit. Le polynôme harmonique sphérique $y(r)=r^l Y_L$ est un polynôme en x , y , et z , par exemple $C(x^2 - y^2)$. En substituant les dérivées partielles $-\partial_x$, ∂_y et ∂_z pour x , y , et z respectivement, l'opérateur recherché est obtenu d'une manière directe. L'application de cet opérateur à la fonction delta donne un dipôle, quadripôle ainsi de suite, en l'appliquant aussi à $g_0(r)$ donne des courbes en dehors de la forme gaussiennes. Ainsi, les fonctions lissées de Hankel d'ordre L sont $H_L(r) = y_L(-\nabla)h_0(r)$ et satisfont l'équation différentielle :

$$(\Delta + \varepsilon)H_L = -4\pi G_L(r) = -4\pi y_L(-\nabla)g_0(r) \quad \text{II.17}$$

Plusieurs quantités importantes peuvent être calculées analytiquement pour ces fonctions, telle que l'intégrale du chevauchement et la valeur de la probabilité de l'énergie cinétique entre deux fonctions quelconques. Elles peuvent être également augmentées autour d'un certain point dans la cellule unité [19].

II.4.3 Les avantages des fonctions enveloppes lisses de Hankel

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

Le problème principal est qu'elles sont trop raides dans la région interstitielle près de la sphère muffin-tin sur laquelle elles sont centrées. Ceci est illustré dans la figure II.2. Les fonctions de Hankel standard résolvent l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant.

En approchant un noyau, le potentiel réel du cristal n'est pas constant mais décroît dès que le noyau est attractif. La courbure de la fonction d'onde est égale au potentiel sans le matériau énergie qui devient négative. La fonction d'onde est courbée en dehors de la sphère muffin-tin. En utilisant les fonctions lissées de Hankel, cette forme typique est inhérente à chaque fonction de base. Cet effet peut être apprécié en inspectant la manière dans laquelle les fonctions de base de (LMTO) standard sont combinées pour décrire la fonction d'onde du cristal. Généralement, l'ensemble de base doit inclure quelques fonctions qui décroissent lentement ainsi que d'autres qui sont considérablement plus localisées. On utilise les fonctions lissées de Hankel comme des fonctions enveloppes qui ont un comportement correct et certaines fonctions localisées additionnelles peuvent être évitées. Dans la pratique, la quantité du gain dépend du type d'atomes. Pour les moments angulaires importants, une base triplée peut être souvent remplacée par un ensemble doublé. Des canaux moins importants tels que les états « d » dans un atome « s.p » peuvent être décrits par une fonction radiale au lieu de deux. Une réduction globale par un facteur presque de deux est possible. Dans les étapes de l'ordre (N^3), le temps de calcul dans un cas optimal est divisé par huit.

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

$$V_{ij}^{(IR)} = \int_{IR} H_i^*(r) V(r) H_j(r) dr \quad \text{II.18}$$

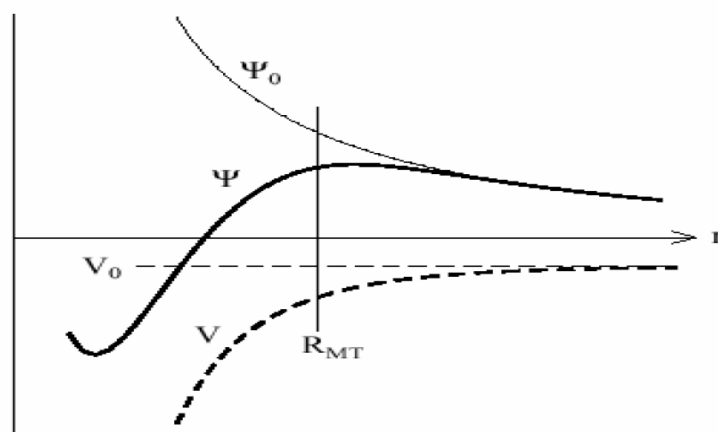


Figure II.2 Figure montre la construction de la base améliorée de la fonction lissée de Hankel. Pour le potentiel constant V_0 , la solution de l'équation de Schrödinger radiale Ψ_0 est une fonction de Hankel standard avec une singularité à l'origine [22-23].

Lorsque le vrai potentiel V commence à sentir le potentiel nucléaire attractif, la fonction d'onde correcte Ψ se courbe au-dessus. Ce comportement commence déjà en dehors du rayon muffin-tin et il est construit dans les fonctions lissées de Hankel.

Comme décrit ci-dessus, les intégrales peuvent être obtenues par l'intégration sur la cellule unité complète en utilisant une maille régulière ensuite en soustrayant les contributions à l'intérieur des sphères. L'inconvénient en calculant des intégrales tridimensionnelles employant une maille est que l'effort de calcul peut facilement dominer toutes les autres étapes. Pour maintenir l'effort maniable, la plus grande priorité, c'est de rendre les fonctions à intégrer aussi lisse que possible. Ceci peut être fait en utilisant les fonctions lissées de Hankel comme fonctions enveloppes. Considérant, par exemple, le silicium avec un rayon muffin-tin de 2.2 bohr. Pour la base de (LMTO) standard, le lissage doit être apparent seulement à l'intérieur de la sphère muffin-tin, demandant un rayon lisse pas plus grand que 0.6 à 0.7 bohr.

En dehors de la sphère centrale, les fonctions lissées et conventionnelles de Hankel sont alors identiques pour une précision acceptable. L'espacement demandé de la maille d'intégration est approximativement 0.35 bohr. Si les fonctions se courbent au dessus à l'extérieur de la sphère (M.T), on trouve que les fonctions de base optimales ont un rayon lissé d'environ 1.4 bohr. Pour ces fonctions, la maille d'intégration peut être deux fois plus brute. Par conséquent, le nombre de points de la maille ainsi que l'effort de calcul seront divisés par huit. On peut mentionner que dans l'implémentation finale, les éléments de la matrice du potentiel lissé sont calculés dans l'espace réciproque.

II.5 Augmentation dans la méthode

Nous allons décrire les procédures d'augmentation utilisée dans la méthode : D'une façon générale, la formulation du pseudo potentiel et le développement sont deux approches de concurrence pour présenter les détails atomiques dans la fonction d'onde près du noyau. Quand une formulation pseudo potentielle est utilisée, c'est implicite : bien que seulement les fonctions lissées soient manipulées durant le calcul, les véritables fonctions d'ondes pourraient être de ces dernières d'une façon bien définie. Quand l'augmentation est utilisée, les fonctions de base sont explicitement construites pour montrer le changement énergétique et caractère oscillateur près de l'atome. Dans la première étape, l'espace est divisé en deux régions, la région des sphères atomiques et la région interstitielle. Dans toute la région interstitielle, les fonctions de base sont égales pour être lisses « fonctions enveloppes » qui

dans notre cas sont des fonctions lissées de Hankel. A l'intérieur de chaque sphère atomique, chaque fonction enveloppe est remplacée par une solution numérique de l'équation de Schrödinger. Spécifiquement, dans la méthode linéaire [20], les solutions numériques de l'équation de Schrödinger dans un potentiel sphérique et leurs dérivés d'énergie sont combinées pour rassembler lissement à la fonction enveloppe à la limite de la sphère. En comparant les deux approches, en conservant la norme de la formulation du pseudo-potentiel [21] à un certain nombre d'avantages, une fois l'effort initial de construire le pseudo potentiel est complété. Les coupures du moment angulaire sont généralement basses et il est facile d'obtenir une expression de la force. En raison de la complexité de la procédure de l'augmentation, il est souvent difficile de tirer un théorème de force valable. Dans la pratique, les approches de l'augmentation et du pseudo potentiel ont une similarité. Les deux méthodes développent un ensemble de fonctions de base lisses par le moment angulaire autour des différents sites, puis opèrent les différents composants du moment angulaire indépendamment.

II.6 Matrices du chevauchement et Hamiltonien

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

$$H_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,NMT} + k^2 O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} + V_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} \quad \text{II.19}$$

$$O_{L'k'\tau'Lk\tau}^K = O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} + O_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,INT} \quad \text{II.20}$$

Où le premier terme dans la matrice H représente la contribution de la partie muffin-tin de l'Hamiltonien d'un électron et le second terme est la correction non muffin-tin dans l'espace (M.T). Le troisième terme est l'élément de la matrice de l'énergie cinétique dans la région interstitielle et le quatrième terme est l'élément de la matrice du potentiel interstitiel. La matrice O est divisée également en contributions à l'intérieur des sphères et des régions interstitielles.

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

$$H_{L'k'\tau'Lk\tau}^{K,MT} = \left\langle \chi_{L'k'\tau'}^K \left| -\nabla^2 + V^{MT} \right| \chi_{Lk\tau}^K \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad \text{II.21}$$

$$O_{L'k'\tau'Lk\nu}^{K,MT} = \left\langle \chi_{L'k'\tau'}^k \middle| \chi_{Lk\tau}^K \right\rangle_{\Omega_{MT}} \quad \text{II.22}$$

II.7 La contribution d'échange et de corrélation

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

$$\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \rho_{L=0\tau}(r_{\tau})Y_{00} + \sum_{L \neq 0} \rho_{L\tau}(r_{\psi})i^l Y_L \left(\hat{r}_{\tau} \right) = \rho_{\tau}^{sph}(r_{\tau}) + \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) \quad \text{II.23}$$

Alors :

$$V^{xc}[\rho_{\tau}(r_{\tau})] = V^{xc}[\rho_{\tau}^{sph}] + \left. \frac{dV^{xc}}{d\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} \delta\rho_{\tau}(r_{\tau}) + \frac{1}{2} \left. \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho} \right|_{\rho=\rho^{sph}} [\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 \quad \text{II.24}$$

Où :

$$[\delta\rho_{\tau}(r_{\tau})]^2 = \delta^2\rho_{\tau}(r_{\tau}) = \sum_L \delta^2\rho_{L\tau}(r_{\tau})i^l Y_L \left(\hat{r}_{\tau} \right) \quad \text{II.25}$$

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

$$V_{\tau}^{xc}(r_{\tau}) = \sum_L V_{L\tau}^{xc}(r_{\tau})i^l Y_L \left(\hat{r}_{\tau} \right) \quad \text{II.26}$$

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

$$\mu^{xc} = \frac{dV^{xc}}{d\rho}; \eta^{xc} = \frac{d^2V^{xc}}{d^2\rho}; \gamma^{xc} = \frac{d^3V^{xc}}{d^3\rho} \quad \text{II.27}$$

II.8 Les fonctions d'onde

La fonction d'onde décrite par l'équation II.24 est donnée comme une expansion pour la méthode (LMTO). Cette fonction est représentée en deux régions, à l'intérieur de la sphère et dans la région interstitielle. A l'intérieur de la sphère MT, elle est représentée comme une expansion à un centre.

$$\psi_{K\lambda}(r_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} \Phi_{Lk\tau}^H(r_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} \Phi_{Lk\tau}^J(r_\tau) \quad \text{II.28}$$

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

$$\psi_{K\lambda}(r_\tau) = \sum_{Lk} A_{Lk\tau}^{K\lambda} H_{Lk\tau}(r_\tau) - \sum_{Lk} S_{Lk\tau}^{K\lambda} \gamma_{l\tau} J_{Lk\tau}(r_\tau) \quad \text{II.29}$$

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

$$S_{Lk\tau}^{K\lambda} = \sum_{L'\tau'} S_{L'\tau'}^K(k) A_{L'k\tau'}^{K\lambda} \quad \text{II.30}$$

II.9 Calcul de la densité de charge

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

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

$$\rho_\tau(r_\tau) = \sum_{L''} \rho_{L''\tau}(r_\tau) i^{l''} Y_{L''} \left(\hat{r}_\tau \right) \quad \text{II.31}$$

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

Afin de calculer la densité de charge, il faut calculer les intégrales suivant la zone de Brillouin

$T_{L'k'Lk}^{\tau(i)}$, en utilisant les propriétés de transformations des coefficients variationnels, ces intégrales sont réduites à des intégrales irréductibles de la zone de Brillouin, par exemple.

$$T_{L'k'Lk}^{\tau(i)} = \sum_{K\lambda} 2f_{K\lambda} A_{L'k'\tau}^{K\lambda*} B_{Lk\tau}^{K\lambda} \quad \text{II.32}$$

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

$$T_{lm'k'l'k}^{\tau(i)} = \sum_{\gamma} \sum_{m_1 m_2} U_{m'm_1}^{l'*}(\gamma) T_{l'm_1 k' l' m_2 k}^{\tau(i)} U_{m m_2}^l(\gamma) \quad \text{II.33}$$

II.10 Harmoniques sphériques

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

$$Y_{lm}(\hat{r}) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \alpha_{lm} P_l^{|m|}(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad \text{II.34}$$

Qui est ortho-normalisée dans une sphère S.

$$\int_S Y_{l'm'}^*(\hat{r}) Y_{lm}(\hat{r}) d\hat{r} = \delta_{l'l} \delta_{m'm} \quad \text{II.35}$$

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

$$Y_{L'}^*(\hat{r}) Y_L(\hat{r}) = \int_{L''} C_{L'L}^{L''} Y_{L''}(\hat{r}) \quad \text{II.36}$$

Où

$$C_{L'L}^{L''} = \int_S Y_{L'}(\hat{r}) Y_{L''}(\hat{r}) Y_L^*(\hat{r}) d\hat{r} \quad \text{II.37}$$

Sont des coefficients de Gaunt.

II.11 Augmentation LAPW et LMTO

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

Les méthodes de tout électron, 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. 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 du système, un grand nombre des fonctions de base seront souvent nécessaires. L'approche de l'orbital muffin-tin linéaire (LMTO) est plus compliquée.

Les fonctions d'enveloppe sont des fonctions de Hankel solid.

$H_L(r) = h_i(kr)Y_L(\hat{r})$. Elles 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 existe une singularité.

Les fonctions de base (LAPW) et (LMTO) sont présentées dans la figure II.3 :

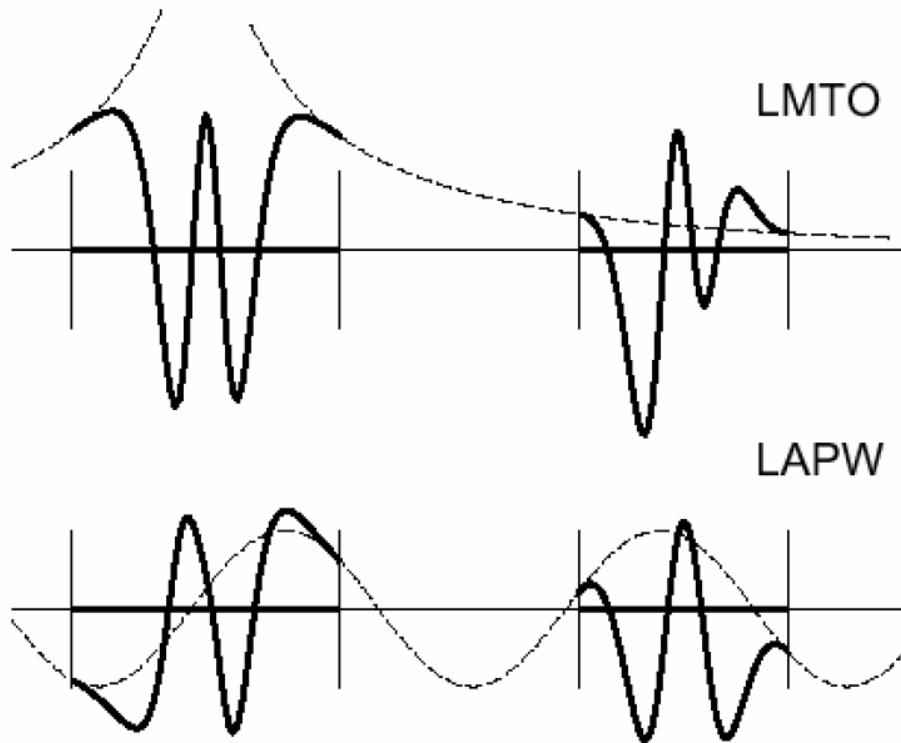


Figure II.3 : Une représentation qualitative des fonctions de base (LMTO) et (LAPW). Tous les deux commencent à partir d'une fonction enveloppe lisse [24-25].

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 sphère.

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

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

- Les fonctions (LMTO) sont construites pour être semblables aux véritables fonctions d'onde du cristal. En fait, si le potentiel cristallin est approximé par la forme muffin-

tin, c'est-à-dire, sphérique à l'intérieur des sphères et constant à l'extérieur, la véritable fonction d'onde du cristal devient une somme finie des fonctions (LMTO).

- Une conséquence de la petite taille de base, les calculs devraient être rapides. Plus précisément, la réduction de la base par la moitié qui peut sauver un sept-huitième du temps machine.
- Une autre conséquence de la petite taille de la base est la réduction de la mémoire demandée, qui peut être également importante en économisant le temps machine quand on calcule les grands systèmes.
- Les fonctions enveloppes de la méthode (LMTO), c'est-à-dire, les fonctions de Hankel solide, sont plus simples analytiquement. Ceci aide à performer les différentes étapes qui doivent être faites. Finalement, beaucoup de propriétés utiles surviennent parce que ces fonctions sont des fonctions propres de l'opérateur de l'énergie cinétique $-\Delta H_L(r) = \varepsilon H_L(r)$ où $\varepsilon = -k^2$ est une énergie qui caractérise la localisation de la fonction.
- En choisissant l'ensemble de base pour un système spécifique. L'intuition chimique peut être utilisée. La base peut être conçue en fonction du problème, elle peut être choisie pour chaque atome séparément, parfois les résultats peuvent être interprétés plus simplement dus aux fonctions de base atome-orienté.

Parmi les caractéristiques partagées par la méthode (LAPW), nous citons :

1. 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.
2. L'ensemble de base de la méthode (LMTO) peut être également bien appliqué à tous les atomes dans la table périodique. En incluant un nouveau type d'atome, aucun effort n'est nécessaire pour construire et examiner un pseudo-potentiel approprié.

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

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

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

Références :

- [1] A.JAAFRI, « Thèse de Doctorat », Université de Strasbourg, Strasbourg, France, (2010).
- [2] J. P. Perdew & A. Zunger, Phys.Rev.B23, 5048 (1981).
- [3] O.K.Andersen, Solid State Commun.13,133 (1973).
- [4] O.K.Andersen and R.G.Wolley,Mol.Phys.26,905 (1973).
- [5] O.K.Andersen, Phys .Rev.B 12,3060 (1975).
- [6] A.R.William,J.Kubler,and C.D.Gelatt, Phys .Rev.B 19, 6094 (1979).
- [7] H.L.Skriver,The LMTO Method (Springer-Verlag,Berlin,1984).
- [8] O.K.Andersen and O .Jepsen , Phys .Rev. Lett.53,2571 (1984).
- [9] O.K.Andersen , O .Jepsen , and D.G'otzel, in Highlights of Condensed-Matter Theory, edited by F.Bassani, F.Fumi and M.P.Tosi (North Holland,New York, (1985).
- [10] W.R.L Lambrecht and O.K.Andersen, Phys .Rev.B 34,2439 (1986).
- [11] G.W.Fernando, B,R.Cooper,M.V.Ramana,H.Krakauer,and C.Q.Ma , Phys .Rev.B Lett.56,2299 (1986).
- [12] J.M.Wills and B,R.Cooper ,Phys .Rev.B 36,3809 (1987).
- [13] M.Springborg and O.K.Andersen, J.Chem.Phys .87,7125(1987).
- [14] M. Methfessel, Phys. Rev. B 38, 1537 (1988).
- [15] M. Methfessel, C.O.Rodriguez ,O.K.Andersen ,Phys. Rev. B 40, 2009 (1989).
- [16] S.Savrasov and D.Savrasov, Phys. Rev. B 46, 12181 (1992).
- [17] M. Methfessel, PhD thesis, Katholieke Universiteit Nijmegen (1986).
- [18] E. Bott, Diplomarbeit, Technical University Darmstadt; E. Bott, M. Methfessel, (1997).
- [19] E.Bott, Diplomarbeit, Technical University Darmstadt (1997);E.Bott,M.Methfessel,W.Krabs, and P.C Smidt, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).
- [20] O. K. Andersen, Phys. Rev B12, 3060 (1975).

- [21] G. B. Bachelet, D. R. Haman & M. Schlüter, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).
- [22] R.A.Morrow and K.R.Brownstien, phys.rev,B30,678,(1684).
- [23] S.R.White,G.E.Margues and L.J.Sham ,Sci.Technol.21,544;(1982).
- [24] Q.C.Zhu and H.Kroemer,phys.rev,B27,3519,(1983).
- [25] E.Bott,M.Methfessel,W.Krabs, and P.C Smidt, Phys. Rev. B 26, 4199 (1982).

Chapitre III.
Les skutterudites

Les Skutterudites

III.1 Introduction :

Les semi-conducteurs font actuellement l'objet de beaucoup de recherches intéressantes à cause de leurs applications dans les nouveaux mécanismes des technologies électroniques et optoélectronique. Parmi eux on trouve les skutterudites possèdent des propriétés thermoélectriques intéressantes pour des applications en génération d'électricité, la technologie thermoélectrique est un moyen élégant et non nuisible à l'environnement pour abaisser la température d'un système ou produire de l'électricité. Dans ce dernier cas, la technologie thermoélectrique permettrait par exemple de récupérer et de valoriser les énormes quantités de chaleur gaspillées chaque jour.

Il faut donc, pour tenter de comprendre le fonctionnement de ces composants, préciser les propriétés et définir les grandeurs physiques dont les évolutions conditionnent les propriétés électriques ou optiques des composants.

Une des possibilités qui paraît prometteuse palier à ce problème est l'utilisation d'un mélange de ces composés entre eux. Récemment les investigations dans ce domaine ont montré que ces mélanges ont pu être et possédant la structure cubique qui ont permis de créer une nouvelle famille de semi-conducteur à bande étroite.

III.2 Définition d'un alliage :

Le terme alliage signifie la combinaison d'un élément avec un ou plusieurs autres éléments chimiques. Le développement rapide des techniques de la croissance cristalline a permis la réalisation de plusieurs alliages binaires, ternaires et quaternaires.

Un alliage est un matériau qui offre la possibilité de moduler l'amplitude du gap et d'autres paramètres physiques afin de mieux optimiser et étendre le domaine d'application, notamment en micro-électroniques et optoélectroniques.

En effet, le progrès fait par les chimistes, les physiciens et la technologie contribue efficacement à l'étude et l'élaboration de nouveaux matériaux. La connaissance des propriétés structurales des alliages semi-conducteurs est d'importance fondamentale dans le calcul pour la prédiction et la connaissance de leurs propriétés électroniques, par exemple la courbe du gap d'énergie est partiellement due au changement dans la longueur de la liaison [1].

III.2.1 Classification des alliages :

La classification des alliages se fait en combinant des éléments tels que A, B, C et D à l'aide des techniques de croissances, on réalise un alliage binaire, ternaire ou quaternaire se cristallisant dans la même structure et ayant des paramètres de mailles très voisins.

Les alliages de façon générale se classent suivant le nombre de constituants dans l'alliage

III.2.1.1 Alliage binaire : il de la forme AB

III.2.1.2 Alliage ternaire : Si deux éléments binaires AB et AC sont associés, le composé ainsi formé est un alliage ternaire qui peut être soit :

- un alliage ternaire anionique de la forme AB_xC_{1-x} .
- un alliage ternaire cationique de la forme $A_xB_{1-x}C$.

III.2.1.3 Alliage quaternaire : On a également dans la gamme des alliages les matériaux quaternaires dont lesquels quatre composés binaires sont associés, ce type d'alliage est caractériser par deux coefficients stœchiométrique x et y. ces alliages peuvent être soit :

- Des solutions quadratique de la forme $A_{1-x}B_xC_yD_{1-y}$.
- Des solutions triangulaires qui se divisent de leur part en deux classes :
 1. Des solutions purement anioniques sous la forme : $A_xB_xC_yD_{1-x-y}$
 2. Des solutions purement cationiques sous la forme : $AB_xC_{1-x-y}D$

III.2.2 Préparation des alliages :

Pour la préparation des alliages, plusieurs techniques de croissance épitaxiales peuvent conduire à la réalisation de l'alliage, on cite les principales techniques utilisées :

- L'épitaxie en phase liquide (LPE).
- L'épitaxie en phase vapeur (VPE).
- La déposition Chimique de la Vapeur Métallo-Organique (MOCVD).
- La déposition Chimique de la Vapeur Métallo-Organique à faible Pression (LP.MOCVD).

- L'épitaxie par jet Moléculaire (MBE).

III.2.3 Modélisation des alliages ternaires :

Avec le développement des techniques de croissances (MOCVD, MEB) on a constaté que les propriétés physiques des alliages peuvent être représentés grâce à une simple interpolation analytique à partir des grandeurs des parents AB et AC par :

$$P(x) = xP_{Ac} + (1 - x)P_{BC} + bx(1 - x) \quad \text{III.1}$$

P Est la grandeur physique de l'alliage (pas de réseau, gap, masse effective, enthalpie de formation.....). P_{Ac} et P_{BC} les grandeurs correspondants au parents, b est approximativement indépendant de la concentration et représente le paramètre de courbure (bowing), il traduit le désordre présent dans l'alliage.

III.3 L'intérêt technologique :

L'intérêt des semi-conducteurs provient du fait qu'il existe un nombre considérable de domaines d'application. Ces applications sont fondées sur les propriétés physiques particulières de cette classe de matériaux, les propriétés optiques, thermiques, et même mécaniques. Sont potentiellement favorables pour les applications technologiques dans le domaine optoélectronique. Les lasers à semi-conducteurs ont eu, ces dernières années, un impact considérable tant dans les domaines militaires qu'industriel et commercial.

Ainsi, pour envisager des applications quotidiennes les dispositifs thermoélectriques doivent atteindre de meilleurs rendements. Pour y parvenir les semi-conducteurs possédant une structure cristallographique compliquée que cette condition est la mieux réalisée comme le suggère le concept de Phonon Glass-Electron Crystal introduit par Slack [39]. Les bons matériaux thermoélectriques sont donc des semi-conducteurs

Fabriquer des lasers à semi-conducteurs émettant dans le vert, le bleu ou à plus courte longueur d'ondes, est un fait d'un intérêt considérable au plan scientifique et au plan économique.

III.4 LES SKUTTERUDITES :

III.4.1 Introduction :

Les Skutterudites sont des matériaux dont le nom dérive de l'endroit où ils ont été découverts la première fois, Skutterd en Norvège. Ils ont été identifiés par Oftedal en 1928 [2]. L'intérêt

initial pour le système des Skutterudites comme matériau thermoélectrique a commencé dans les années 50 où les scientifiques de l'Union Soviétique ont examinés un grand nombre de ces matériaux. Tous les Skutterudites de la forme $CoAs_3$ ont été étudiés dans cette période, malgré leurs propriétés électroniques prometteuses, on est arrivée à la conclusion que leur conductivité thermique était beaucoup trop élevée ($>20 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$) pour permettre à ces composés d'être des matériaux thermoélectriques viables [3]. La formule empirique pour ces composés binaires est $TrPn_{12}$ où Tr est un atome du métal de transition (Co, Rh, Ir) et Pn est l'un des pnictogènes (P, As, Sb). En 1977, Jeitschko et al. [4] insèrent pour la première fois une terre rare dans les cages Pn_{12} des Skutterudites binaires pour former une Skutterudite ternaire ou Skutterudite remplie (filled Skutterudite) de formule $RETr_4Pn_{12}$ ($RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb, U, Th$; $Tr = Fe, Ru, Os$ et $Pn = P, As, Sb$). Ce remplissage de la cage vide est rendu possible par la substitution concomitante du métal de transition par un élément possédant un électron de moins (Fer, Ruthénium ou Osmium) pour compenser les électrons apportés par l'ion électropositif. Depuis lors, il a été montré que de nombreux autres éléments peuvent être insérés dans la structure ; alcalin-terreux [5-6] Thorium [7] Uranium [8], Sodium ou Potassium [9] Thalium [10],.....

L'insertion de cet ion électropositif peut conduire à d'excellentes propriétés thermoélectriques à haute température grâce à une diminution de la contribution du réseau à la conductivité thermique due au mouvement local dit de « rattling » des ions dans leurs cages de Pn_{12} [11].

Les propriétés physiques des Skutterudites remplies à basse température présentent également un intérêt considérable. En effet, une très large variété d'état magnétique et électronique a pu être mise en évidence dans ces composés : ordre magnétique [12-15] et supraconducteur [16-18], semi-conducteurs.

III.4.2 Structure cristalline des Skutterudites binaires et remplies :

III.4.2.1 Structure cristalline des Skutterudites binaires :

La structure cristalline des Skutterudites binaires $TrPn_3$ ($Tr = Co, Rh, Ir$, $Pn = P, As, Sb$), a été établie en 1928 par Oftedal [2]. Selon Oftedal, l'arrangement atomique dans Skutterudites, $CoAs_3$, structure en terme de groupe d'espace $Im\bar{3}$ ($T5, h$) est comme suit [2-28] :

8c Co dans $1/4, 1/4, 1/4$.

24g As dans $0,y,z$.

Cette structure peut être décrite comme un réseau cubique simple des métaux de transitions où les atomes Tr occupent les positions cristallographiques 8c ($1/4,1/4,1/4$), chacun étant situé au centre d'un octaèdre déformé de pnictogènes, tandis que les atomes Pn occupent les positions cristallographiques 24g ($0,y,z$). La maille cubique centrée contient 32 atomes [27].

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

Dans un premier lieu, en plaçant l'atome Tr (site 8c) à l'origine de la maille, l'ensemble des positions prise par le métal de transition Tr constitue un réseau cubique simple. Au centre des six cubes sur huit se trouve un anneau rectangulaire de pnictogènes. Ces anneaux sont perpendiculaires aux trois directions cristallographiques (100), (010), (001). Les deux derniers cubes sont occupés et correspondent aux sites cristallographiques 2a. Cette représentation permet de mettre en évidence les liaisons Pn-Pn.

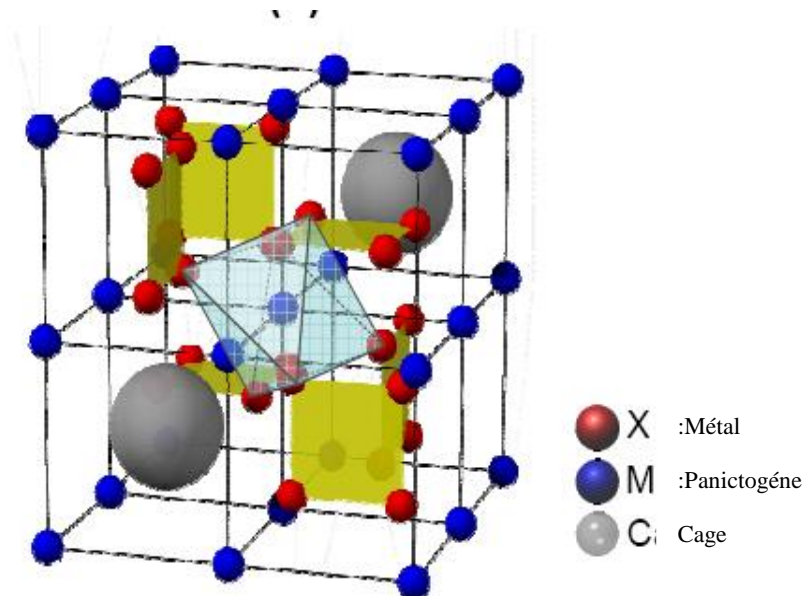


Figure III.1 : Structure cristalline d'une skutterudite, les atomes M forment huit sous réseaux cubiques (site 8c) dans lesquels, pour six d'entre eux. Viennent s'insérer les atomes X arrangés en plans rectangulaires (site 24g). Les deux cubes restant sont vides et peuvent accueillir des atomes. Les atomes M sont en coordination octaédrique [2-27-28].

III.4.2.2 Structure cristalline des Skutterudites remplies :

Jietschko et Braun [4] ont montré en 1977 qu'il est possible d'insérer une terre-rare dans le site 2a de la Skutterudite binaire (entre les octaédres TrPn_6) pour former une Skutterudite ternaire de type « Skutterudite remplie » ou « filled Skutterudite » de formule $\text{RETr}_4\text{Pn}_{12}$ ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}, \text{U}, \text{Th}$; $\text{Tr} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$ et $\text{Pn} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$).

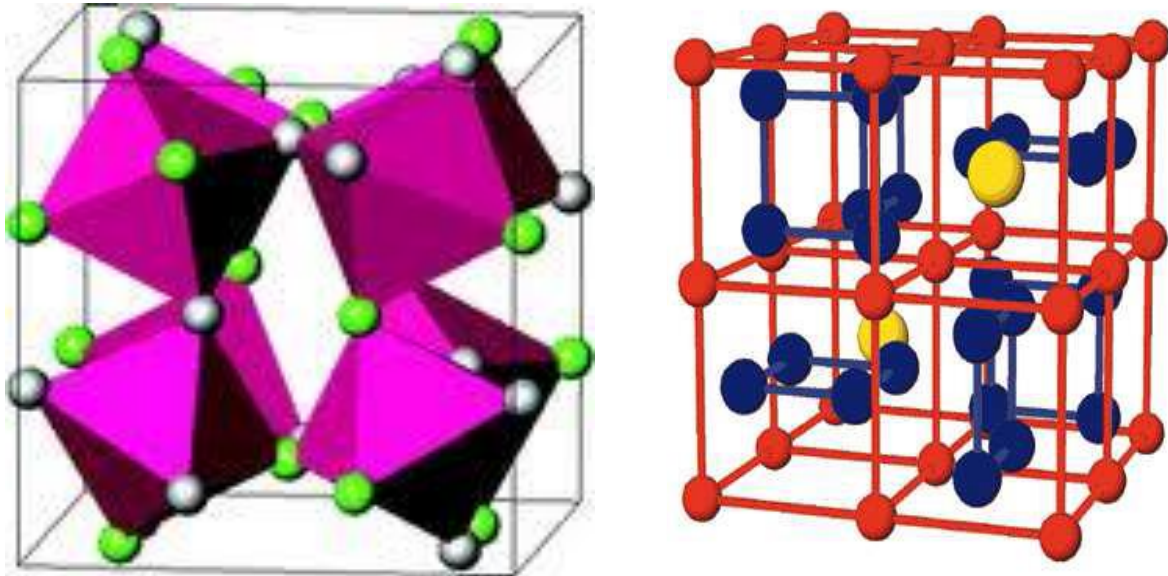


Figure III.2 : Structure des skutterudites remplies [2-27].

Les skutterudites remplies ont une structure cristallographique analogue à celle des skutterudites binaires : elles cristallisent dans le groupe d'espace $\text{Im}\bar{3}$, avec l'ion électropositif RE en site (2a) occupant la position (0,0,0) les quatre atomes du métal de transition Tr en site (8c) avec les positions $(1/4, 1/4, 1/4)$; $(3/4, 3/4, 1/4)$; $(1/4, 1/4, 3/4)$; $(1/4, 3/4, 3/4)$ et les douze pnictogène en site (24g) avec les positions $0\ y\ z$; $0\ -y\ z$; $0\ y\ z$; $0\ y\ -z$; $0\ y\ z$; $0\ y\ z$; $y\ 0\ z$; $y\ 0\ -z$; $-y\ 0\ z$; $y\ z\ 0$; $-y\ z\ 0$; $y\ -z\ 0$, ces positions varient en fonction de y et z avec $y = 0.35$, $z = 0.16$ [29]. La maille primitive de ces composés a une structure cubique avec 34 atomes par maille élémentaire [30] ; cette dernière a une forme cubique centrée dans laquelle chaque ion RE est entouré par douze atomes de Pn et huit ions de Tr. Les premières couches de coordination de l'atome de terre-rare sont représentées figures 4 a-c

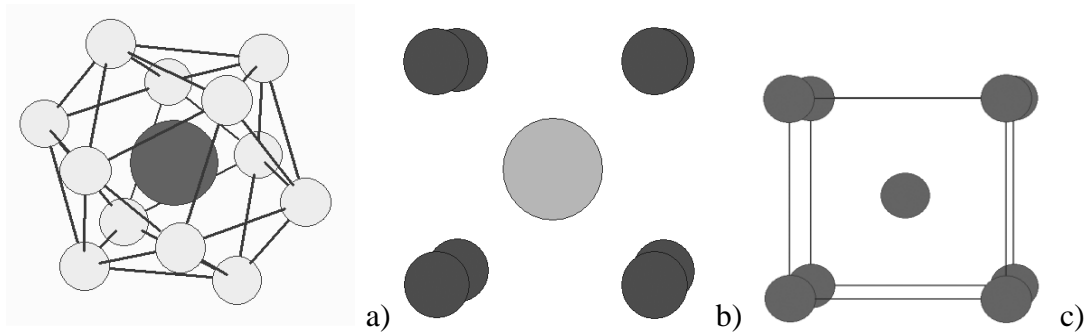


Figure III.3 : Premières couches de coordination de l'atome de terre-rare en site 2a. a) icosaèdre de pnictogènes. b) cube de métaux de transition. c) cube de terres-rares dans les composés skutterudites remplis, les vides agissent en tant que « cage » efficace pour le piégeage des atomes RE dans un arrangement cubique centré montré dans les figures [28].

Le paramètre de réseau augmente de (7.8 \AA) pour $REFe_4P_{12}$ à (9.13 \AA) pour $REOs_4Sb_{12}$, la taille de cette cage augmente. Pour confirmer ceci, Jietschko et Braun [31] ont notés les grands paramètres de développement thermiques pour les atomes RE, les grands longueurs de liaison RE-Pn 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 RE sont dus à la grande taille de la cage icosaèdre, qui empêche la liaison forte avec les atomes RE de vibrer efficacement « rattling » dans la cage icosaèdre, alors que le sublattice $TrPn_3$ reste rigide voir figure III.5

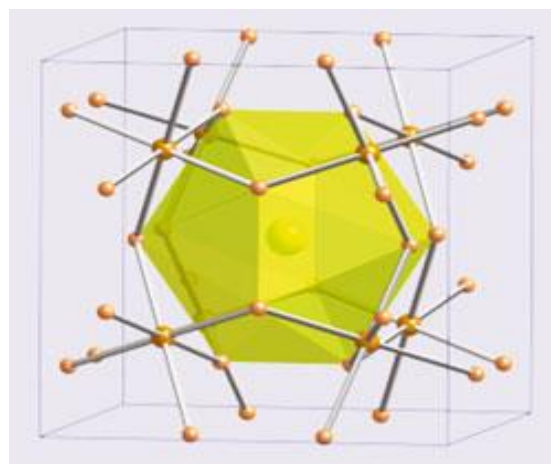


Figure III.4 : Modèle de la cage icosaèdre de pnictogène [31].

III.4.3 Caractéristiques des skutterudites remplis $RETr_4P_{12}$:

L'une des caractéristiques intéressantes des composés skutterudites remplis est la diminution rapide de la conductivité thermique du réseau due à l'inclusion des atomes de remplissage dans la cage de la structure cristalline. Les atomes de remplissage sont vaguement liés dans les cages et vibrent « rattle » sensiblement plus par rapport à leur position d'équilibre que les autres atomes de la structure. Cette vibration « rattling » des atomes de remplissages dispose les phonons qui transportent la chaleur, ce qui réduit la conductivité thermique des solides [32]. En 1995 Slack prévoit pour la première fois que la présence des atomes dans les grands vides du système de skutterudite réduirait fortement la conductivité thermique totale. Durant la même année, il propose le concept PGEC (Phonon – Glass Electron- Crystal) [33]. Selon ce concept, un matériau de PGEC posséderait les propriétés électroniques d'un semi-conducteur mais aurait les propriétés thermiques d'un matériau amorphe. Le caractère ouvert de la structure cristalline des skutterudites possède la caractéristique d'accueillir différentes éléments massifs ; par exemple, les ions de terre rare. L'inclusion des ions de terres rares peut changer les propriétés de transport, qui en générale, peuvent maximiser le facteur de mérite thermoélectrique des matériaux.

En conséquence, les skutterudites sont devenus une illustration du modèle récemment développé de PGEC (Phonon – Glass Electron- Crystal) qui peut en principe mener au développement de nouveaux matériaux thermoélectrique de rendement très 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 remplis les matériaux thermoélectriques les plus souvent utilisés au détriment des alliages à base de Plomb , d'Etain et de Sélénium [34].

III.4.4 Estimation des longueurs des paramètres de maille « a » et des paramètres internes « y » et « z » pour les skutterudites remplis $RETr_4P_{12}$:

Afin d'enrichir la partie structurale des skutterudites remplies, on va maintenant exposer des méthodes qui servent à optimiser les paramètres a,y,z avant même d'entamer les calculs ou l'expérience . Ces méthodes sont présentées par Aleksandrov et Beznosikov [35]. Avec l'utilisation des données des principes structuraux connus (voir [36,37]) les formules

suivantes ont été dérivées pour le calcul du paramètre de maille a et des paramètres interne y, z :

$$\text{Pour Pn= P, } a_{cal} = 0.4 R_{RE} + 2.8 R_{TR} + 3.8 \quad (\text{III.2})$$

$$\text{Pou Pn= As, } a_{cal} = 0.4 R_{RE} + 2.8 R_{TR} + 4.14 \quad (\text{III.3})$$

$$\text{Pour Pn= Sb, } a_{cal} = 0.4 R_{RE} + 2.8 R_{TR} + 4.93 \quad (\text{III.4})$$

$$y = 0.103 \frac{R_{TR}}{R_{Pn}} + 0.255, \text{ l'erreur de calcul est de } \pm 1.5\% \quad (\text{III.5})$$

$$z = 0.190 - 0.048 \frac{R_{TR}}{R_{Pn}}, \text{ l'erreur de calcul est de } \pm 3.5\% \quad (\text{III.6})$$

La où a_{cal} est le paramètre de maille cubique calculé ; R_{TR}, R_{RE}, R_{Pn} sont les rayons atomiques des éléments RE, Tr et Pn respectivement [38] ; y, z sont les paramètres internes des atomes Pn (toutes les grandeurs sont en Angströms) le tableau contient les rayons atomiques de quelques atomes utilisés dans la synthèse des skutterudites remplies .

	Métal de Transition			Pnictogène			Terre Rares		
Les éléments	Fe	Ru	Os	P	As	Sb	Ce	Pr	La
Rayons atomiques (Å)	1.26	1.36	1.35	1.28	1.39	1.59	1.81	1.82	1.87

Tableau III.2 : les rayons atomique des quelques atomes les skutterudites remplies [41].

III.4.5 Les skutterudites remplies :

Puisque notre travail consiste à calculer les propriétés élastiques et thermodynamiques du skutterudites $\text{DyFe}_4\text{P}_{12}$ et $\text{TbFe}_4\text{P}_{12}$ qui sont des conducteurs par l'hybridation des niveaux 4f de Dy et Tb avec des états près de l'énergie de Fermi. Les propriétés électriques et magnétiques de plusieurs nouveaux skutterudites remplis avec des lanthanides lourds ont été étudiés à basse température; $\text{TbFe}_4\text{P}_{12}$ [39] $\text{DyFe}_4\text{P}_{12}$ [40] et présentent un ordre ferromagnétique autour de 10 K. Ces matériaux peuvent avoir un potentiel dans des dispositifs thermoélectriques multicellulaires comme il a été montré qu'ils ont

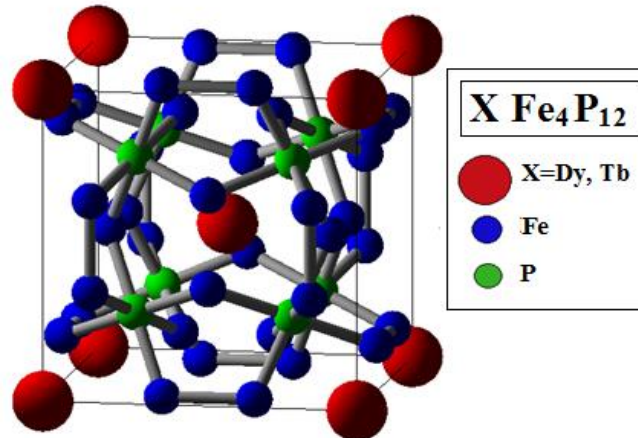


Figure III.5: Structure cristalline de la skutterudite remplie $DyFe_4P_{12}$ et $TbFe_4P_{12}$.

III.5 Propriétés élastiques :

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

III.5.1 La déformation normale : sous des forces axiales et antagonistes est donnée par le rapport entre la variation de longueur du corps sur sa longueur initiale (soit: l'allongement relatif) tel que:

$$\varepsilon = \frac{|\Delta L|}{L} \quad \text{III.7}$$

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

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

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \text{III.8}$$

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

III.5.2 loi de HOOKE

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

$$\frac{|\Delta L|}{L_0} = \frac{F}{E.S} \quad \text{III.9}$$

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

Si nous notons:

$$\frac{E.S}{L_0} = k \quad \text{III.10}$$

Nous nous retrouvons avec la loi que nous connaissons:

$$F = K |\Delta L| \quad \text{III.11}$$

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

$$G = \frac{\sigma_3}{\varepsilon_3} = \frac{F_N/S}{\gamma} \quad \text{III.12}$$

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

$$G = \frac{\tau_3}{\varepsilon_3} = \frac{F_N/S}{\gamma} = \frac{E}{2(1+\eta)} \quad \text{III.13}$$

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

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

$$K = \frac{\varepsilon_y}{\sigma} = \frac{F/S}{\Delta V/V_0} = \frac{3(1-2\eta)}{E} \quad \text{III.14}$$

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

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

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

$$\varepsilon'_x = \frac{\sigma_x}{E} \quad \text{III.15}$$

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

Nous avons alors si F_y agit seule:

$$\varepsilon''_x = -\eta \frac{\sigma_y}{E} \quad \text{III.16}$$

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

Si F_x agit seule:

$$\varepsilon'''_x = -\eta \frac{\sigma_x}{E} \quad \text{III.17}$$

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

$$\varepsilon_x = \varepsilon'_x + \varepsilon''_x + \varepsilon'''_x \quad \text{III.18}$$

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

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

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

$$\varepsilon_z = \frac{1}{E} [\sigma_z - \eta(\sigma_x + \sigma_y)] \quad \text{III.19}$$

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

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

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

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

$$\sigma_z = \frac{E}{1+\eta} \left[\varepsilon_z + \frac{\eta}{1-2\eta} (\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z) \right] \quad \text{III.20}$$

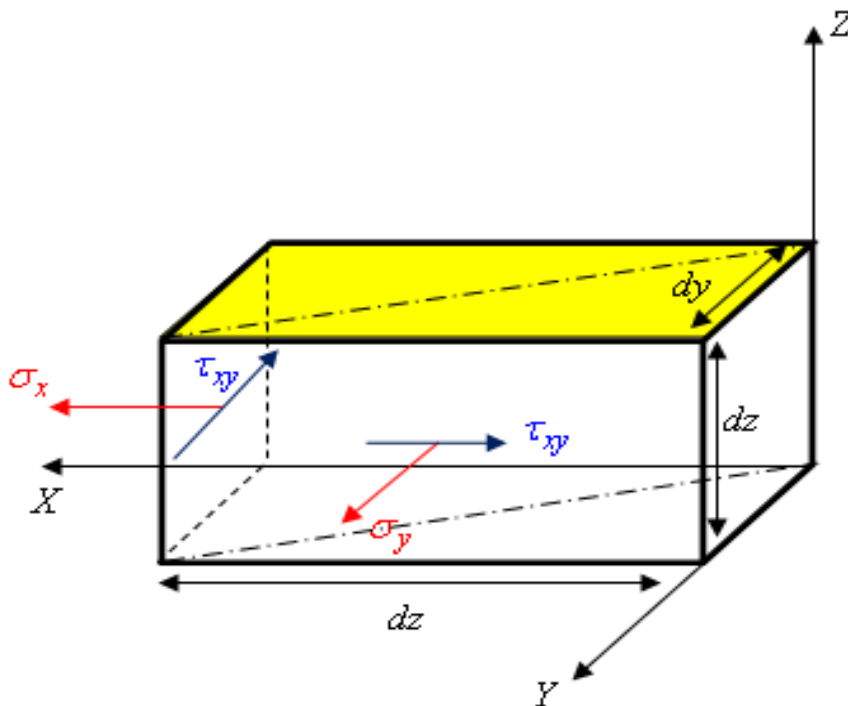


Figure: III.6 : Parallélépipède rectangle de base pour l'étude théorique.

III.5.3 Module de compressibilité

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

Soient les équations déterminées dans l'étude précédente:

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

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

$$\varepsilon_z = \frac{1}{E} [\sigma_z - \eta(\sigma_x + \sigma_y)] \quad \text{III.21}$$

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

$$\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z = \sigma \quad \text{III.22}$$

Ce qui nous donne:

$$\varepsilon_x = \frac{1}{E} [\sigma - \eta(\sigma + \sigma)] = \frac{\sigma}{E} (1 - 2\eta)$$

$$\varepsilon_y = \frac{1}{E} [\sigma - \eta(\sigma + \sigma)] = \frac{\sigma}{E} (1 - 2\eta)$$

$$\varepsilon_z = \frac{1}{E} [\sigma - \eta(\sigma + \sigma)] = \frac{\sigma}{E} (1 - 2\eta) \quad \text{II.23}$$

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

$$\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z = \frac{3\sigma}{E} (1 - 2\eta) \quad \text{III.24}$$

III.5.4 Modules d'élasticités de cristaux cubiques :

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

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

$$U = \frac{1}{2}C_{11}(e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) + \frac{1}{2}C_{44}(e_{yz}^2 + e_{zx}^2 + e_{xy}^2) + C_{12}(e_{yy}e_{zz} + e_{zz}e_{xx} + e_{xx}e_{yy}) \quad \text{III.25}$$

Il reste à vérifier l'exactitude des facteurs numériques de des facteurs numériques de (III.24)

$$\frac{\partial U}{\partial e_{xx}} = X_x = C_{11}e_{xx} + C_{12}(e_{yy} + e_{zz}). \quad \text{III.26}$$

On vérifie que le coefficient de e_{xx} est bien C_{11} , en accord avec III.26 .En poursuivant la comparaison avec III.6 , nous obtenons

$$C_{11} = C_{13} ; \quad C_{14} = C_{15} = C_{16} = 0 \quad \text{III.27}$$

De plus

$$\frac{\partial U}{\partial e_{xy}} = X_y = C_{44}e_{xy} \quad \text{III.28}$$

Nous en déduisons à partir de III.24 que l'ensemble des module d'élasticité se déduit donc, pour un cristal cubique à la matrice.

Module de compression et compressibilité :

Considérons la dilatation uniforme $e_{xx} = e_{yy} = e_{zz} = \frac{1}{3}\delta$. Pour déformation, la densité d'énergie III. 24 d'un cristal cubique est

$$U = \frac{1}{6}(C_{11} + 2C_{12})\delta^2. \quad \text{III.29}$$

Nous définissons le module de compression B

$$U = \frac{1}{2}B\delta^2 , \quad \text{III.30}$$

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

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad \text{III.31}$$

III.6 Propriétés thermodynamiques :

III.6.1 La thermodynamique : est la partie de la physique qui traite des relations permettant de déterminer formellement les échanges (variations) d'énergie sous forme de travail mécanique et de chaleur dans le cadre de l'étude des transformations des 4 états de la matière .

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

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

III.6.2 Les capacités calorifiques :

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

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

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

Ou mieux encore

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

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

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

$$Q_P = n \int_{T'}^{T''} \overline{C_P} dT = n \overline{C_P} \Delta T \quad \text{III.33}$$

Si la capacité calorifique molaire à pression constante,

$$\overline{C}_P$$

est indépendante de T (constant) sur l'intervalle de température considéré. De la même manière,

$$Q_V = n \int_{T'}^{T''} \overline{C}_V dT = n \overline{C}_V \Delta T \quad \text{III.34}$$

si la capacité calorifique molaire à volume constant, la grandeur \overline{C}_V

est indépendante de T (constant) sur l'intervalle de température considéré. On sait aussi que :

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

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dE}{dT} + \frac{d(PV)}{dT} \Rightarrow C_P = C_V + \frac{d(PV)}{dT} \quad \text{III.35}$$

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

$$C_P = C_V .$$

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

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

III.6.2.1 Influence de la température sur les capacités calorifiques :

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

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

ou encore

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

III.6.3 Modèle de Debye de la densité d'états :

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

$$\omega = vK \quad \text{III.36}$$

Où v est la vitesse du son.

$$D(\omega) = V\omega^2/2\pi v^3. \quad \text{III.37}$$

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

$$\omega_D^3 = 6\pi^2 v^3 N/V. \quad \text{III.38}$$

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

$$K_D = \frac{\omega_D}{v} = \left(\frac{6\pi^2 v^3 N}{V}\right)^{\frac{1}{3}}. \quad \text{III.39}$$

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

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

L'énergie thermique est donnée par :

$$U = \int d\omega D(\omega)n(\omega)\hbar\omega = \int_0^{\omega_D} d\omega \left(\frac{V\omega^2}{2\pi v^3}\right) \left(\frac{\hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{\tau}} - 1}\right) \quad \text{III.40}$$

Pour chaque type de polarisation , pour abrégé, nous supposons que la vitesse des phonons est indépendante de la polarisation nous multiplions donc (III.39) par 3 pour obtenir :

$$U = \frac{3V\hbar}{2\pi v^3} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^3}{e^{\frac{\hbar\omega}{\tau}} - 1} = \frac{3VK_B^4 T^4}{2\pi^2 v^3 \hbar^3} \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad \text{III.41}$$

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

$$x_D = \frac{\hbar\omega}{k_B T} = \frac{\theta}{T} \quad \text{III.42}$$

Ceci définit la température de Debye θ en fonction de ω_D définie par (III.37). Nous pouvons exprimer θ sous la forme :

$$\theta = \frac{\hbar\omega}{k_B} \left(\frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3} \quad \text{III.43}$$

D'où l'énergie total du réseau

$$U = 9Nk_B T \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{x_D} dx \frac{x^3}{e^x - 1} \quad \text{III.44}$$

Où N est le nombre d'atomes et $x_D = \frac{\theta}{T}$. On trouve très facilement la capacité calorifique en dérivant l'expression médiane de (III.40) par rapport à la température donc :

$$C_v = \frac{3V\hbar^2}{2\pi v^3 k_B T^2} \int_0^{\omega_D} d\omega \frac{\omega^4 e^{\frac{\hbar\omega}{T}}}{(e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1)^2} \quad \text{III.45}$$

III.6.4 Dilatation thermique :

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

$$U(x) = cx^2 - gx^3 - f x^4 \quad \text{III.46}$$

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

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

Où $\beta = \frac{1}{K_{BT}}$.pour des déplacement tels que les termes anharmoniques de l'énergie restent par rapport à K_{BT} nous pouvons développer les intégrales sous formes :

$$\int dx x e^{-\beta U} = \int dx e^{-\beta cx^2} (x + \beta gx^4 + \beta fx^5) = \left(\frac{3\pi^{\frac{1}{2}}}{4}\right) \left(\frac{g}{c^2}\right) \beta^{-1/2} \quad \text{III.47}$$

$$\int dx e^{-\beta U} = \int dx e^{-\beta cx^2} = (\pi/\beta c)^{1/2} \quad \text{III.48}$$

La dilatation thermique est donc

$$\langle x \rangle = \frac{3g}{4 c^2} k_B T \quad \text{III.49}$$

Références :

- [1] K.C. Hass, R.J. Lempert, H. Enrieich, "Effects of Chemical and Structural Disorder in Semiconducting Pseudobinary Alloys" *Phys. Rev. Lett.* 52, 77–80 (1984).
DOI:10.1103/PhysRevLett.52.77.
- [2] Oftedal, I, The cristal structure of skutterudites and smaltite-chlonthite, *Z.Kristallogr.*A66, 517, (1928).
- [3] C.Uher, in *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research I, Semiconductors and semimetals*, Vol.69,P 139, edit by T.M. Tritt, (Academic, San Diego, 2000).
- [4] W.Jeitschko, D.Braun, LaFe₄P₁₂ with filled CoAs₃-type structure and isotopic lanthanoidtransition metal polyphosphides, *Acta Cryst.*3401 (1977).
- [5] N.T. Stetson, S. M. Kauzlarich and H. Hope, The synthesis and structure of two filled skutterudites compounds BaFe₄Sb₁₂ and BaRu₄Sb₁₂, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 91,pp.140 (1991).
- [6] C.B H. Evers , L . Boonk and W . Jeitschko, Alkaline earth transition metal antimonides AT₄Sb₁₂ with LaFe₄Sb₁₂ structure, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, Vol . 620, pp. 1028 (1994).
- [7] D.Braun and W.Jeitschko, Thorium containing pnictides with the LaFe₄P₁₂ structure , *Journal of the less-Common Metals*, Vol. 76, pp.33 (1980) .
- [8] G.P. Meisner, M.S .Torikachvili, K.N. Yang M. B. Mapel, and R.P Guertin *Journal of Applied Physics*, Vol. 57, No. 8, pp.3073 (1985).
- [9] A. Leithe- jasper, W, Schnelle, H. Rosner et coll., Ferromagnetic Ordering in Alkali-Metal Iron Antimonides: NaFe₄Sb₁₂ and KFe₄Sb₁₂, *Physical Review Letters*, Vol.91, pp. 037208 (2003).
- [10] B.C.Sales , B.C.Chakoumakos and D. Mandrus, Thermoelectric properties of thallium filled skutterudites , *Physical Review B*, Vol. 61, pp.2475 (2000).
- [11] B.C.Sales, D.Mandrus, and R.K.Williams,*Science* 272,1352 (1996).

- [12] M.S. Torikachvili, C.Rossel, M.W.McElfresh, M.B.Mapel, R.P. Guertin and G.P. Meisner, *J.Magn. Magn.Matter.*54-57,365 (1986).
- [13] M.V.Kuric, R.P. Guertin. M.S. Torikachvili, M.B.Mapel, and S. Forner, *J.Appl. Phys.* 67, 4818 (1990).
- [14] M.E. Danebrock, C.B.H. Avers and W. Jeitschko, *J. Phys. Chem. Solids* 57, 381 (1996).
- [15] E.Bauer, S. Berger, A.Galatanu, C.Paul, M.D.Mea, H.Michor, G. Hilscher, A.Grytsic, P.Rogl, D. Kaczorowski, L.Keller, T.Hermansdrder and P.Fischer, *Physica B* 312 -313, 840 (2002).
- [16] G.P. Meisner *Physica B+ C* 108 ,763 (1981).
- [17] I.Shirotni,T.Uchiumi,K.Ohno,C.Sekine,Y.Nakazawa,K.Kadona,S.TODO and T.Yagi,*Phys.Rev.B*56, 7866(1997).
- [18] N.Takeda and M.Ishikawa,*J.Phys.Soc.Jpn.*69,868 (2000).
- [19] G.P. Meisner, M.S. Torikachvili, K.N.Yang, M. B. Mapel, and R.P Guertin *J.Appl. Phys.* 57, 3073 (1985).
- [20] E.D.Bauer,A. Slebaeski,E.J. Freeman,C. Sirvent and M. B. Mapel, *J. Phys.: Condens . Matter* 13, 4495 (2001).
- [21] N.R.Dilley, E.J. Freeman, E.D.Bauer, M. B. Mapel, *Phys.Rev.B*58, 6287(1998).
- [22] D.A.Gajewski, N.R.Dilley, E.J. Freeman, E.D.Bauer, R.Chau, M. B. Mapel, D.Mandrus ,B.C.Sales and A.H.Lacedra, *J. Phys.: Condens . Matter* 10, 6973 (1998).
- [23] Y.Aoki,T.Namiki,T.D Matsuda,K.Abe,H.Sugawara and H.Sato, *Phys.Rev.B*65, 064446(2002).
- [24] N.Takeda and M.Ishikawa , *Physica B* 259-261 ,92 (1999).
- [25] E.D.Bauer,A. Slebaeski,P.R.Dickey, E.J. Freeman,C. Sirvent,V.S .Zapf, N.R.Dilley and M. B. Mapel, *J. Phys.: Condens . Matter* 13, 5183 (2001).
- [26] <http://www.org.kobe-u.ac.jp/skut/eng/index.html>

- [27] G.S.Nolas,D.T.Morelli,Terry M.Tritt,Annu.Rev.Mater.Sci.29;89-116 (1999).
- [28] A.Kjekshus and G.Pedersen,Acta Cryst.14,1065 (1961).
- [29] B.C.Sales, in Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earth,edited by K.A.Gschneider,Jr.,J.C.Bunzli,andU.A.Pecharsky(Elsevier Science, Amsterdam ,Netherlands , 2002).
- [30] G.Mahan,B.Sales and J.Sharp,Physics Today,42-45 (1997).
- [31] D.Braun and W.Jeitschko, J. Solids State. Chem. 32, 357 (1980).
- [32] Thermal conductivity theory, properties, and applications, edited by Terry Tritt,Kluwer Academic (2004).
- [33] G.A.Slack,"New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling" in CRC Handbook of Thermoelectric, D.M.Rowe (Ed.) CRC Press,Boca Raton (1995).
- [34] J.-S. Choi, H.-J Kim,H.-C Kim , D.-B Hyun,T-S.Oh, " Comparison of the thermoelectric properties of ntype PbTe fabricated with different powder processing methods " , Proceeding of the 16th International Conference on Thermoelectric, (Dresden,Germany, August 26-27), pp.263-6 (1997).
- [35] K.S.Alesandrov and B.V.Beznosikov, CRYSTALLOGRAPHY REPORTS Vol.52.No,1 pp.28-36 (2007).
- [36] B.V.Beznosikov, Preprint No,632 F, IF SO AN SSSR (Kirensky Intitute of Physics , Siberian Branch of the Academy of Sciences of the Soviet Union. Krasnoyarsk , (1990).
- [37] B.V.Beznosikov, Kristallographia 38, 189 (1993) [Crystallogr.Rep.38,234(1993)].
- [38] Modern Crystallography, Vol.2: Structure of Crystals,ED.by B.K.Vainshtéin, V.M.Fridkin, and V.Indenbom (Nauka,Moscow,1979) [in Russian].
- [39] Ichimin Shirotania, Keiki Takedaa, Chihiro Sekinea, Junichi Hayashia, Ryusuke Nakadaa, Kunihiro Kihoua, Yasuo Ohishib, and Takehiko Yagic "High-pressure Synthesis and Structural, Electrical and Magnetic Properties of a New Filled Skutterudite TbFe₄P₁₂" Z. Naturforsch. 61b, 1471 – 1476 (2006)
- [40] I. Shirotani, Y. Shimaya, K. Kihou, C. Sekine, T. Yagi," Systematic high-pressure synthesis of new filled skutterudites with heavy lanthanide, LnFe₄P₁₂ (Ln=heavy lanthanide, including Y" J. Solid State Chem. 174, 32 (2003).

- [41] S. Hull, D. Keen, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 5868
H.-C. Hsueh, J.R. Maclean, G.Y. Guo, M.-H. Lee, S.J. Clark, G.J. Ackland, J. Crain,
Phys. Rev. B 51(1995) 12216.
W. Sekkal, H. Aourag, M. Certier, *J. Phys. Chem. Solids* 59 (8) , (1998) 1293.
F. El Haj Hassan, A. Zaoui, W. Sekkal, *Mater. Sci. Eng. B* 87 (2001) 40.
B.Amrani, T.Benmessabih, M.Tahiri, I.Chiboub, S.Hiads, F.Hamdache *Physica B* 381
(2006) 179-186.
R.C. Hanson, J.R. Hallberg, C. Schwab, *Appl. Phys. Lett.* 21 (1972) 490.
G.J. Piermarini, F.A. Mauer, S. Block, A. Jayarman, T.H. Grballe, G.W. Hull, *Solid
State Commun.* 32 (1979) 275.
A. Zaoui, M. Ferhat, M. Certier, H. Aourag, B. Khelifa, *Phys. Lett. A* 228 (1997) 378-
382

Chapitre IV

Résultats et discussions

Résultats et discussions :

IV.1 Introduction :

Un des buts primaires de la recherche en physique des matériaux et le développement et l'amélioration des matériaux aux propriétés nouvelles. Les matériaux Skutterudites ont pu révolutionner les industries où l'on a constaté que les Skutterudites pouvaient augmenter l'efficacité des dispositifs à des valeurs qui permettent leurs utilisations pratiques dans des applications spécialisées dans lesquelles la fiabilité est plus importante que l'intérêt économique.

IV.2 Détail de calcul :

Les calculs ont été effectués à l'aide du logiciel (Mstudio Mindlab 5.0). La maille est divisée en deux régions, les sphères atomiques (dites sphères muffin-tin) (MT), centrées sur les noyaux, et la région interstitielle située entre les sphères (IR), située entre les sphères, utilise une base plus complète que d'autres programmes conçus pour le même objectif, dans les régions (IR), les fonctions de base sont présentées par des séries de Fourier. L'intérieur de la sphère (MT), les fonctions de base sont développées dans des combinaisons de fonctions harmoniques sphériques conduisant à une meilleure précision des valeurs propres.

Le code permet de calculer la structure de bandes électronique des solides cristallins, il est conçu pour réaliser la structure de bande électronique, densité d'états, la densité de charge électronique et l'énergie totale du cristal. Le processus est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT [1], dans la version LDA (approximation de la densité locale), et dans sa version GGA (approximation du gradient généralisé). Pour déterminer le potentiel d'échange de corrélation, nous avons utilisé l'approximation des gradients généralisée GGA paramétrisée par Perdew-Wang [2]. Les fonctions de bases, les densités électroniques et les potentiels sont développés en harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire, dans les sphères muffin-tin, et en ondes planes dans la région interstitielle.

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

La seconde est d'effectuer l'optimisation structurale des semi-conducteurs étudiés en calculant l'énergie totale en fonction du volume V , ensuite on déterminera l'état

fondamentale. Le procédé d'itérations est alors répéter jusqu'à ce que le calcul de l'énergie totale converge.

Les paramètres des réseaux à l'équilibre sont calculés en ajustant l'énergie totale en fonction du volume, par l'équation d'état de Murnaghan [3] donnée par :

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

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

$$B_0 = V \frac{d^2 E_T}{dV^2} \quad \text{IV.2}$$

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

$$E(V) = E(V_0) + \frac{B_0}{B'_0 + (B'_0 - 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'_0} (V - V_0) \quad \text{IV.3}$$

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

L'énergie structurale totale a été calculé d'une façon autocohérente, nous avons calculé, automatiquement, l'énergie de cutoff E_{Cut} (en Rydberg), le rayon du muffin-tin RMT (en unité atomique) pour chaque position atomique dans la région interstitielle et les fonctions de base (s, p, d) qui sont développées dans un nombre d'ondes plane (PW), ils sont récapitulés dans le tableau (IV.2).

IV.3 Propriété des composés :

IV.3.1 Propriété structurale Skutterudites :

Dans cette partie, on s'intéresse à la détermination structurale, qui est le premier pas important pour la compréhension des matériaux du point de vue microscopique.

L'optimisation structurale des skutterudites $DyFe_4P_{12}$ $TbFe_4P_{12}$ et s'effectuent en calculant l'énergie totale dans un intervalle qui varie entre -10% et 10% au voisinage du paramètre expérimental dans le cas du LDA ET LSDA .

La figure (IV.1) montre la variation de l'énergie totale des deux skutterudites $DyFe_4P_{12}$ $TbFe_4P_{12}$ en fonction du volume en utilisant l'équation de Murnaghan d'état (EOS) pour déterminer le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée B_0' , les résultats obtenus indiquent que l'énergie totale est inférieure dans le cas LSDA que pour LDA pour les deux matériaux

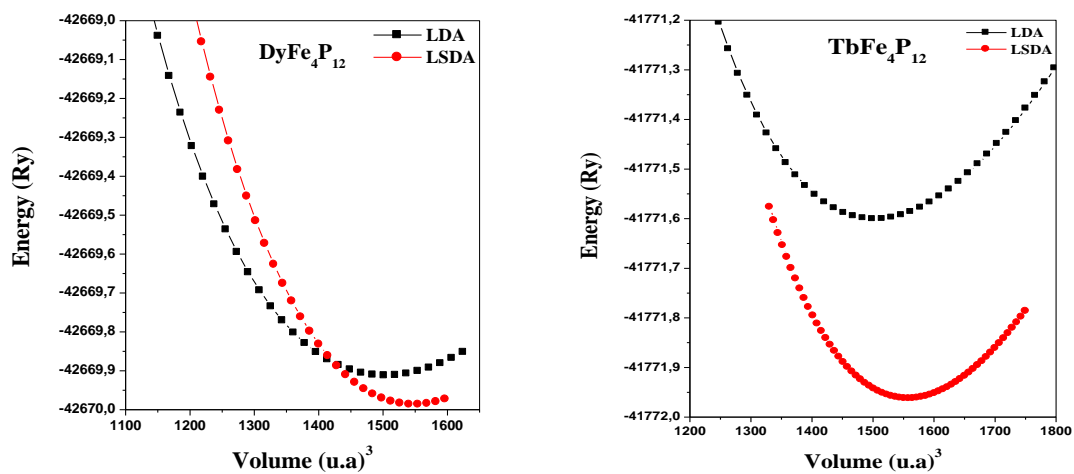


Figure. IV. 1 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour $DyFe_4P_{12}$ et $TbFe_4P_{12}$.

Les paramètres interne y et z qui définissent la position des atomes de pnictogène, sont déterminés en réduisant au minimum toute l'énergie tout en maintenant le volume fixe à la valeur expérimentalement observée. Les valeurs optimisés de y et de z s'avèrent en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques .le tableau (IV.1) montre les résultats structuraux obtenus pour les matériaux et qui sont en bon accord avec les données expérimentales.

Tableau IV.1 : Variation des propriétés structural du $DyFe_4P_{12}$ et $TbFe_4P_{12}$ en fonction de a_0 paramètres du réseau (en Å°).

	a_0	Y	Z	B	B'	E_0
TbFe₄P₁₂						
Present						
LDA	7.638	0.353	0.1501	201.579	3.472	-41771.6007
LSDA	7.729	0.353	0.1501	263.038	3.8898	-41771.9624
Exp.[4]	7.792 ^a					
DyFe₄P₁₂						
Present						
LDA	7.639	0.353	0.1501	205.10824	3.438	-42669.9124
LSDA	7.713	0.353	0.1501	281.12327	3.005	-42669.9869
Exp.[4]	7.7891 ^a					

Notre calcul du paramètre du réseau de ces composés est raisonnablement en bon accord avec les résultats expérimentaux [5-6] avec une très légère sous-estimation en raison de l'utilisation de la LDA. Malheureusement, à notre connaissance, il n'existe pas d'études théoriques et expérimentales qui ont été effectuées sur $DyFe_4P_{12}$ $TbFe_4P_{12}$ pour déterminer le dernier paramètre. Les mesures d'avenir témoigneront tous les calculs des résultats

IV.3.2 Propriétés élastiques :

Dans l'étude des forces mécaniques, l'élasticité des solides (c'est-à-dire la réponse du matériau aux forces appliquées) doit être prise en compte. Les forces sont décrites par des tenseurs appelés tenseurs des contraintes qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent. Les réponses en termes de changements relatifs en dimension ou en forme sont appelées déformations et sont également décrites par des tenseurs. Le rapport contrainte/déformation est appelé module élastique. Pour des petites contraintes, ce module est constant et le matériau se comporte de manière élastique, et revient aux conditions initiales une fois les contraintes supprimées. Pour des contraintes importantes, l'échantillon subit une transformation permanente ou plastique. Quand la force agit sur une seule dimension, la contrainte est appelée compression; lorsque les forces agissent selon toutes les directions, on parle de contrainte hydrostatique (voir figure IV.2). Pour les contraintes de cisaillement, les forces agissent pour déplacer des plans parallèles du solide; au niveau microscopique, cela cause le glissement des plans des atomes les uns par rapport aux autres. C'est la manière la plus aisée pour un solide de changer de forme, et la force nécessaire (que traduit la dureté) est fortement dépendante de la présence des défauts cristallins.

Le comportement élastique des solides est lié à la rigidité de la liaison atomique .Par exemple, si le type de liaison dans un solide particulier est connu, on peut prédire quelque aspects de son comportement élastique, comme le module d'élasticité C_{ij} par exemple. Les paramètres C_{ij} déterminent la réponse du cristal aux forces externes et fournissent les informations sur les caractéristiques des liaisons entre plans atomiques adjacentes, sur le caractère anisotrope des liaisons et sur la stabilité de la structure .Chacune de ces constantes élastiques représente une mesure de la dureté pour un type particulier de déformation de la maille unitaire.

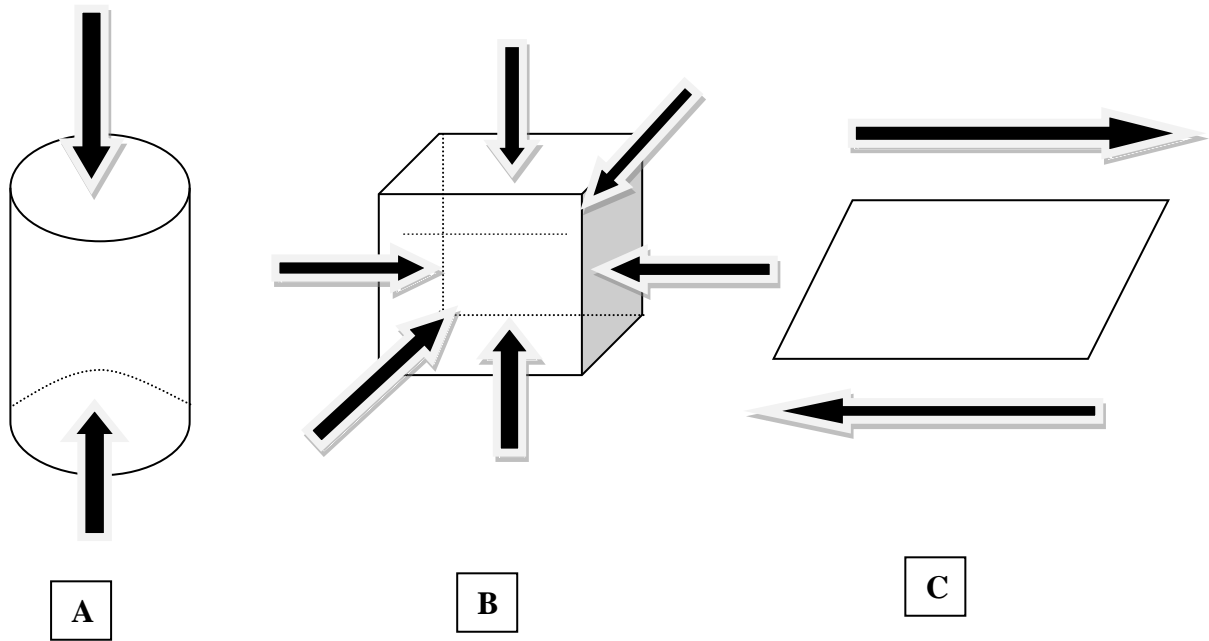


Figure IV.2: Schématisation des trois types de contraintes mécaniques .les forces agissantes sont représentées par les flèches : (A) une contrainte monodimensionnelle (compression) , (B) une contrainte selon toutes les dimensions (hydrostatique) et (C) une contrainte de cisaillement [18-19].

Les matériaux cubiques possèdent trois constantes élastiques indépendantes, C_{11} , C_{12} ,et C_{44} . On a évalué ces coefficients par un calcul de l'énergie totale pour un système perturbé [7]. Ainsi pour les calculer, on a utilisé la méthode de Mehl [8-9].

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

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \delta & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(1-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad \text{IV.4}$$

Ou δ est la contrainte appliquée.

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

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

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

$$\bar{\varepsilon} = \begin{bmatrix} \frac{\delta}{2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{-\delta}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\delta^2}{(4-\delta^2)} \end{bmatrix} \quad \text{IV.5}$$

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

$$E(\delta) = E(-\delta) = E(0) + \frac{1}{2} C_{44} V_0 \delta^2 + O[\delta^4] \quad \text{IV.6}$$

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

$$B_0 = (C_{11} + 2C_{12})/3 \quad \text{IV.7}$$

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

A partir de la détermination des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} il est possible de calculer d'autres constantes mécaniques (élastiques). Le tableau (IV.2) regroupe certaines d'entres elles.

Tableau IV.2 : Quelques constantes mécaniques.

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

On présente sur la figure (IV.4) l'évolution de l'énergie totale en fonction de la contrainte appliquée à DyFe₄P₁₂ et TbFe₄P₁₂ orthorhombique et monoclinique. Nous notons que l'énergie a une forme linéaire en fonction de la contrainte appliquée. Les pentes mesurées se trouvent égale à 34 et 6 Ry, des contraintes orthorhombiques et monocliniques, respectivement. Les valeurs mesurées des constantes élastiques C_{ij} , le module de compressibilité B, le module de cisaillement G, module d'Young E, le coefficient de Poisson (ν) et le paramètre d'anisotropie A et le rapport B / G sont résumées dans le tableau (IV.3).

Tableau IV.3: Constants élastiques , C_{11} , C_{12} , C_{44} (in GPa), module de compressibilité (in GPa), module de Young et module de cisaillement E , G (in GPa), coefficient de Poisson, et le paramètre anisotrope A pour DyFe₄P₁₂ et TbFe₄P₁₂.

TbFe ₄ P ₁₂									
P(GPa)	c_{11}	c_{12}	c_{44}	B	G	E	N	A	B/G
0	522.2429	39.4565	210.4228	201.9795	222.8100	488.7234	0.0967	0.8717	0.9065
10	573.6014	64.8641	253.0234	235.1000	253.5615	559.2900	0.1033	0.9947	0.9271
20	630.0745	89.7600	296.3106	269.6700	285.8493	633.8405	0.1086	1.0968	0.9433
30	680.5807	115.5780	335.6153	304.3400	314.3697	701.5518	0.1158	1.1880	0.9680
40	734.9227	139.9733	376.4784	338.9900	344.8769	772.6188	0.1201	1.2655	0.9829
50	784.1502	164.8748	419.0729	373.6000	375.2980	843.4635	0.1237	1.3534	0.9954
DyFe ₄ P ₁₂									
P(GPa)	c_{11}	c_{12}	c_{44}	B	G	E	N	A	B/G
0	523.3084	45.6000	207.4320	205.1082	220.0009	486.1768	0.1049	0.8684	0.9323
10	575.7322	69.6767	241.4224	238.4200	246.0645	549.2426	0.1160	0.9541	0.9689
20	630.5807	94.6084	276.7314	272.7300	273.2333	614.4915	0.1244	1.0326	0.9981
30	680.5807	119.5418	311.3079	307.0100	298.9925	677.1541	0.1303	1.1097	1.0268
40	731.9392	145.9136	345.1518	341.3100	324.2962	738.8744	0.1391	1.1779	1.0524
50	784.1502	170.3676	379.728	375.5800	350.5933	802.1769	0.1440	1.2373	1.0712

L'exigence de la stabilité mécanique de la structure cubique conduit à des restrictions suivantes sur les constantes élastiques, $C_{11}, C_{12} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11} + 2 C_{12} > 0$. Nos constantes élastiques obtenues énumérées dans le tableau (IV.3) obéir à ces conditions de stabilité, y compris le fait que, C_{12} doit être inférieure à C_{11} . En outre, nos constantes élastiques calculées également respecter les conditions de stabilité cubes, ce qui signifie que, $C_{12} < B < C_{11}$.

Les tableaux (IV.,3), nous pouvons voir que la valeur de B (module de compressibilité), calculée à partir des constantes élastiques à presque la même valeur que celle obtenue à partir des points de lissage E_{tot} (V) en utilisant l'équation d'état de Murnaghan (EOS). Cela nous donne une bonne estimation de la précision et de l'exactitude des constantes élastiques de DyFe₄P₁₂ et TbFe₄P₁₂. La valeur calculée de A, qui figure dans le tableau (IV.3) indique que DyFe₄P₁₂ et TbFe₄P₁₂ sont deux matériaux qui présentent un comportement anisotrope. La valeur typique du coefficient de Poisson pour les matériaux covalents est d'environ 0,1, alors que pour les matériaux ioniques est d'environ 0,25 [10].

Dans notre cas, la valeur du coefficient de Poisson est entre 0,09 et 0.12 pour DyFe₄P₁₂ et entre 0.1 0.14 pour TbFe₄P₁₂ pour différentes pressions, ce qui suggère une plus forte contribution covalente de liaison pour ces composés. Selon la formule empirique de Pugh [45], qui stipule que la valeur critique du rapport B / G sépare le comportement ductile et fragile des matériaux est d'environ 1,75, c'est à dire, si $B / G > 1,75$, le matériau se comporte d'une manière ductile, sinon le matériau a un comportement fragile, la skutterudite DyFe₄P₁₂ la valeur de B / G est entre 0.9 et 0.99 pour différentes valeur de pression et pour la skutterudite TbFe₄P₁₂ est entre 0.93 et 1.07 se qui classe les deux comme matériaux fragiles.

À l'heure actuelle, nous sommes passionnés pour étudier la dépendance des propriétés élastiques de pression. Dans la figure (IV.3), nous présentons la dépendance de la pression des constantes élastiques ainsi que le module de compressibilité pour DyFe₄P₁₂ et TbFe₄P₁₂. Il est clair que les constantes élastiques, C_{11} , C_{12} et, C_{44} , augmentent avec l'augmentation de la pression, le croissent est de façon linéaire. La linéarité des coefficients de pression des constantes élastiques est déterminée par l'ajustement linéaire.

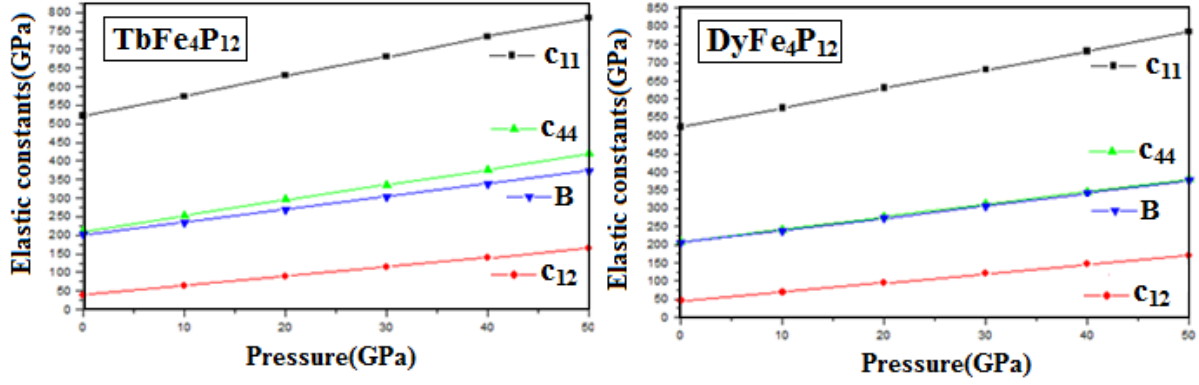


Figure IV.3: Calcul de la pression en fonction de C_{ij} et B pour $DyFe_4P_{12}$ et $TbFe_4P_{12}$.

IV.3.2.1 Température de Debye:

Une fois que nous avons calculé le module de Young E , le module compressibilité B et le module de cisaillement G , nous pouvons obtenir la température de Debye θ_D . qui est un paramètre d'une importance fondamentale étroitement lié à plusieurs propriétés physiques tel que la chaleur spécifique ou la température de fusion .à basse température , les excitations vibratoires résultent seulement des vibration acoustiques .Par conséquent , à basse température la température de Debye calculée à partir des constantes élastiques est identique à celle déterminée à partir de la mesure spécifique . Une des méthodes standard pour calculer la température de Debye θ_D à travers les constantes élastiques, est le lien qui existe entre la vitesse de sa moyenne v_m et θ_D obtenu à partir de la relation suivante : [11]

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[\frac{3n}{4\pi V_a} \right]^{1/3} v_m \quad \text{IV.8}$$

Avec h est la constante de Plank k_B est la constante de Boltzmann, N_A le nombre d'Avogadro, M la masse molaire ρ la densité. La vitesse de son moyenne v_m

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{v_l^3} + \frac{1}{v_t^3} \right) \right]^{-1/3} \quad \text{IV.9}$$

Ou v_l et v_t sont les vitesses de propagation de son longitudinale et transversale obtenues en utilisant le module de cisaillement G .

$$v_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad \text{IV.10}$$

$$v_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad \text{IV.11}$$

Les résultats de nos calculs sont indiqués dans le tableau (IV.4). Il est à noter qu'il n'y a pas de données expérimentales ou théoriques dans la littérature pour la comparaison de nos résultats. Ainsi, nos résultats peuvent être considérés comme une prédiction des températures de Debye pour ces composés.

Tableau IV.4: Calcul de la densité (ρ , in g/cm^3), vitesse moyenne du son, vitesse de propagation du son longitudinal et transversal (v_l , v_t et v_m , respectivement, en m/s), et la température de Debye (θ_D , en K) pour $\text{DyFe}_4\text{P}_{12}$ et $\text{TbFe}_4\text{P}_{12}$.

TbFe₄P₁₂				
P(GPa)	$v_l(\text{ms}^{-1})$	$v_t(\text{ms}^{-1})$	$v_m(\text{ms}^{-1})$	$\theta_D(\text{K})$
0	9711.06400	6488.7100	7091.3530	438.6259
10	10407.2600	6922.0020	7569.3750	468.1932
20	11092.1200	7349.5140	8040.7700	497.3507
30	11692.5500	7707.4450	8437.859	521.9121
40	12286.1600	8072.7620	8841.3390	546.8688
50	12851.2500	8421.2910	9226.1330	570.6697
DyFe₄P₁₂				
P(GPa)	$v_l(\text{ms}^{-1})$	$v_t(\text{ms}^{-1})$	$v_m(\text{ms}^{-1})$	$\theta_D(\text{K})$
0	9675.839	6428.2560	7030.4690	435.3193
10	10315.3300	6798.381	7442.8150	460.8513
20	10938.6700	7163.8720	7849.0970	486.0079
30	11512.800	7493.9560	8216.8830	508.7808
40	12055.0400	7804.6230	8563.0860	530.2173
50	12583.5908	8114.8930	8907.6640	551.5533

IV.3.3 Les propriétés électroniques :

IV.3.3.1 Structure de bandes :

L'étude des matériaux sous haute pression a un intérêt considérable en raison de leurs applications potentielles dans des dispositifs optiques et optoélectroniques [12, 13]. Les développements dans le diamant, sa dureté qui est utilisée pour appliquer la pression et la transparence afin de faciliter le signal [14-16], ont jeté un nouvel éclairage sur le domaine du comportement à haute pression des Skutterudites. Le comportement des propriétés

électroniques des composés $\text{DyFe}_4\text{P}_{12}$ et $\text{TbFe}_4\text{P}_{12}$ sous l'effet de pression hydrostatique a été étudié.

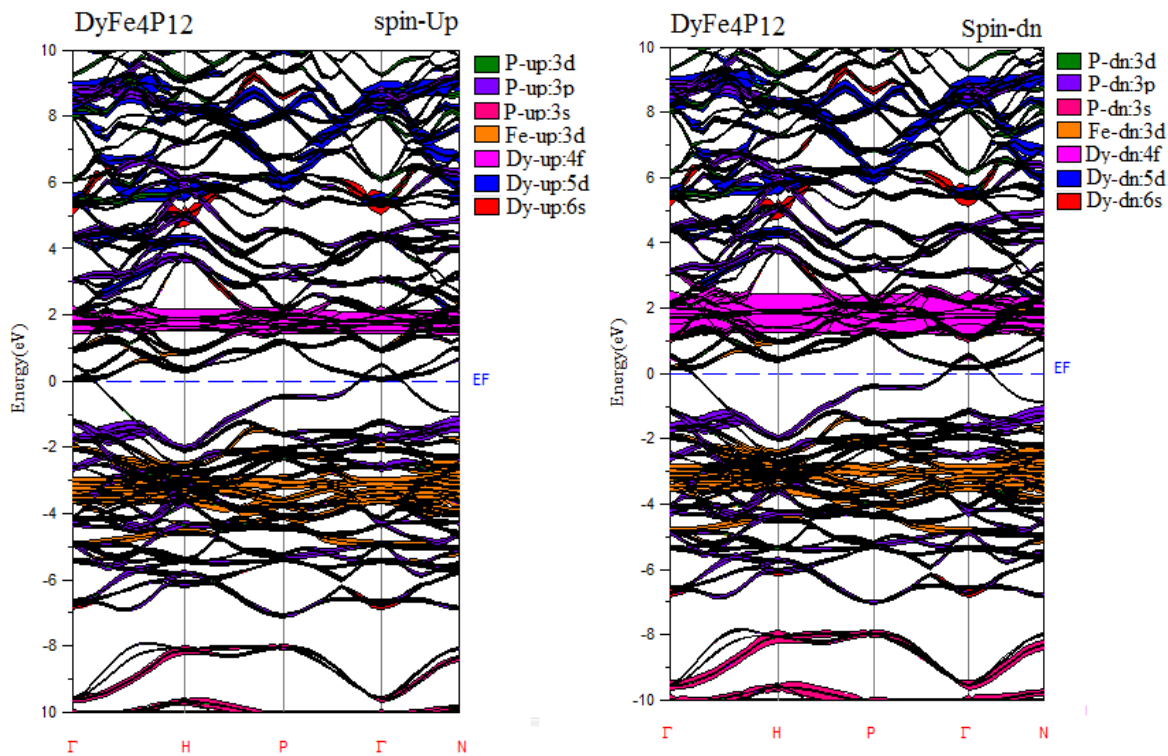


Figure IV. 4: Structures de bandes le long des lignes de haute symétrie dans la zone de pression calculée à une pression allant de 0 à 50 GPa. La position du niveau de Fermi est représentée par une ligne solide et horizontale. $\text{DyFe}_4\text{P}_{12}$ et $\text{TbFe}_4\text{P}_{12}$.

Les spectres sont calculés pour spin-up et de spin-down pour LSDA; comme on peut le voir, il ya chevauchent entre la bande de conduction et bande de valence. Par conséquent, ces composés ont un comportement métallique. Dans la première structure (a) de $\text{TbFe}_4\text{P}_{12}$, la bande de valence est sensiblement dominée par Tb-4f, Fe-3d et 5d Tb-dessous de l'énergie de Fermi avec des contributions mineures des autres états des éléments formant le composé.

Dans la deuxième structure (b) de $\text{DyFe}_4\text{P}_{12}$, la bande de valence est essentiellement dominée par le Fe-3d, P-3P et Tb-5d ci-dessous l'énergie de Fermi avec des contributions mineures des autres états des éléments formant le composé.

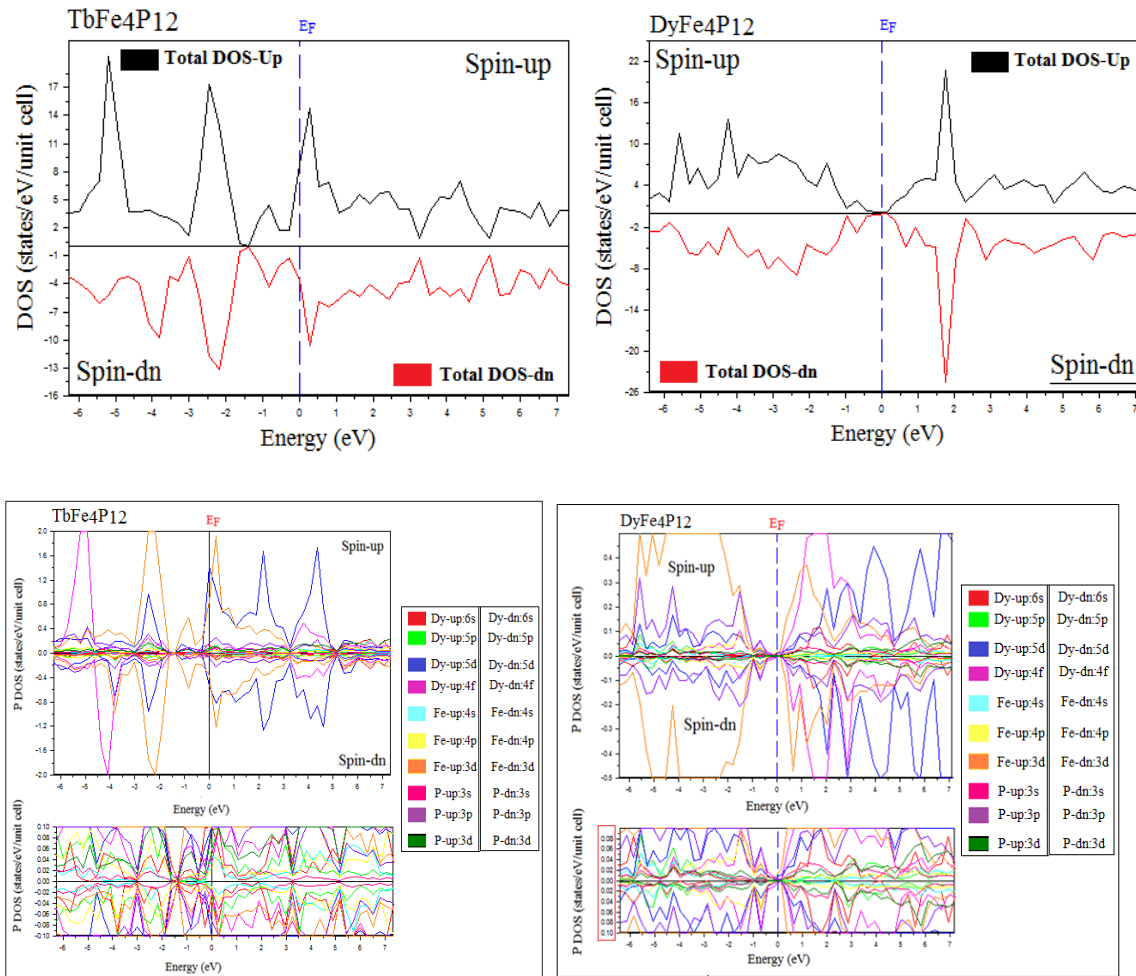


Figure IV. 5: Les densités totales et partielles des états de XFe_4P_{12} ($X = Tb, Dy$): à l'équilibre en utilisant l'approximation de LSDA.

Pour les composés XFe_4P_{12} ($X = Tb, Dy$). Dans la première structure (a) de $TbFe_4P_{12}$ les bandes de valence ont un caractère d'états hybridée Tb-4f, Fe-3d et Tb-5d. Pour en dessous de Fermi niveau d'énergie de la bande de valence est principalement due aux états P-3p avec quelques contributions de Tb-6s. La région autour du niveau de Fermi est essentiellement dominé par Fe-3 et les Etats Tb-4f avec un mélange de P-3p, états 2s. La partie juste au-delà de l'énergie de Fermi de niveau est essentiellement dominé par Fe-3d et Tb-5d, états 4f, avec de petites contributions de P-3d, 3p états. Tandis que, dans la seconde structure (b) de $DyFe_4P_{12}$, les bandes de valence ont un caractère d'états de Fe-3d hybridées. En dessous du niveau de Fermi, la bande de valence est principalement due à la P-3p et Dy-6s, 5p états avec quelques contributions de Dy-4f. La région autour du niveau de Fermi est essentiellement dominé par Fe-3d, états Tb-5d avec un mélange de, Tb-4f, états Dy-5p-5d et états P-3p. La partie au-delà de niveau de Fermi est essentiellement dominé par Fe-3d, Dy-6s et états P-3p,

avec de petites contributions de, Fe-4 et états P-3d. Cependant, les densités totales et partielles d'états (DOS) de TbFe₄P₁₂ sont différentes de celles des DyFe₄P₁₂. L'interaction de spin a une influence notable sur les structures de la bande parce que la scission de la bande f-d montre la nature ferromagnétique de ce type de composés.

IV.3.4 Propriétés thermodynamiques :

Pour étudier les propriétés thermiques des composé DyFe₄P₁₂ et TbFe₄P₁₂ sous haute température et haute pression, nous avons appliqué l'approximation quasi-harmonique de Debye. Dans un premier temps, un ensemble de calcul de l'énergie totale en fonction du volume unitaire (E(V)), dans l'approximation statique, a été réalisé et équipé du numérique EOS afin de déterminer ses paramètres structuraux à la température ambiante et à la pression zéro, puis tirer les propriétés macroscopiques comme fonction de la pression et de la température des relations thermodynamiques classiques. Les propriétés thermiques sont déterminées dans la gamme de température de 0 à 3000 K, où le modèle de quasi-harmonique reste entièrement valable. Dans la figure (IV.6), nous présentons le schéma du volume température de DyFe₄P₁₂ et TbFe₄P₁₂ à plusieurs pressions.

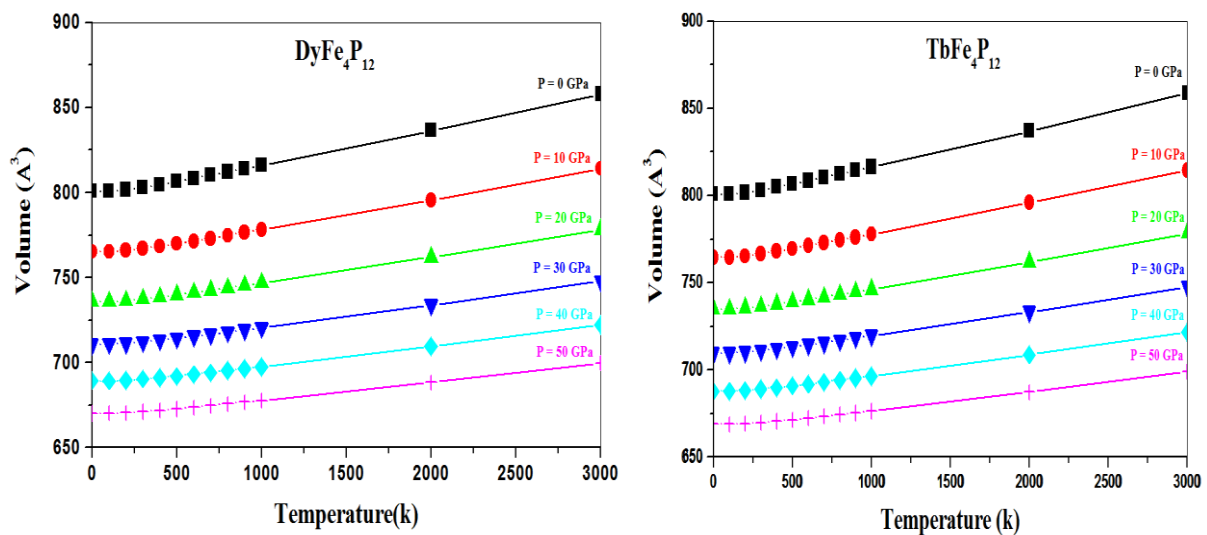


Figure IV.6 : Variation du volume avec la pression et la température pour DyFe₄P₁₂ et TbFe₄P₁₂.

La figure.6 indique que le volume augmente à peu près de manière pratiquement linéaire avec la température, mais le taux est plus important à température supérieure à 100 K. Pour une température donnée, le volume de maille élémentaire diminue lorsque la pression

augmente. Ces résultats sont dus au fait que l'effet de la pression croissante des matériaux est la même que la diminution de la température du matériau. Le volume de la cellule primitive d'équilibre calculé à la pression zéro et la température ambiante sont 800.5812\AA et 765.1687\AA pour $\text{TbFe}_4\text{P}_{12}$ et $\text{DyFe}_4\text{P}_{12}$ respectivement.

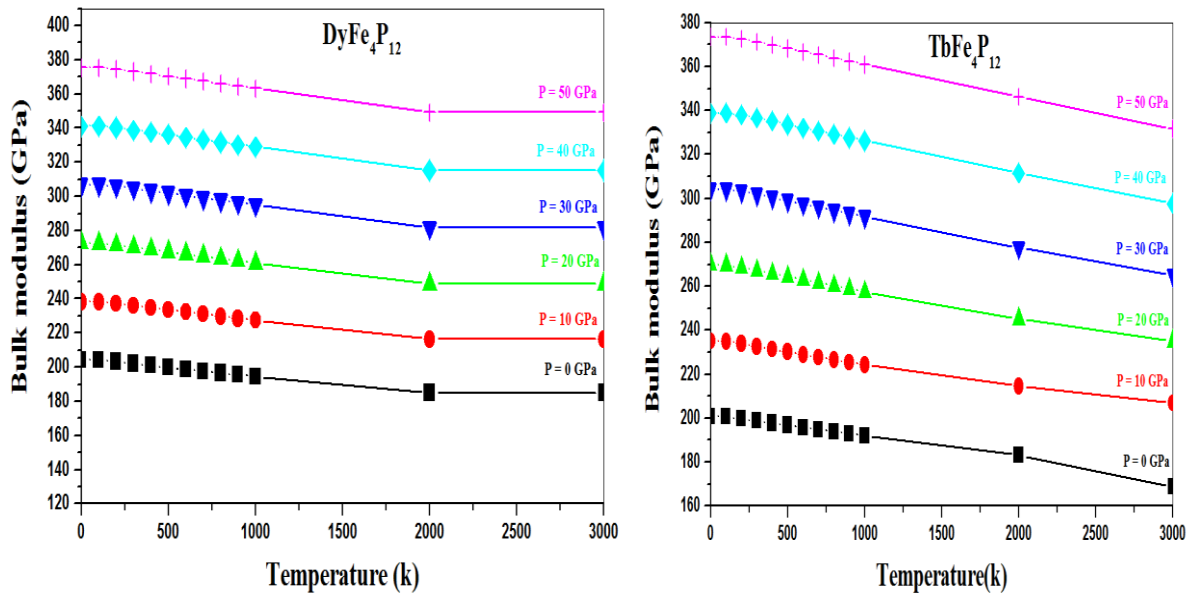


Figure IV.7: Variation du module de compressibilité en fonction de la température et pressions différentes pour $\text{DyFe}_4\text{P}_{12}$ et $\text{TbFe}_4\text{P}_{12}$

La figure IV.7 montre la variation du module de compressibilité à la température et à une pression donnée. On voit que le module de compressibilité est presque constant de 0 à 100 K après cette température ($T > 100\text{ K}$). Le module de compressibilité diminue avec l'augmentation de la température à une pression donnée pour les deux matériaux de manières différentes

Ces résultats sont dus au fait que l'effet de la pression croissante sur le matériau est le même que celui de la diminution de la température.

La variation de la capacité calorifique C_V en fonction de la température à des pressions allant de 0, à 50 GPa est représentée sur la figure (IV.8). Il se trouve que lorsque $T < 1000\text{ K}$, la capacité calorifique C_V est fonction de la température et de la pression. A plus haute température ($T > 1000\text{ K}$) C_V tend vers la limite Petit et Dulong, qui est commun à toutes les matières solides à haute température. A haute température s'approche de $422.49 C_V\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$.

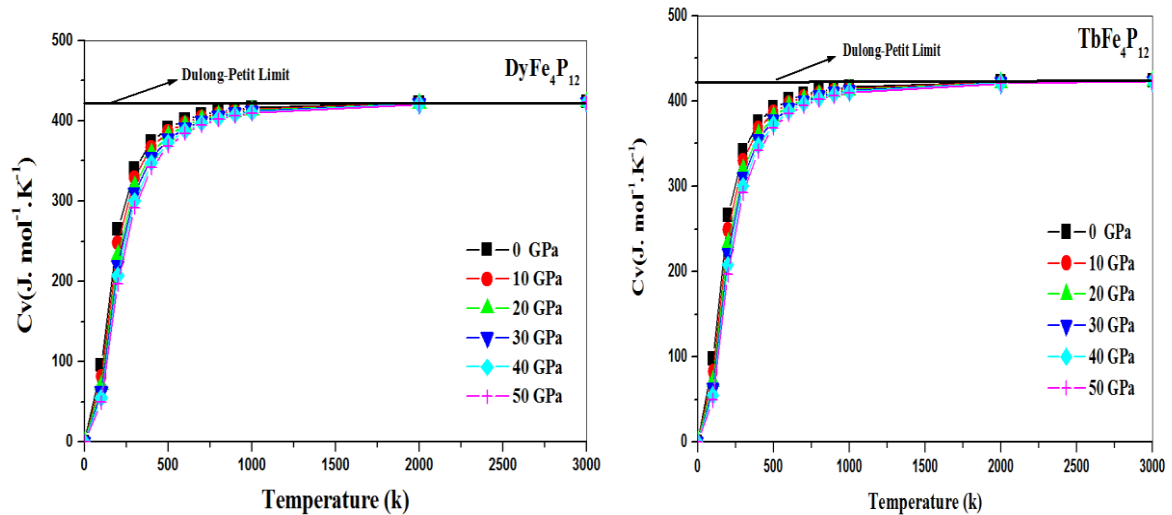


Figure IV.8 : Variation de la capacité calorifique en fonction de la température à différentes pressions pour $\text{DyFe}_4\text{P}_{12}$ et $\text{TbFe}_4\text{P}_{12}$.

La variation de la capacité calorifique C_p en fonction de la température à des pressions allant de 0, à 50 GPa est représentée sur la figure (IV.9). Il se trouve que la variation de capacité calorifique C_p est semblable à celle de C_v exactement à basse température, mais à haute température, C_p se comporte différemment de C_v , elle ne tend pas à une valeur constante.

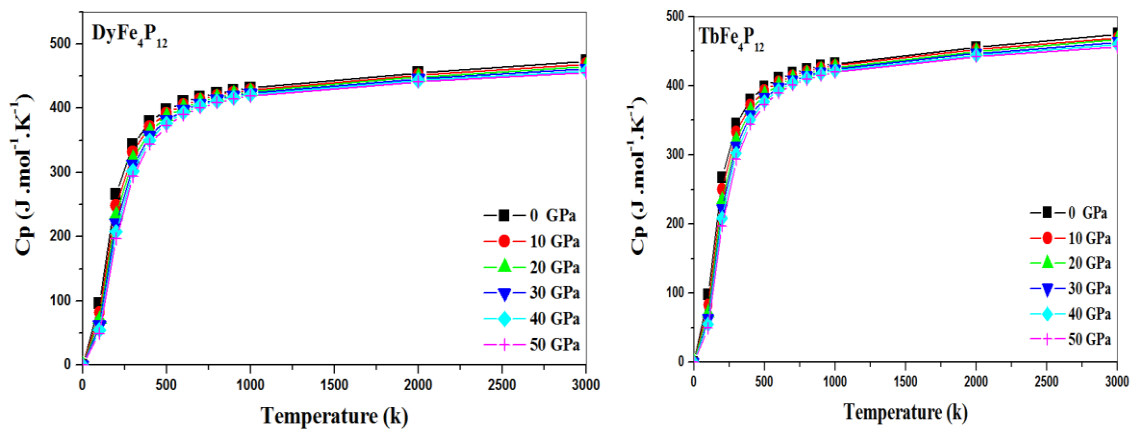


Figure IV.9: Variation de la capacité calorifique en fonction de la température à différentes pressions pour $\text{DyFe}_4\text{P}_{12}$ et $\text{TbFe}_4\text{P}_{12}$.

La figure IV.10, on constate que α varie pour les basses températures et tend à augmenter de façon linéaire avec une température croissante, avec un taux de croissance faible, ce qui conduit à une dépendance de α avec la température est plus faible pour des températures plus

élevées progressivement. A la pression nulle, la variation du coefficient de dilatation thermique avec la température est plus importante.

Dans la figure (IV.10), on présente l'effet de la température sur le coefficient de dilatation thermique (α). On montre que le coefficient de dilatation thermique (α) augmente avec l'augmentation de la température. À une pression donnée le coefficient thermique α augmente fortement avec l'augmentation de la température jusqu'à 300 K. Au-dessus de cette température, α se rapproche peu à peu à une augmentation linéaire de la température améliorée.

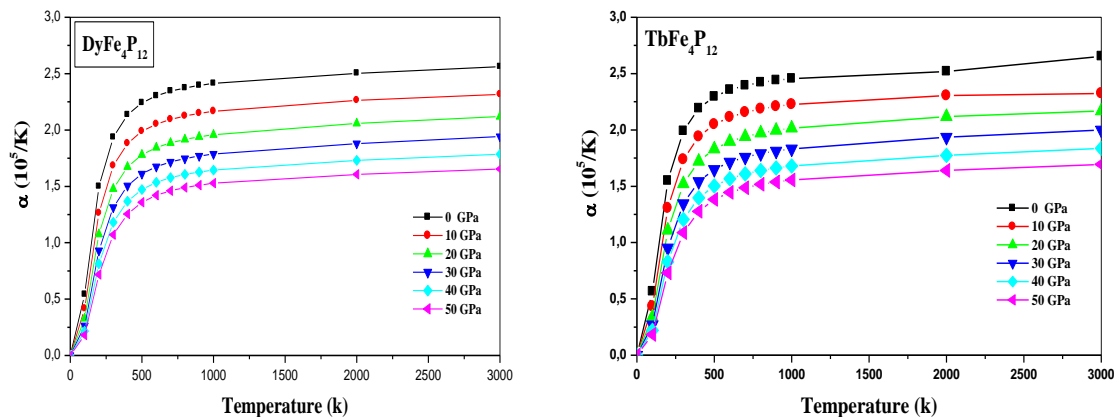


Figure IV.10: Variation du coefficient de la dilatation thermique α en fonction de la température à différentes pression pour $\text{DyFe}_4\text{P}_{12}$ et $\text{TbFe}_4\text{P}_{12}$.

A la pression nulle, la variation du coefficient de dilatation thermique avec la température est plus importante. Pour une température donnée, le coefficient de dilatation thermique diminue lorsque la pression augmente.

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

La figure (IV.11) montre l'évolution de la température de Debye θ_D avec la température à plusieurs pressions fixes. On voit que θ_D est à peu près constant de 0 à 100 K et décroît linéairement lorsque la température augmente. Pour une température fixée, la température de Debye augmente avec l'augmentation de la pression.

Notre calcul de θ_D à pression nulle et la température ambiante est égale à 305,61 K. Cela pourrait être une indication que le modèle quasi-harmonique de Debye est une alternative très raisonnable pour tenir compte des effets thermiques sans tâche coûteuse en termes de calcul temps.

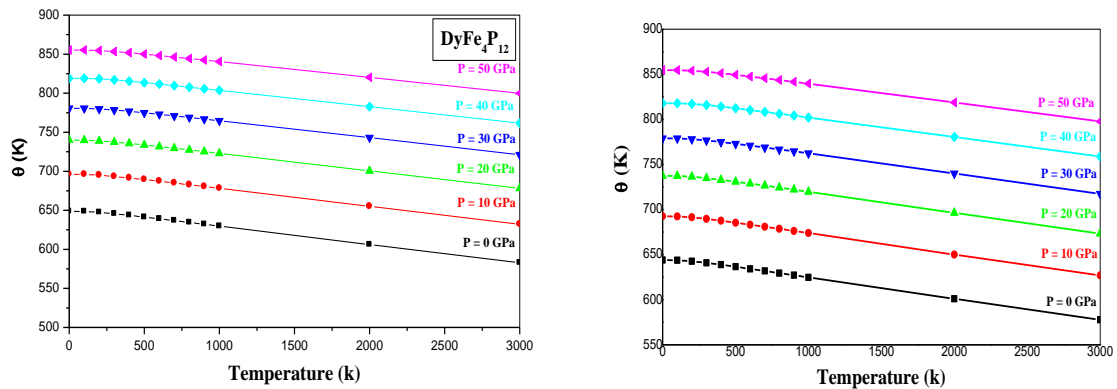


Figure IV.11: Variation de la température Debye en fonction de la température à différente pression pour $\text{DyFe}_4\text{P}_{12}$ et $\text{TbFe}_4\text{P}_{12}$.

La figure (IV.12) Montre la variation de l'entropie de la température et de la pression pour les composés $\text{XFe}_4\text{P}_{12}$ ($X = \text{Tb}, \text{Dy}$). Pour une pression donnée, augmente fortement avec la température croissante de l'entropie et diminue avec l'augmentation de la pression à une température donnée. Lorsque la température augmente, les vibrations principales contributions à l'entropie augmente et donc l'entropie augmente avec la température.

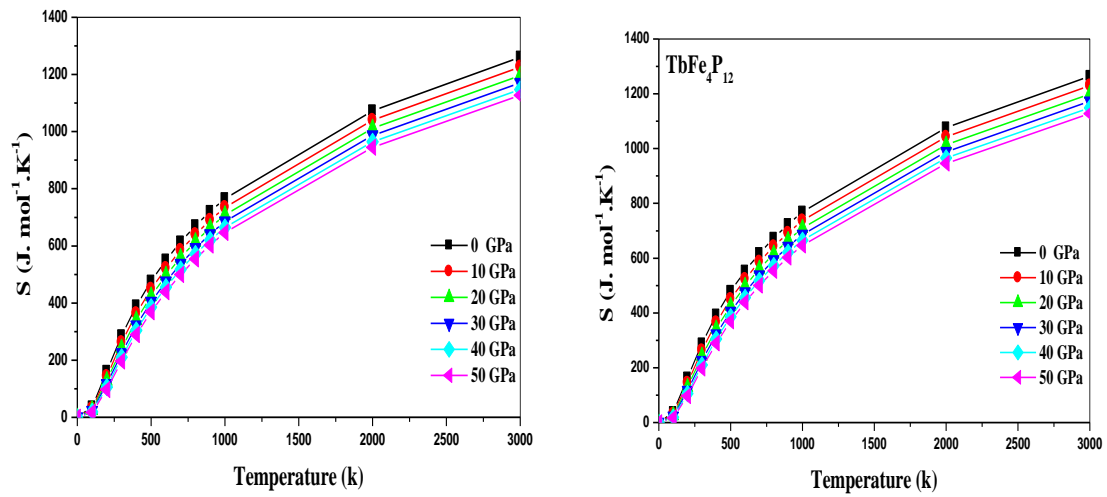


Figure 12: La variation d'entropie en fonction de la température pour $\text{XFe}_4\text{P}_{12}$ ($\text{X} = \text{Tb}, \text{Dy}$) à des pressions différentes.

References:

- [1] For a review, "see *Théorie of the Inhomogeneous Electron Gas*" (eds. Lunqvist, S. and March, S.H.). Plenum, New York, (1983).
- [2] Perdew JP, Wang Y. *Phys Rev B* (1992).46:12947.
- [3] F. D. Murnaghan, "the Compressibility of Media under Extreme Pressures", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, Vol. 30 pp. 244-247, (1944).
- [4] N. Takeda, M. Ishikawa, "The effect of La substitution and magnetic field on non-Fermi-liquid behaviour in $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$ " *J. Phys.: Condens. Matter* 13, 5971 (2001).
- [5] D. Cao, F. Bridges, P. Chesler, S. Bushart, E.D. Bauer, and M.B. Maple, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 094109.
- [6] E. D. Bauer, A. Slebarski, E.J. Freeman, C. Sirvent and M.B. Maple, *J. Phys. Condens. Matter* 13 (2001) 4495.
- [7] C. Kittel, *Introduction to solid state Physics*, 6th Ed. (Willey, New York, 1986).
- [8] M.J. Mehl, J.E. Osburn, D.A. Papaconstantopoulos, and B.M. Klein, *Phys. Rev. B* 41 10311 (1990).
- [9] M.J. Mehl, B.M. Klein and D.A. Papaconstantopoulos, in: J.H. West-Brook, R.L. Fleisher (Eds), *Principles intermetallic Compounds*, Vol.1, Willey, New York, Chapter (1995).
- [10] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, *Annu. Rev. Mater. Res.* 31 (2001) 1.
- [11] P. Wachter, M. Filzmoser and J. Rebizant, *Physica B* 293, 199 (2001).
- [12] H. Kalt, *Optical properties of III-V semiconductors: the influence of multi-valley bandstructures*, Springer Series in Solid State Science 120 (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1996).
- [13] I. Vurgaftman, J.R. Meyer, L.R. Ram-Mohan, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 5815, and references therein.
- [14] G. J. Ackland, *Rep. Prog. Phys.* 64 (2001) 483.
- [15] H. K. Mao, P.M. Bell, *Science* 203 (1979) 1004.
- [16] A. Jayaraman, *Rev. Mod. Phys.* 55 (1983) 65.
- [17] B. Yan, L. Müchler, X.L. Qi, S.C. Zhang, C. Felser, *Phys. Rev.* 85 (2012) 165125.
- [18] Flórez, M., Recio, J. M., Francisco, E., Blanco, M. A., and Martín Pendás, A, *Phys. Rev. B.* 66, (2002) 144112.
- [19] Francisco, E. Recio, J. M., Blanco, M. A., Martín Pendás, A. 1998, *J. Phys. Chem.* 102 (1998) 1595.

CONCLUSION GENERALE

Conclusions Générale

Au cours de cette thèse nous avons cherché à comprendre les propriétés structurales et électroniques, élastiques, thermodynamiques des composés, skutterudites remplies $\text{DyFe}_4\text{P}_{12}$ et $\text{TbFe}_4\text{P}_{12}$ en utilisant la méthode (FP-LMTO) linéaire Muffin-Tin Orbitale dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), Les simulations 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 cette méthode a permis de fournir une description détaillée des ces propriétés physiques telles que : l'optimisation structurales, la structure de bande. On a étudié les propriétés structurales et électroniques élastiques, thermodynamiques $\text{DyFe}_4\text{P}_{12}$ et $\text{TbFe}_4\text{P}_{12}$ dans leurs structures cubiques par l'approximation LDA et LSDA.

En premier lieu nous avons effectué une étude théorique systématique ; étude des propriétés structurales (paramètre du réseau, module de compression, et sa dérivée), et les propriétés électroniques des skutterudites $\text{DyFe}_4\text{P}_{12}$ et $\text{TbFe}_4\text{P}_{12}$ qui cristallise dans une structure cubique dans le groupe d'espace $\text{Im}\bar{3}$ (groupe n°204). Notre calcul du paramètre du réseau de ces composés ($\text{DyFe}_4\text{P}_{12}$ et $\text{TbFe}_4\text{P}_{12}$) est raisonnablement en bon accord avec les résultats expérimentaux avec une très légère sous-estimation en raison de l'utilisation de la LDA. En utilisant l'approche FP-LMTO sur la base du DFT au sein de LDA et LSDA, Les paramètres de réseau d'équilibre et les modules de compressibilités de $\text{TbFe}_4\text{P}_{12}$ presque d'accord avec ceux de $\text{DyFe}_4\text{P}_{12}$. La structure de bande calculée à spin polarisé pour les composés $\text{XFe}_4\text{P}_{12}$ ($\text{X} = \text{Tb}, \text{Dy}$) a permis de déduire que ces matériaux présentent un caractère métallique. Les densités totales et partielles d'états (DOS) de $\text{TbFe}_4\text{P}_{12}$ sont différentes de celles des $\text{DyFe}_4\text{P}_{12}$. Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} , C_{44} (en GPa), les modules de compressibilités B (en GPa), le module Young et le module de cisaillement E , G (en GPa), le coefficient de Poisson ν , le paramètre anisotrope A et la valeurs B / G sont similaires pour les deux composés. En analysant le rapport B / G , nous concluons que $\text{XFe}_4\text{P}_{12}$ ($\text{X} = \text{Tb}, \text{Dy}$) sont classé comme matériaux fragiles. Le facteur d'anisotropie suggère que les composés $\text{XFe}_4\text{P}_{12}$ ($\text{X} = \text{Tb}, \text{Dy}$) présentent une élasticité anisotropique. Dans notre cas, la valeur du coefficient de Poisson est entre 0,09 et 0.12 $\text{TbFe}_4\text{P}_{12}$ et entre 0.10 et 0.14 pour $\text{DyFe}_4\text{P}_{12}$, ce qui suggère une plus forte contribution covalente de liaison pour ces composés. Les vitesses du son (v_l et v_t v_m) et la température de Debye pour $\text{TbFe}_4\text{P}_{12}$ sont plus grandes que celle de $\text{DyFe}_4\text{P}_{12}$. Les volume primitif cellulaire, le coefficient de dilatation α , les modules de compressibilités B , la

capacité thermique (c_v), température de Debye θ_D , et l'entropie S , les valeurs sont similaires pour les deux composés.

Il n'y a aucune donnée théorique expérimentale et d'autres à titre de comparaison, donc nous considérons les résultats actuels comme une étude de prédiction pour la première fois, qui attend encore une confirmation expérimentale..

En conclusion, l'approche LMTO nous a permis de trouver des résultats satisfaisants, quand on les compare avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux. par conséquent cette méthode reste un outil puissant pour le calcul et la prédiction des propriétés des matériaux.

1. Les paramètres de maille sont légèrement sous-estimés par rapport aux données expérimentales, tandis que le module de compressibilité est surestimé.

2. Les nouvelles données de la dépendance de la pression de la C_{ij} modules d'élasticité et de leur constante liée comme le module Young E , le module de cisaillement G , le coefficient de Poisson ν , et le paramètre anisotrope A est maintenant disponible.

3. La structure de bande indique que ces composés sont des conducteurs.

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

Résumé

Le sujet de la thèse concerne l'étude des propriétés physiques des composés ternaires $TbFe_4P_{12}$ et $DyFe_4P_{12}$ en utilisant la méthode Full Potential linear muffin-tin orbital (FP-LMTO). Cette étude s'appuiera sur de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'approximation locale de densité (LDA) et le rapprochement de la densité spin locale (LSDA). Les paramètres d'équilibre des deux composés sont en bon accord avec les données expérimentales. La structure de bande et la densité de l'état électronique révèlent que les composés étudiés sont des conducteurs. Les constantes élastiques calculé C_{ij} , le module de compressibilité B , le facteur d'anisotropie A , le module de cisaillement G , le module d'Young E , le coefficient de Poisson ν et le rapport B / G des composés XFe_4P_{12} ($X = Tb, Dy$) à des pressions différentes en utilisant LDA sont trouvés. Les vitesses du son et de la température de Debye sont trop anticipés à partir des constantes élastiques. Finalement; les fluctuations du volume de la cellule primitive, de coefficient d'extension α , le module de compressibilité, la capacité la chaleur C_v , température de Debye θ_D , et l'entropie S , à la pression 0-50 GPa et la température entre 0-3000K sont obtenus.

Les mots clé: FP-LMTO, Skutterudite, propriétés structurales, électroniques, thermodynamiques .

موضوع الأطروحة يتعلق بدراسة الخصائص الفيزيائية للمركبات $TbFe_4P_{12}$ و $DyFe_4P_{12}$ باستعمال طريقة (FP-LMTO). هذه الدراسة تركز على نظرية DFT. استعملنا تقريب كثافة الموضع (LDA) و تقريب كثافة الموضع قصد حساب كمون التبادل و الارتباط. أظهرت هذه المواد مؤخرة اهتماما كبيرا في الأوساط العلمية. حساب العناصر كان اعتماد على المعايير البنوية. وفقا لنتائج الخصائص الالكترونية نجد لكلوجينات القلوبات الترايبية لها فجوة نطاق واسعة أما skutterudites فلها فجوة نطاق ضيقة, كما أننا شرحنا بالتفصيل عوامل الانحناء, الكتلة الفعلية, السعة الحرارية ومعامل التمدد الحراري. لوحظ الاتساق بين نتائجنا و حسابات نظرية و غيرها من الحسابات التجريبية الأخرى.

الكلمات المفتاحية: Skutterudite, FP-LMTO, الخصائص البنوية, الالكترونية و الترمودنامكية

The subject of the thesis concerns the study of The physical properties of $TbFe_4P_{12}$ and $DyFe_4P_{12}$ ternary compounds have been described expending the full potential linear muffin-tin orbital's (FP-LMTO) method with the local density approximation (LDA) and the local spin-density approximation (LSDA). The equilibrium lattice constants of both compounds are in good agreement with experimental data. The electronic band structure and densities of state depict that the studied compounds are conductors. The computed elastic constants C_{ij} , the bulk modulus B , anisotropy factor A , shear modulus G , Young's modulus E , Poisson's ratio ν and B/G ratios of XFe_4P_{12} ($X=Tb,Dy$) compounds at different pressures using LDA are found. The sound velocities and Debye temperature are too anticipated from elastic constants. Eventually; the fluctuations of the primitive cell volume, expansion coefficient α , bulk modulus B , heat capacity (c_p and c_v), Debye temperature θ_D , and entropy S , at pressure 0-50 GPa and temperature between 0-3000K are obtained.

Keywords: FP-LMTO, Skutterudite, structural, electronic, thermodynamic properties.