

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ IBN KHALDOUN - TIARET
FACULTÉ DES SCIENCES DE LA MATIÈRE
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE
LABORATOIRE DE GÉNIE PHYSIQUE



THÈSE

Présentée par :

M. AMMARI Mokhtar

En vue de l'obtention de diplôme de :

DOCTORAT En Sciences

Spécialité : Physique

THÈME

Investigation théorique par la méthode FP-LAPW des propriétés optoélectroniques et thermodynamiques des skutterudites remplies à base de Cobalt.

Soutenue le 04 / 02 /2026

Devant le Jury composé de :

Président	M. BOUSMAHA Mohamed	Professeur	Université de Tiaret
Directeur	M. SAHLI Belgacem	Professeur	Université de Tiaret
Co- Directeur	M. BOUAFIA Hamza	Professeur	Université de Tiaret
Examineur	M ^{me} . BOUDIA Keltouma	Professeur	Université de Tissemsilt
Examineur	M. AKRICHE Ahmed	MCA	Université d'Ouargla
Examineur	M. ADJADJ Azzedine	MCA	Université d'Ain Temouchent

Année Universitaire : 2025/2026

Remerciement

Je remercie infiniment **Allah** de m'avoir donné la force et le courage de poursuivre mes études et de terminer ce travail, qui a été réalisé au Laboratoire de Génie Physique à l'université Ibn Khaldoun de Tiaret.

Je remercie vivement **M. Sahli Belgacem** Professeur à l'université de Tiaret pour avoir accepté d'encadrer cette thèse. Je le remercie également pour son accueil, son humilité et la confiance qu'il m'a accordée. Sans oublier le temps qu'il a consacré à la correction de ce manuscrit

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à **M. Bouafia Hamza** Professeur à l'université de Tiaret pour sa disponibilité et de m'avoir fait confiance et qui a bien voulu co-encadrer cette thèse et pour m'avoir guidé, conseillé et soutenu tout au long de ces années de recherche.

J'exprime mes sincères remerciements à l'ensemble des membres du jury pour l'attention qu'ils ont porté à mon travail et pour avoir également accepté de participer à la commission d'examen.

Plus particulièrement j'adresse mes vifs remerciements au Professeur **Bousmaha Mohamed** qui m'a fait l'honneur de présider le jury de soutenance. Mes sincères remerciements à **M^{me}. Boudia Keltouma**, professeur à l'Université de Tissemsilt, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail. Je suis également très reconnaissant à **M. Akriche Ahmed**, Maître de conférences « A » à l'université d'Ouargla, et **M. Adjadj Azzedine**, Maître de conférences « A » à l'université d'Ain Temouchent, pour avoir accepté de rapporter ce travail.

J'aimerais aussi remercier le Vice Doyen le Professeur **Ouldhamadouche Nadir** pour son aide et son soutien moral et de m'avoir facilité les procédures administratives durant la préparation de cette Thèse.

Je tiens à remercier tous mes collègues et toute l'équipe du laboratoire, en particulier **M^{me}. Moussa Hanane**, **M. Djebour Benali** et **M. Messadi Larbi** pour leur immense aide et pour le temps qu'ils m'ont accordé et les discussions scientifiques qu'on a eu ensemble.

Enfin, j'ai l'occasion ici d'exprimer ma profonde reconnaissance et mes remerciements les plus sincères à mes parents, mes frères, mes sœurs, ainsi qu'à toute ma famille et mes amis pour leur soutien et leur encouragement.

Merci à tous...

Dédicace

Je dédie ce travail :

À ma chère mère pour tout ce qu'elle a fait pour moi, et à

l'âme de mon cher père pour tout ce qu'il a fait pour

m'amener à ce niveau. Ainsi que mon fils Adem.

À mes frères et sœurs, et je les remercie pour leurs

encouragements et leurs aides, et à toute ma grande

famille.

À tous les enseignants et mes collègues du laboratoire de

génie physique.

À tous mes amis.

À tous qui m'ont aidé de près ou de loin

Sommaire

Chapitre I : Introduction Générale

I- Introduction	1
I- 1. Les matériaux skuttérudites	2
I- 2. Structure cristalline des skuttérudites	3
I- 2.1. Structure cristalline des Skuttérudites binaires	3
I- 2.2. Structure cristalline des skuttérudites ternaires ou remplies	4
I- 3. L'intérêt des matériaux skuttérudites remplies	5
Références bibliographiques	7

Chapitre II : La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

II- Introduction	11
II- 1. Equation de Schrödinger	11
II- 2. Approximation de Born-Oppenheimer (1927)	12
II- 3. Approximation de Hartree-Fock (1928-1930)	13
II- 4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	14
II- 4.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn	15
II- 4.2. Approche de Kohn-Sham	16
II- 4.2.a. Résolution des équations de Kohn-Sham	20
II- 5. La fonctionnelle d'échange-corrélation	21
II- 5.1. Approximation de la densité locale (LDA)	22
II- 5.2. Approximation du gradient généralisé (GGA)	23
II- 6. Fonctionnelles de la DFT (PBE et PBEsol)	24
Références bibliographiques	25

Chapitre III : Méthodes de calcul FP-LAPW

III- Introduction	28
III- 1. La méthode des ondes planes augmentées (APW)	28
III- 2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW)	31
III- 2.1. Le rôle de la linéarisation	33
III- 3. Développement en orbitales locales	33
III- 3.1. La méthode LAPW+LO	34
III- 3.2. La méthode APW+lo	34
III- 4. Le concept de la méthode FP-LAPW	35
III- 5. Le code de calcul WIEN2k	36
Références bibliographiques	39

Chapitre IV : Résultats et Discussions

IV- Introduction	42
IV- 1. Détails de calcul et paramètres d'entrée	42
IV- 2. Propriétés structurales	43
IV- 3. Propriétés élastiques	48
IV- 4. Propriétés électroniques et magnétiques	59
IV- 4. 1. Densités d'états (DOS)	61
IV- 5. Propriétés optiques	68
IV- 6. Propriétés thermodynamiques	72
Références bibliographiques	81
<i>Conclusion générale</i>	85

Liste des Figures

Figure I.1 : Photographie d'un minéral naturel de skuttérudite. Ce spécimen est extrêmement bien cristallisé.....	3
Figure I.2 : Structure cristallographique de (a) la skuttérudite CoSb_3 , et (b) la skuttérudite remplie $\text{ACo}_4\text{Sb}_{12}$ avec, en rouge l'antimoine, en bleu l'élément de transition (Co, Fe), et en jaune l'atome lourd (A = Pr, Ce, La.....)	4
Figure I.3 : Représentation de la structure skuttérudite remplie $\text{FeCo}_4\text{Sb}_{12}$ idéale.....	5
Figure II.1 : Interdépendance des équations de Kohn et sham.....	19
Figure II.2 : Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la fonctionnelle de la densité.....	21
Figure III.1 : Représentation du potentielle «Muffin-Tin».....	29
Figure III.2 : Structure du code Wien2k.....	38
Figure IV.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille du composé $\text{FeCo}_4\text{Sb}_{12}$ obtenue par GGA	46
Figure IV.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $\text{SnCo}_4\text{Sb}_{12}$ obtenue par GGA	46
Figure IV.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $\text{CaCo}_4\text{Sb}_{12}$ obtenue par GGA	47
Figure IV.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $\text{BaCo}_4\text{Sb}_{12}$ obtenue par GGA	47
Figure IV.5 : La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « \mathbf{D}_i » du composé $\text{FeCo}_4\text{Sb}_{12}$	55
Figure IV.6 : La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « \mathbf{D}_i » du composé $\text{SnCo}_4\text{Sb}_{12}$	56

Figure IV.7 : La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « D_i » du composé $\text{CaCo}_4\text{Sb}_{12}$	56
Figure IV.8 : La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « D_i » du composé $\text{BaCo}_4\text{Sb}_{12}$	57
Figure IV.9 : Représentation 3D de la surface directionnelle du module de Young pour le composé $\text{FeCo}_4\text{Sb}_{12}$	57
Figure IV.10 : Représentation 3D de la surface directionnelle du module de Young pour le composé $\text{SnCo}_4\text{Sb}_{12}$	58
Figure IV.11 : Représentation 3D de la surface directionnelle du module de Young pour le composé $\text{CaCo}_4\text{Sb}_{12}$	58
Figure IV.12 : Représentation 3D de la surface directionnelle du module de Young pour le composé $\text{BaCo}_4\text{Sb}_{12}$	59
Figure IV.13 : La structure des bandes d'énergie et la <i>densité d'état total</i> (TDOS) du composé skuttéridite $\text{FeCo}_4\text{Sb}_{12}$ obtenue par GGA , GGA+U et GGA+U+SOC	63
Figure IV.14 : La structure des bandes d'énergie projetée et des courbes de densité d'état partielle (P-DOS) du composé $\text{FeCo}_4\text{Sb}_{12}$ obtenue par GGA+U+SOC	64
Figure IV.15 : La structure des bandes d'énergie du composé skuttéridite $\text{SnCo}_4\text{Sb}_{12}$ obtenue par GGA	65
Figure IV.16 : La structure des bandes d'énergie du composé skuttéridite $\text{CaCo}_4\text{Sb}_{12}$ obtenue par GGA	65
Figure IV.17 : La structure des bandes d'énergie du composé skuttéridite $\text{BaCo}_4\text{Sb}_{12}$ obtenue par GGA	66
Figure IV.18 : La densité d'état partielle du composé $\text{SnCo}_4\text{Sb}_{12}$	66
Figure IV.19 : La densité d'état partielle du composé $\text{CaCo}_4\text{Sb}_{12}$	67
Figure IV.20 : La densité d'état partielle du composé $\text{BaCo}_4\text{Sb}_{12}$	67

Figure IV.21 : Variations des deux parties de la fonction diélectrique du composé FeCo₄Sb₁₂	70
Figure IV.22 : Variations des deux parties de la fonction diélectrique du composé SnCo₄Sb₁₂	70
Figure IV.23 : Variations des deux parties de la fonction diélectrique du composé CaCo₄Sb₁₂	71
Figure IV.24 : Variations des deux parties de la fonction diélectrique du composé BaCo₄Sb₁₂	71
Figure IV.25 : La Variation du module de compressibilité en fonction de la température à des différentes pressions du composé FeCo₄Sb₁₂	74
Figure IV.26 : La Variation du module de compressibilité en fonction de la température à des différentes pressions du composé SnCo₄Sb₁₂	75
Figure IV.27 : La Variation du module de compressibilité en fonction de la température à des différentes pressions du composé CaCo₄Sb₁₂	75
Figure IV.28 : La Variation du module de compressibilité en fonction de la température à des différentes pressions du composé BaCo₄Sb₁₂	76
Figure IV.29 : La Variations du volume en fonction de la température à des différentes pressions du composé FeCo₄Sb₁₂	76
Figure IV.30 : La Variations du volume en fonction de la température à des différentes pressions du composé SnCo₄Sb₁₂	77
Figure IV.31 : La Variations du volume en fonction de la température à des différentes pressions du composé CaCo₄Sb₁₂	77
Figure IV.32 : La Variations du volume en fonction de la température à des différentes pressions du composé BaCo₄Sb₁₂	78

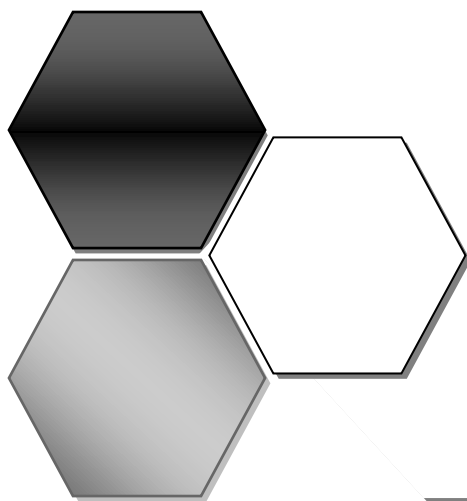
Figure IV.33 : La Variations de la capacité calorifique en fonction de la température à des différentes pressions du composé FeCo₄Sb₁₂	78
Figure IV.34 : La Variations de la capacité calorifique en fonction de la température à des différentes pressions du composé SnCo₄Sb₁₂	79
Figure IV.35 : La Variations de la capacité calorifique en fonction de la température à des différentes pressions du composé CaCo₄Sb₁₂	79
Figure IV.36 : La Variations de la capacité calorifique en fonction de la température à des différentes pressions du composé BaCo₄Sb₁₂	80

Liste des Tableaux

Tableau IV.1 : Les valeurs des paramètres d'entrée « R_{MT}, K-Points et R.K_{MAX} ».....	43
Tableau IV.2 : Le paramètres des mailles a₀ (Å), le paramètre interne « u et v », le module de compressibilité B₀ (GPa), sa dérivée B' et l'énergie totale de la maille élémentaire E₀ (eV) des composés skuttérudites ACo₄Sb₁₂ (A = Fe, Sn, Ca et Ba).....	45
Tableau IV.3 : Les constantes élastiques C₁₁, C₁₂ et C₄₄ (GPa), le module d'élasticité à l'équilibre statique B₀ (GPa) et le rapport B/G calculés pour les composés : FeCo₄Sb₁₂, SnCo₄Sb₁₂, CaCo₄Sb₁₂, BaCo₄Sb₁₂	54
Tableau IV.4 : Les valeurs du module de Young E (GPa), le module de cisaillement G (GPa), le coefficient de Poisson v par (Reuss, Voigt et Hill), le facteur d'anisotropie de Zener A^Z et l'indice universel d'anisotropie A^U calculés pour les composés: FeCo₄Sb₁₂, SnCo₄Sb₁₂, CaCo₄Sb₁₂, BaCo₄Sb₁₂	54
Tableau IV.5 : Les valeurs du module de Young maximales E_{max} , minimales E_{min} et moyennes E_a et celle de (E_{min}+E_{max})/2 calculées pour les composés : FeCo₄Sb₁₂, SnCo₄Sb₁₂, CaCo₄Sb₁₂, BaCo₄Sb₁₂	55

Tableau IV.6 : Les Valeurs propres de **spin-up** calculées des états **Fe-3d** et **Co-3d** (eV), leurs énergies de Fermi relatives (eV), le paramètre d'interaction coulombienne effective sur site "**U_{eff}**" (eV), ainsi que Les valeurs du moment magnétique total et partiel (μ_B) des différents atomes dans **FeCo₄Sb₁₂**.....**62**

Tableau IV.7 : Les valeurs obtenues de l'indice de réfraction statique $n(0)$ d'absorption pour les composés **FeCo₄Sb₁₂**, **SnCo₄Sb₁₂**, **CaCo₄Sb₁₂**, **BaCo₄Sb₁₂****69**



Chapitre I :
Introduction
Générale

I- Introduction :

Le développement rapide et sans précédent dans le domaine des industries technologiques a poussé de nombreux industriels à rechercher de nouveaux matériaux performants et de qualité pour servir leurs différentes industries (énergies renouvelables, aéronautique, automobile, défense, électronique, communications, etc.). Parmi les matériaux qui intéressent les industriels actuels et considérés comme nouvelles sources d'énergies renouvelables figurent les matériaux thermoélectriques qui permettront de convertir une partie de cette énergie perdue sous forme de chaleur en énergie électrique basée sur l'effet Seebeck. De plus, les matériaux thermoélectriques peuvent être utilisés pour dissiper la chaleur via l'effet Peltier, notamment pour refroidir des composants microélectroniques.

En 1851, William Thomson (Lord Kelvin) montra qu'il existait une relation thermodynamique entre les effets Seebeck et Peltier. Il prédit également un troisième effet thermoélectrique qu'il réussit à vérifier de manière expérimentale [1], c'est l'effet thermoélectrique connu aujourd'hui sous le nom d'effet Thomson. Cet effet décrit le fait qu'un matériau soumis à la fois à une différence de température (ΔT) et à un courant électrique (I) doit échanger de la chaleur avec le milieu extérieur [2].

Au cours des décennies 1950 et 1960 un grand nombre de matériaux prometteurs dotés de propriétés thermoélectriques intéressantes a été découvert (semi-Heusler, clathrates, skuttérudites, etc.....). Les skuttérudites qui font l'objet de ce travail comptent parmi les matériaux possédant des propriétés thermoélectriques importantes pour des applications à température moyenne de l'ordre de (600K-900K). Les skuttérudites font partie des premiers matériaux à avoir été développés grâce à Slack qui a proposé le critère PGEC (Phonon-Glass and Electron-Crystal) et reste aujourd'hui l'une des classes de matériaux cages les plus étudiées. Ce concept indique que le système agit comme un cristal pour les électrons, donc une forte mobilité des électrons, mais il est proche d'un verre en ce qui concerne la

propagation des phonons. Ce qui est important avec ce concept est que les propriétés électroniques et de vibration sont découplées [3]. L'idée, introduite par Slack [4], décrit la construction d'une structure complexe dans laquelle une partie de la structure assure une conductivité électronique élevée, et l'autre permet la conservation d'une conductivité thermique basse. Deux catégories principales de matériaux appartiennent à ce concept : les skuttérudites remplies et les clathrates. Slack fut le premier à proposer la synthèse d'un matériau PGEC (Phonon-Glass Electron-Crystal) pour le système de skuttérudite [4]. En conséquence, les skuttérudites sont devenues une illustration du modèle récemment développé de PGEC (Phonon Glass Electron Crystal) qui peut en principe mener au développement de nouveaux matériaux thermoélectriques de rendement élevé ; d'autres phénomènes comme HGS (Hybridization Gap Semiconductor) HFM (Heavy Fermion Metal), FIHF (Field Induced Heavy Fermion metal), NFL (Non-Fermi-Liquid) font des skuttérudites remplies les matériaux thermoélectroniques les plus souvent utilisés au détriment des alliages à base de plomb, d'étain, de tellure et de sélénium [5].

I- 1. Les matériaux skuttérudites :

La skuttérudite est un minéral naturel de composition CoAs_3 , où Co représente le cobalt et As l'arsénique. Son nom vient de la région où il a été découvert pour la première fois en 1845 dans les gisements de la ville norvégienne Skutterud. Depuis sa découverte et après de nombreuses années d'études et de recherches menées sur les Skuttérudites, elles ont été identifiées comme des matériaux thermoélectriques prometteurs qui possèdent des caractéristiques et des propriétés remarquables. La skuttérudite possède un éclat métallique et une couleur blanc d'étain à gris argent **figure I.1**.

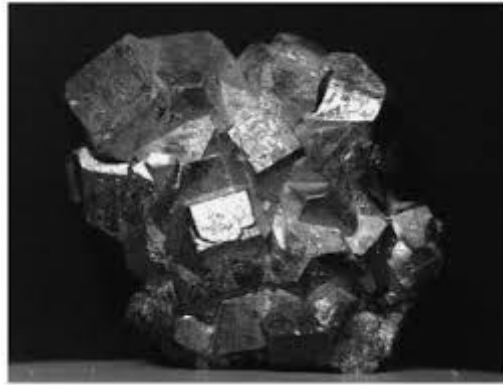


Figure I.1 : Photographie d'un minéral naturel de skuttérudite. Ce spécimen est extrêmement bien cristallisé [6].

Parmi tous les composés de structure skuttérudite étudiés, le composé CoSb_3 et ses dérivés possèdent à ce jour les meilleures performances thermoélectriques [7,8]. Le composé binaire CoSb_3 est un semi-conducteur de type p à faible gap qui présente une mobilité des porteurs de charge très élevée ($\sim 600 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 300 K) [9].

Les premiers travaux portant sur les propriétés de transport des skuttérudites remontent aux travaux de Dudkin et al. [10] en 1956 sur le composé binaire CoSb_3 , mais ce n'est véritablement que trente ans plus tard que ces matériaux ont pris leur essor lorsque l'on a mis en évidence la possibilité d'insérer des atomes « hôtes » dans les cages de la structure du CoSb_3 [11]. La première skuttérudite remplie $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ a été synthétisée en 1977 par Jeitschko et Braun [12]. Depuis lors, il a été montré que de nombreux autres éléments peuvent être insérés dans la structure : alcalino-terreux [13,14], thorium [15], uranium [16], sodium ou potassium [17] et thalium [18].

I- 2. Structure cristalline des skuttérudites :

I- 2.1. Structure cristalline des Skuttérudites binaires :

Cette famille de matériaux regroupe des composés binaires de formule générale MX_3 , où M désigne un métal de transition (Co, Rh, Ir) et X un atome du groupe V appelé pnictogène (P, As ou Sb) [19]. Leur structure cubique centrée fut identifiée bien plus tard par Oftedal

(1928) [20]. Elles cristallisent dans le groupe spatial $Im\bar{3}$ [21]. La structure cristalline est constituée d'un sous réseau cubique simple d'atomes M occupant les positions cristallographiques 8c ($1/4, 1/4, 1/4$), les atomes X occupant les positions cristallographiques 24g (0, y, z). La maille cubique centrée contient 32 atomes [22,23].

I- 2.2. Structure cristalline des skuttérudites ternaires ou remplies :

Les chimistes Jeitschko et Braun ont montré en 1977 qu'il est possible d'insérer une terre-rare dans la cage X_{12} des skuttérudites binaires (entre les octaèdres MX_6) pour former une skuttérudite ternaire de type « skuttérudite remplie » ou « filled skuttérudite » de formule RM_4X_{12} avec R= La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu... ; M= Fe, Ru, Os et X=P, As, Sb [24].

L'une des plus célèbres structures « à cages » est celle des skuttérudites, matériaux de formule générique MSb_3 avec M = Co ou Fe, dans lesquels un atome lourd A est introduit (AM_4Sb_{12}) **figure I.2** [25] et **figure I.3**.

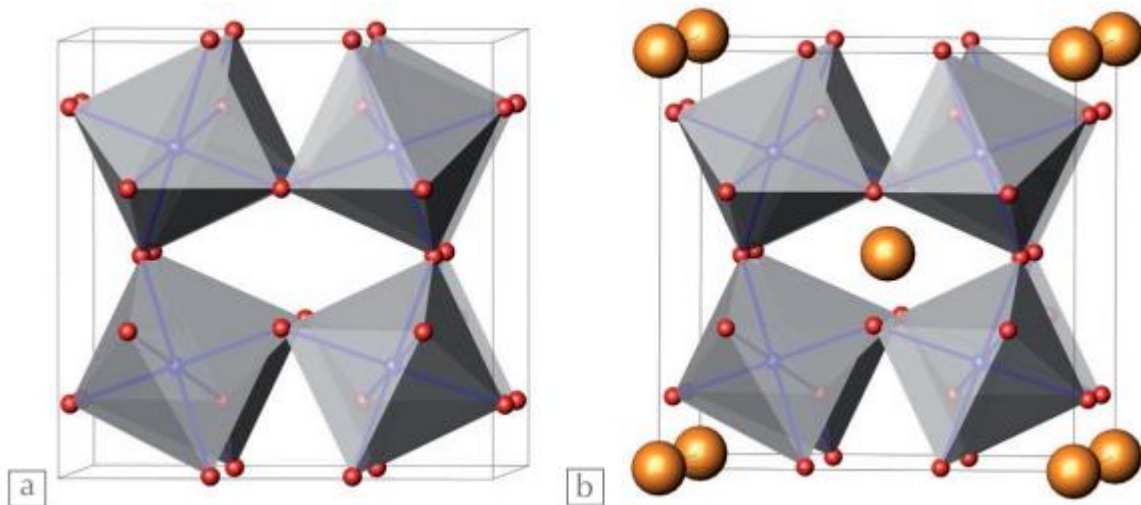


Figure I.2 : Structure cristallographique de (a) la skuttérudite $CoSb_3$, et (b) la skuttérudite remplie ACo_4Sb_{12} avec, en rouge l'antimoine, en bleu l'élément de transition (Co, Fe), et en jaune l'atome lourd (A = Pr, Ce, La...) [25].

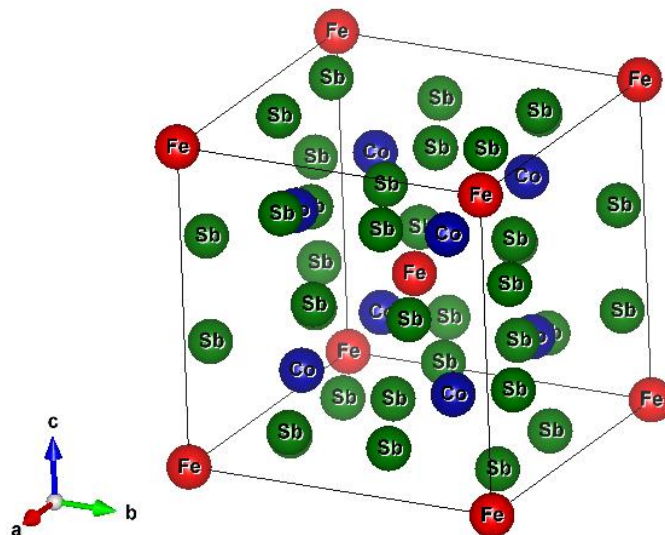


Figure I.3 : Représentation de la structure skuttérodite remplie $\text{FeCo}_4\text{Sb}_{12}$ idéale

I- 3. L'intérêt des matériaux skuttérodites remplies :

Les matériaux skuttérodites remplies de type RM_4X_{12} (R : terre rare, M : métal de transition, X : pnictogène) présentent des propriétés thermoélectriques intéressantes. Ces matériaux sont étudiés non seulement pour leurs propriétés thermoélectriques mais également pour leurs propriétés : magnétique [26,27], supraconducteur [28,29], semi-conducteur [30,31], valence intermédiaire [32], fermion lourd [33,34], Non-Liquid de Fermi [35,36].

L'intérêt de la skuttérodite réside dans le fait qu'elle contient de nombreux espaces vides dans sa structure, ce qui lui permet d'accueillir des atomes supplémentaires. L'atome remplissant ces espaces est faiblement lié ce qui lui permet de vibrer par des modes de vibration à basses fréquences [37]. Les vibrations de l'atome inséré dans le site vacant va permettre de diminuer la conductivité thermique du matériau par diffusion des phonons et permet d'améliorer ainsi les performances thermoélectriques du matériau [38]. Plus l'atome inséré est petit et lourd, plus les amplitudes de vibration de l'atome seront importantes et conduiront à une diminution significative de la conductivité thermique de réseau [39]. Les atomes à faible différence d'électronégativité génèrent des liaisons covalentes assurant la bonne conductivité électronique de la structure skuttérodite d'une part. D'autre part, la

vibration de l'atome hôte permet de conserver une conductivité thermique faible. La structure permet donc un découplage des propriétés thermiques et électroniques, ce qui caractérise les PGEC [37].

L'inconvénient majeur de ces composés demeure leur instabilité en raison de la sublimation de l'élément Sb à haute température [39].

L'objectif de nos recherches est d'étudier des skuttérudites remplies à base de Cobalt pour les composés $\text{FeCo}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{SnCo}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{CaCo}_4\text{Sb}_{12}$ et $\text{BaCo}_4\text{Sb}_{12}$ pour une bonne compréhension de leurs propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermodynamiques.

Ce travail de thèse comporte quatre chapitres.

- Dans le premier chapitre, nous présenterons un bref rappel historique sur la thermoélectricité et de son importance. Par la suite, nous avons donné une description structurale cristalline des skuttérudites binaires et remplies avec l'intérêt des matériaux skuttérudites remplies.
- Dans le second chapitre, nous aborderons le domaine théorique concernant quelques notions théoriques sur certain nombre d'approximations, ainsi que la formulation de la théorie de la fonctionnelle de Densité (DFT).
- Le troisième chapitre, est consacré à la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel total (FP-LAPW), ainsi qu'une description de l'algorithme du code de calcul WIEN2k.
- Dans le quatrième chapitre, nous présentons les résultats de nos calculs concernant les propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermodynamiques des composés skuttérudites remplies $\text{FeCo}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{SnCo}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{CaCo}_4\text{Sb}_{12}$ et $\text{BaCo}_4\text{Sb}_{12}$.

Enfin, on termine ce manuscrit par une conclusion générale sur les résultats que nous avons obtenus au cours de ce travail de recherche que nous avons mené.

Références bibliographiques

- [1] Thomson, W., On a mechanical theory of thermoelectric currents. Proceedings of the Royal Society of Edinburgh, 1851. 91 : p. 1851.
- [2] Jean-Baptiste Vaney, Contribution à l'étude des propriétés thermoélectriques de vitrocéramiques et verres de chalcogénures. Autre, Université de Lorraine, 2014.
- [3] P. François Lory, " Dynamique de réseau et conductivité thermique dans les alliages métalliques complexes" Institut Laue Langevin de Grenoble, Thèse de Doctorat, (2015).
- [4] Slack, G. A., in CRC Handbook of Thermoelectrics, ed. By M. Rowe CRC Press, Boca Raton, FL, p. 407 (1995).
- [5] J.-S. Choi, H.-J Kim, H.-C Kim, D. -B. Hyun, T.-S. Oh, "Comparison of the thermoelectrics properties of n-type PbTe fabricated with different powder processing methods", Proceeding of the 16th International Conference on Thermoelectrics, (Dresden, Germany, August 26-27), pp. 263-6 (1997).
- [6] Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Vol. 33 edited by K.A. Gschneidner, Jr., J.-C.G. Bünzli and V.K. Pecharsky , 2003 Elsevier Science B.V. All
- [7] Karki A.B., Young D.P., Adams P.W., Okudzeto E.K., Chan J.Y., Phys. Rev. B, 77, 212503 (2008).
- [8] Soheilnia N., Xu H., Zhang H., Tritt T.M., Swainson I., Kleinke H., Chem. Mater., 19, 4063 (2007).
- [9] C. Candolfi, "Synthèse, caractérisation physico-chimique et propriétés de transport de composés de type Mo_3Sb_7 " Institut National Polytechnique de Lorraine, Thèse de Doctorat, (2008).
- [10] Dudkin L.D., Abrikosov K.K., Zh. Neorg. Khim., Vol 1, p. 2096, 1956
- [11] Sales B.C., Mandrus D., Williams R.K., Science, Vol 272, p. 1325, 1996
- [12] V. DA ROS, "Transport dans les composés thermoélectriques skuttérudites de type $\text{R}_x\text{Co}_{4-y}\text{Ni}_y\text{Sb}_{12}$ (R = Nd, Yb et In) " Institut National Polytechnique de Lorraine, Thèse de Doctorat, (2008).
- [13] V. Shields, T. Caillat, J. P. Fleurial et coll., Synthesis and thermoelectric properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{P}_3$ and $\text{CoAs}_{3-x}\text{P}_x$ skuttérudites, Proc 21st International Conference on Thermoelectrics, Long Beach (CA), USA, 2002

- [14] H. Anno, K. Matsubara, Y. Notohara et coll., Effects of doping on the transport properties of CoSb₃, *Applied Physics*, Vol. 86 (1999), pp. 3780.
- [15] T. Caillat, A. Borshchovsky and J. P. Fleurial, Properties of single crystalline semiconducting CoSb₃, *Journal of Applied Physics*, Vol. 80 (1996), pp. 4442.
- [16] J. W. Sharp, E. C. Jones, R. K. Williams et coll., Thermoelectric properties of CoSb₃ and related alloys, *Journal of Applied Physics*, Vol. 78, No. 2 (1995), pp. 1013.
- [17] D. T. Morelli, T. Caillat, J. P. Fleurial et coll., Low temperature transport properties of p-type CoSb₃, *Physical Review B*, Vol. 51 (1995), pp. 9622.
- [18] A. Watcharapasorn, R. S. Feigelson, T. Caillat et coll., Preparation and thermoelectric properties of CeFe₄As₁₂, *Journal of Applied Physics*, Vol. 91, No. 3 (2002), pp. 1344.
- [19] Céline Barreteau Matériaux céramiques thermoélectriques pour la production d'électricité propre
Thèse De Doctorat École Doctorale de Chimie de Paris Sud Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay 2013
- [20] I. Z. Oftung, Die Kristallstruktur von skutterudit und speiskobalt chloanthit, *Zeitschrift fuer Kristallographie*, Vol. 66 (1928), pp. 517.
- [21] J. Yang, M. G. Endres and G. P. Meisner, Valence of Cr in skutterudites : electrical transport and magnetic properties of Cr doped CoSb₃, *Physical Review B*, Vol. 66 (2002), pp. 014436.
- [22] RUNDQVIST, STIG. "Structure and bonding in skutterudite-type phosphides." *Ark. Kem.* 30 (1968): 103-114.
- [23] Ackermann, J., and A. Wold. "The preparation and characterization of the cobalt skutterudites CoP₃, CoAs₃ and CoSb₃." *Journal of Physics and Chemistry of solids* 38.9 (1977) : 1013-1016.
- [24] W. Jeitschko and D. Braun, LaFe₄P₁₂ with filled CoAs₃ type structure and isotopic lanthanoid transition metal polyphosphides, *Act. Crys.B* 33, 3401 (1977).
- [25] Sylvie Hébert «La recherche de nouveaux matériaux thermoélectriques» *Reflets phys.* N° 41 (2014) 18-22
- [26] M. S. Torikachvili, C. Rossel, M. W. McElfresh, M. B. Maple, R. P. Guertin and G. P. Meisner, *J. Magn. Magn. Matter.* 54-57, 365 (1986)

- [27] E. Bauer, S. Berger, A. Galatanu, C. Paul, M. D. Mea, H. Michor, G. Hilscher, A. Grytsiv, P. Rogl, D. Kaczorowski, L. Keller, T. Hermannsdrder and P. Fischer, *Physica B* 312-313, 840 (2002).
- [28] G. P. Meisner, *Physica B+C* 108, 763 (1981).
- [29] N. Takeda and M. Ishikawa, *J. Phys. Soc. Jpn.* 69, 868 (2000).
- [30] G. P. Meisner, M. S. Torikachvili, K. N. Yang, M. B. Maple and R. P. Guertin *J. Appl. Phys.* 57, 3073(1985).
- [31] E. D. Bauer, A. Slebarski, E. J. Freeman, C. Sirvent and M. B. Maple, *J. Phys : Condens. Matter* 13, 4495 (2001).
- [32] N. R. Dilley, E. J. Freeman, E. D. Bauer, M. B. Maple, *Phys. Rev. B* 58, 6287 (1998).
- [33] D. A. Gajewski, N. R. Dilley, E. D. Bauer, E. J. Freeman, R. Chau, M. B. Maple, D. Mandrus, B. C. Sales and A. H. Lacedra, *J. Phys.: Condens. Matter* 10, 6973 (1998).
- [34] Y. Aoki, T. Namiki, T. D. Matsuda, K. Abe, H. Sugawara and H. Sato, *Phys. Rev. B* 65, 064446 (2002).
- [35] N. Takeda and M. Ishikawa, *Physica B* 259-261, 92 (1999).
- [36] E. D. Bauer, A. Slebarski, P. R. Dickey, E. J. Freeman, C. Sirvent, V. S. Zapf, N. R. Dilley and M. B. Maple, *J. Phys.: Condens. Matter* 13, 5183 (2001).
- [37] S. Préaud, " Oxydes thermoélectriques à structures complexes " Institut de chimie moléculaire et des matériaux, Université Paris-Saclay, Thèse de Doctorat, (2020).
- [38] G.S. Nolas, D.T. Morelli, T.M. Tritt, *Skutterudites: A phonon-glass-electron crystal approach to advanced thermoelectric energy conversion applications*, *Annual Review of Materials Science*, 29 (1999) 89
- [39] E. Combe, " Synthèse, mise en forme et frittage de céramiques thermoélectriques de formulation $\text{In}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_3$ " Université de Caen Basse Normandie, Thèse de Doctorat, (2011).



Chapitre II :

*La Théorie de la
Fonctionnelle de la
Densité*

II- Introduction :

Pour améliorer le développement des matériaux adaptés aux besoins de la technologie et l'industrie moderne, on devrait mieux comprendre les propriétés et le comportement des matériaux. Ceci demande une intégration de connaissances précises des méthodes théoriques de modélisation basées sur la mécanique quantique qui apparut au début du vingtième siècle. Dans le but de comprendre les différentes propriétés physiques et chimiques des matériaux à l'échelle atomique, on passe en principe par l'équation de Schrödinger. Pour résoudre l'équation de Schrödinger, il existe plusieurs méthodes, parmi ces méthodes : la DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité), qui est la plus efficace pour étudier les propriétés des matériaux.

II- 1. Equation de Schrödinger :

La description de la matière et de ses constituants à l'échelle microscopique a nécessité l'élaboration d'une nouvelle physique, au début du 20^{ème} siècle de nombreux théoriciens élaborent alors une nouvelle théorie appelée mécanique quantique, dont le principe est de décrire l'état d'une particule par une fonction d'onde mesurant sa probabilité de présence en un endroit. En 1926 le physicien autrichien Erwin Schrödinger proposa une équation qui porte désormais son nom, cette équation fondamentale permet de déterminer les états quantiques possibles de la particule ou d'un système considéré (atome, molécule, solide).

L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II.1})$$

Où :

E : est l'énergie totale du système

ψ : sa fonction d'onde (fonction propre)

H : est le Hamiltonien du système, qui, pour cette étude, se limite aux termes suivants :

$$H = T_n + T_e + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.2})$$

Avec

$$- T_n = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M} (\nabla_I)^2 \quad : \text{l'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$- T_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} (\nabla_i)^2 \quad : \text{l'énergie cinétique des électrons.}$$

$$- V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} - \frac{z_i z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad : \text{l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux.}$$

$$- V_{n-e} = - \sum_{i,j} \frac{z_i e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad : \text{l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.}$$

$$- V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} - \frac{1}{2} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad : \text{l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons.}$$

Alors l'équation de Schrödinger devient sous la forme suivante :

$$H = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M} (\nabla_I)^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} (\nabla_i)^2 + \frac{1}{2} \sum_{i < j} - \frac{z_i z_j e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} - \sum_{i,j} \frac{z_i e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} - \frac{1}{2} \sum_{i < j} - \frac{1}{2} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.3})$$

En réalité, la simplicité de cette formulation cache plusieurs problèmes insolubles, pour ce fait, plusieurs approximations ont été développées [1]. Ces approximations ou certaines d'entre elles seront évoquées en détail dans les paragraphes suivants.

II- 2. Approximation de Born-Oppenheimer (1927) :

Pour déterminer la relation de dispersion des états électroniques dans un cristal, il faut en principe solutionner l'équation de Schrödinger complète pour N corps en interaction [2]. L'approximation de Born-Oppenheimer introduite en 1927, est basée sur la grande différence entre la masse du noyau et la masse de l'électron (1836 fois moins que celle du noyau), ce qui donne une très grande vitesse à l'électron par rapport à la vitesse du noyau. Donc, le mouvement des noyaux est négligeable, alors leur énergie cinétique est nulle et l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux devient constante [1]. On peut donc séparer les

mouvements des noyaux et celui des électrons dans la fonction d'onde, ceci permet de simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger.

Le Hamiltonien électronique peut ainsi être défini comme :

$$H = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.4})$$

L'équation de Schrödinger relative aux électrons devient :

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II.5})$$

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

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

$$E_{tot} = E_e + E_{noy} \quad (\text{II.6})$$

En raison de la dépendance des mouvements des électrons (présence des interactions électron-électron), cette approximation ne suffit pas pour résoudre l'équation de Schrödinger.

II- 3. Approximation de Hartree-Fock (1928-1930) :

En 1928, Hartree propose une idée sous-jacente permettant de calculer des fonctions d'ondes poly-électroniques approchées, considère que les électrons sont indépendants, où chaque électron se déplace dans un champ moyen créé par les noyaux et les autres électrons.

Dans l'approximation de Hartree, le système électronique n'est pas entièrement décrit, parce qu'il contient un terme erroné d'auto interaction électron-électron. Car le mouvement de chaque électron n'est pas instantanément corrélé avec ceux des autres. Ce type de corrélation électronique est appelé « corrélation dynamique » en raison du caractère dynamique de l'interaction électron-électron [4]. Cette approximation de la fonction d'onde du système $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ est représentée par le produit des fonctions d'ondes monoélectroniques $\psi_i(r_i)$ qui ne dépendent chacune que des coordonnées d'un seul électron [5] :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi_1(r_1) \dots \psi_n(r_N) \quad (\text{II.7})$$

En 1930, Fock [6] a montré que la fonction d'onde de Hartree viole le principe d'exclusion de Pauli parce qu'elle n'est pas antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique [7].

Hartree et Fock ont montré que le principe d'exclusion de Pauli est respecté si la fonction d'onde ψ s'exprime alors comme un produit de N fonctions monoélectroniques ou spinorbitales, antisymétrisé sous la forme d'un déterminant de Slater [8] :

$$\Psi(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1\sigma_1) & \Psi_1(r_2\sigma_2) & \dots & \Psi_1(r_N\sigma_N) \\ \Psi_2(r_1\sigma_1) & \Psi_2(r_2\sigma_2) & \dots & \Psi_2(r_N\sigma_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(r_1\sigma_1) & \Psi_N(r_2\sigma_2) & \dots & \Psi_N(r_N\sigma_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.8})$$

Où :

ψ : représente la fonction d'onde d'un système de N électrons dans la représentation spin orbite.

r et σ : sont les variables d'espace et de spin, respectivement.

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: est le facteur de normalisation valable pour les spin-orbitales orthonormées.

II- 4. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

La Théorie de la fonctionnelle de la densité (Densité Functional Theory, DFT) est un outil théorique plus efficace dans les calculs quantiques de la structure électronique qui donne accès aux propriétés physiques et chimiques de la matière à l'échelle atomique. Les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été élaborées en 1927 par Thomas et Fermi qui calculèrent l'énergie d'un atome en représentant son énergie cinétique en fonction de la densité électronique [9]. Au début des années soixante, la (DFT) est issue d'un travail de Hohenberg et Kohn [10], suivi de celui de Kohn et Sham [11]. W. Kohn a reçu

le prix Nobel en 1998 [12]. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) nous permet d'obtenir la densité électronique ρ et l'énergie totale du système.

Elle stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique ρ définie sur l'espace usuel \mathbb{R}^3 . La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ étant la probabilité de présence d'un électron dans un volume unitaire en \mathbf{r} . Cette quantité est définie de la façon suivante [13] :

$$\rho(\vec{r}) = N \int \text{tout l'espace} \dots \int \text{tout l'espace} \psi^*(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n) \psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n \quad (\text{II.9})$$

Et :

$$N = \int \text{tout l'espace} \rho(\vec{r}) \quad (\text{II.10})$$

Cette propriété, sur laquelle se base les techniques du calcul DFT, a été démontrée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn.

II- 4.1. Théorèmes de Hohenberg-Kohn :

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité repose sur les deux théorèmes suivants établis par Hohenberg et Kohn 1964 [14] :

1) - Pour tout système de N électrons en interaction dans un potentiel extérieur, ce potentiel extérieur est déterminé de façon unique (à une constante près) par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$. Il en résulte que toutes les propriétés du système et en particulier l'énergie totale de l'état fondamental, sont déterminées à partir de $\rho_0(\vec{r})$. L'énergie totale, fonctionnelle unique de la densité de charge des particules, s'écrit :

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.11})$$

Où $\int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}$ représente l'interaction noyaux-électrons, $F[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$ indépendante du potentiel externe $V_{ext}(\vec{r})$; elle contient les contributions cinétiques et coulombiennes à l'énergie :

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{Hartree}[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.12})$$

Où $T[\rho(\vec{r})]$ est l'énergie cinétique du système électronique et $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ est le terme d'interaction électrons-électrons qui comprend l'énergie de Hartree (c'est à dire la répulsion coulombienne électron-électron) et l'énergie d'échange et corrélation E_{xc} . Cette fonctionnelle n'est pas connue de façon exacte car les expressions de l'énergie cinétique $T[\rho(\vec{r})]$ et de l'énergie d'échange-corrélation $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ ne sont pas connues exactement.

2) - L'énergie exacte de l'état fondamental est la valeur minimale de la fonctionnelle. La densité qui minimise cette fonctionnelle, est la valeur exacte de la densité à l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.

$$\left[\frac{\partial E(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})} \right]_{\rho(\vec{r})=\rho_0(\vec{r})} = 0 \quad (\text{II.13})$$

II- 4.2. Approche de Kohn-Sham :

En 1965, Walter Kohn et Lu Sham [11] ont eu l'idée de ramener le système de N_e électrons interagissant à un système fictif de N_e électrons indépendants de même densité électronique. L'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentiel pour ce système fictif sont connues. On passe ainsi d'un problème avec une fonction d'onde $\psi(r)$ à N_e électrons à un problème à N_e fonctions d'ondes monoélectroniques $\Phi(r)$

appelées états de Kohn Sham. On note $T_{ind}[\rho]$ l'énergie cinétique du système de N_e électrons indépendants et $V_{ind}[\rho]$ l'énergie potentielle classique qui est le terme de Hartree :

$$V_{ind}[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II.14})$$

L'énergie du système devient donc :

$$E[\rho] = T_{ind}[\rho] + V_{ind}[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_{e-n}(r)\rho(r)dr \quad (\text{II.15})$$

Et :

$$F_{HF} = T_{ind}[\rho] + V_{ind}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II.16})$$

$E_{xc}[\rho]$ est la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation, qui regroupe tout ce qui n'est pas connu dans le système, tels les effets de corrélations dues à la nature quantique des électrons. Ce terme contient tous les effets multiélectroniques

$$E_{xc}[\rho] = T[\rho] - T_{ind}[\rho] + V[\rho] - V_{ind}[\rho] \quad (\text{II.17})$$

En définissant cette nouvelle fonctionnelle, l'idée de Kohn et Sham est d'extraire le maximum d'information sur les termes cinétique et potentiel, de ramener tout ce qu'il y a d'inconnu dans une seule contribution que l'on pourra approximer et ainsi minimiser l'erreur sur l'énergie totale. En minimisant (II.15) on obtient l'équation d'Euler :

$$\int \left[\frac{\delta T_{ind}[\rho]}{\delta \rho(r)} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{e-n}(r) + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \right] \delta \rho(r) dr = 0 \quad (\text{II.18})$$

Avec le nombre de particules constant, on a :

$$\int \delta\rho(r)dr = 0 \quad (\text{II.19})$$

Le terme entre parenthèses de l'équation (II.18) est donc constant. On peut alors définir un potentiel effectif dans lequel baignent les électrons, c'est la première équation de Kohn-Sham :

$$V_{eff}[\rho(r)] = V_{e-n}(r) + V_{Hartree}(r) + V_{XC}[\rho(r)] \quad (\text{II.20})$$

Avec le potentiel de Hartree :

$$V_{Hartree}(r) = \int \frac{\rho(r')dr'}{|r-r'|} \quad (\text{II.21})$$

Et le potentiel d'échange et corrélation défini par :

$$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta\rho(r)} \quad (\text{II.22})$$

Avec (II.18) et (II.20) vient la seconde équation de Kohn-Sham qui est le système des N_e équations de Schrödinger monoélectroniques qui permet de trouver les N_e états Kohn-Sham $\Phi_i(r)$:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad , \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{II.23})$$

Avec ε_i les énergies Kohn Sham. Munis de ces états, il ne reste plus qu'à définir la densité électronique du système. C'est la troisième équation de Kohn Sham :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_e} |\Phi_i(r)|^2 \tag{II.24}$$

Ces trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental **figure II.1**. Tous les calculs de type DFT sont basées sur la résolution itérative de ces trois 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 bandes. Dans de nombreux cas, pour les systèmes où les électrons sont peu corrélés, les états Kohn Sham représentent une bonne approximation de la fonction d'onde ψ_e de N_e électrons du système.

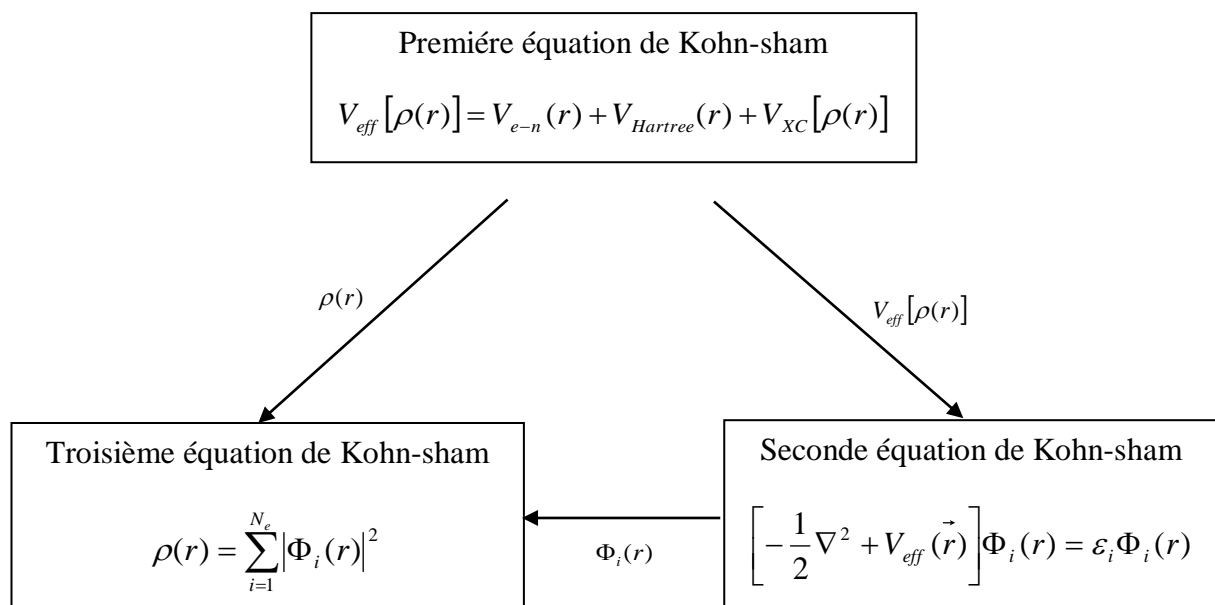


Figure II.1 : Interdépendance des équations de Kohn et sham.

II- 4.2.a. Résolution des équations de Kohn-Sham :

La résolution des équations de Kohn et Sham (II.23) 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 la forme :

$$\psi_i(\vec{r}) = \sum C_{ij} \Phi_j(\vec{r}) \quad (\text{II.25})$$

Où les $\Phi_j(\vec{r})$ sont les fonctions de base et C_{ij} les coefficients de développement.

La résolution des équations de Kohn et Sham revient à déterminer les coefficients C_{ij} 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'itérations auto-cohérent illustré par l'organigramme de la [figure II.2](#). On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{II.26})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et 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 (II.24).

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

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

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

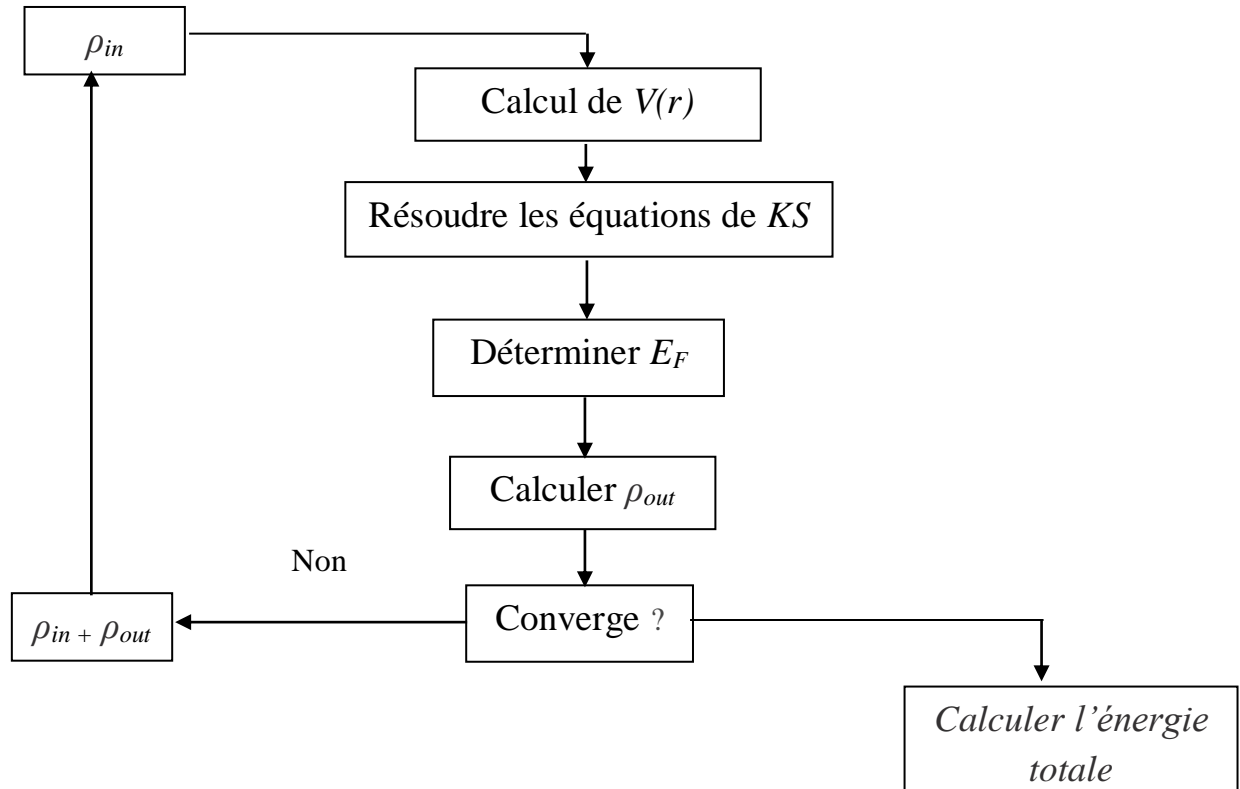


Figure II.2 : Le schéma des calculs auto cohérent (self consistent) de la fonctionnelle de la densité.

II- 5. La fonctionnelle d'échange-corrélation :

Dans la méthode Kohn et Sham [11], qui en permet une exploitation efficace, l'énergie cinétique et l'énergie d'interaction coulombienne des électrons entre eux et avec les noyaux sont calculées exactement. Mais concernant la fonctionnelle d'échange-corrélation, dont la forme exacte reste inconnue, et pour résoudre les équations de Kohn et Sham, il existe plusieurs méthode d'approximations qui ont été proposées pour le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation. Ainsi, les approximations les plus utilisées sont l'approximation de densité locale LDA (Local Density Approximation, LDA) ou LSDA (Local Spin Density Approximation, LSDA), et l'approximation de gradient de densité généralisée GGA (Generalized Gradient Approximation, GGA).

II- 5.1. Approximation de la densité locale (LDA) :

Pour modéliser ce terme d'échange-corrélation, Kohn et Sham ont introduit l'approximation LDA (Local Density Approximation), donnant naissance au modèle Kohn-Sham LDA [11].

La densité électronique est homogène dans l'espace du système et est donc uniforme localement $\rho(\vec{r}) = cst = \rho_0$. De manière générale la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}(\rho)$ est définie comme [15] :

$$E_{XC}(\rho) = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) \vec{dr} \quad (\text{II.28})$$

Avec $\varepsilon_{XC}(\rho)$ étant toujours une fonctionnelle d'échange-corrélation. Dans l'approximation LDA, la fonctionnelle d'échange-corrélation peut toujours être découpée en une contribution d'échange plus une autre de corrélation :

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = E_X^{LDA}(\rho) + E_C^{LDA}(\rho) \quad (\text{II.29})$$

La forme analytique de la fonctionnelle d'échange donnée par Slater-Dirac pour un gaz d'électrons homogène est :

$$E_X^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}(\rho) \rho(\vec{r}) \vec{dr} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(\vec{r})^{\frac{4}{3}} \vec{dr} \quad (\text{II.30})$$

Le potentiel d'échange-corrélation correspondant (II.22) devient :

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \varepsilon_{XC}(\rho) + \rho(r) \frac{\delta \varepsilon_{XC}(\rho)}{\delta \rho} \quad (\text{II.31})$$

Pour tenir compte des effets de polarisation de spin, le principe de la LDA a été par la suite généralisé pour donner la LSDA. Les densités électroniques dépendent de la polarisation de spin (ρ_{\uparrow} est différent de ρ_{\downarrow} , qui représentent respectivement les densités électroniques de spin positif et négatif).

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\downarrow}, \rho_{\uparrow}] = \int \varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.32})$$

Où $\varepsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. L'approximation LSDA permet une description correcte des comportements physiques dans un solide magnétique [16].

L'approximation LDA donne des résultats fiables sur des systèmes où la variation de la densité électronique est très faible comme les atomes ou encore les systèmes métalliques [15]. Les systèmes électroniques fortement corrélés ne sont pas bien décrits par cette approximation et demandent donc de prendre en compte les variations locales de la densité [15].

Les calculs Monte-Carlo quantiques de Ceperley et Alder [17] ont par ailleurs permis d'obtenir des valeurs précises de $E_C^{LDA}(\rho)$. Ces valeurs ont ensuite été interpolées par Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [18] et par Perdew et Zunger [19] pour finalement obtenir une forme analytique de $E_C^{LDA}(\rho)$ [20].

II- 5.2. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans cette approximation on ajoute le gradient de la densité $\nabla\rho(\mathbf{r})$ comme ingrédient et se nomme Generalized Gradient Approximation (GGA), les énergies d'échange et de corrélation sont donc des fonctionnelles de la densité électronique et du gradient de celle-ci.

$$E(\rho)_{XC}^{GGA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{XC}^{GGA}(\rho, \nabla\rho) d\vec{r} \quad (\text{II.33})$$

L'équation (II.33) peut s'écrire comme le développement à l'ordre 2 de la LDA

$$E(\rho)_{XC}^{GGA} = E_{XC}^{LDA} + \int \varepsilon_{XC}(\rho) \frac{|\vec{\nabla}\rho|^2}{\rho^{\frac{4}{3}}} d\vec{r} \quad (\text{II.34})$$

L'approximation GGA a fait ses preuves dans de très nombreux cas et est connue pour donner de meilleurs résultats que la LDA, notamment pour les systèmes magnétiques [21]. Les systèmes avec de fortes variations de densité électronique sont ainsi décrits plus correctement [21].

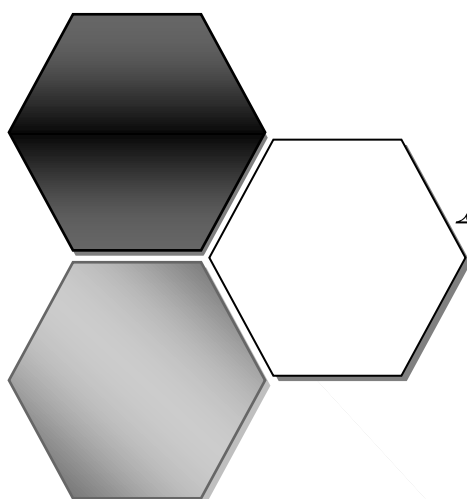
II- 6. Fonctionnelles de la DFT (PBE et PBEsol) :

La fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [22] utilise l'approximation GGA. Elle est basée sur une approche analytique, les paramètres de la fonctionnelle sont des constantes fondamentales. La fonctionnelle PBEsol [23] est construite à partir de PBE pour calculer l'énergie et différentes propriétés des solides (paramètre de maille, Bulk modulus...). Mais pour ce faire, PBEsol sacrifie la description de systèmes atomiques [24].

Références bibliographiques

- [1] J.M. Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press (1999).
- [2] Simon Blackburn, "Analyse des propriétés électroniques de supraconducteurs à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité", Université de Montréal, Thèse Philosophie Doctor (Ph.D.), (2013).
- [3] Frank Jensen, Introduction to Computational Chemistry 2nd ed, Wiley (2007).
- [4] Nicolas ONOFRIO, "Modélisation de l'interaction d'échange par théorie de la fonctionnelle de la densité couplée au formalisme de la symétrie brisée". UNIVERSITE DE GRENOBLE, Thèse de doctorat, (2011).
- [5] A. Lembarki, "Développement de fonctionnelles corrigées du gradient en théorie de la fonctionnelle de la densité", Université Claude Bernard Lyon-1, Thèse de doctorat, (1994).
- [6] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930).
- [7] Hadrien PERRON, "Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité de l'interaction de l'ion uranyle avec les surfaces de TiO₂ et de NiFe₂O₄", UNIVERSITE PARIS 11 ORSAY, Thèse de doctorat, (2007)
- [8] J. C. Slater, Phys. Rev 81, 385 (1951).
- [9] L. H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. 23 (1927) 542. (b) E. Fermi, Z. Physik 48 (1928) 73-79.
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Physical Review, vol. 136, no. 3B, B864-B871, 1964.
- [11] W. Kohn, L.J Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects , Physical Review, vol. 140, n°. 4A, A1133–A1138, 1965.
- [12] W. Kohn, Nobel Lecture: Electronic structure of matter - wave functions and density functionals, Rev. Mod. Phys 71, 1253, October 1999.
- [13] R. G. Parr and W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules (Oxford Science Publication), (1989).

- [14] F. Gupta, "Etude du comportement du produit de fission césium dans le dioxyde d'uranium par méthode ab initio", Université Paris XI U.F.R. Scientifique d'Orsay, Thèse de doctorat, (2008).
- [15] R. Grenier, "Etude multi-échelle des phénomènes physico-chimiques aux interfaces gaz surfaces métalliques", Université Paris-Est Marne-la-Vallée, Thèse de doctorat, (2015).
- [16] J. P. Perdew et Y. Wang, Phys. Rev. B 45, (1992) 13244.
- [17] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. (1980) 566-569.
- [18] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. 58 (1980) 1200-1211.
- [19] J. P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B 23 (1981) 5048-5079.
- [20] H. Perron, "Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité de l'interaction de l'ion uranyle avec les surfaces de TiO_2 et de NiFe_2O_4 ", Université Paris 11 Orsay, Thèse de doctorat, (2007).
- [21] H. Perron, "Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité de l'interaction de l'ion uranyle avec les surfaces de TiO_2 et de NiFe_2O_4 ", Université Paris 11 Orsay, Thèse de doctorat, (2007).
- [22] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. Phys. Rev. Lett., 77 :3865–3868, 1996. erratum Phys. Rev. Lett., 78 :1396, 1997.
- [23] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. Phys. Rev. Lett., 100 :136406, 2008. erratum Phys. Rev. Lett., 102 :039902, 2009.
- [24] R. Grenier, "Etude multi-échelle des phénomènes physico-chimiques aux interfaces gaz surfaces métalliques", Université Paris-Est Marne-la-Vallée, Thèse de doctorat, (2015).



Chapitre III :

Méthodes de calcul

FP-LAPW

III- Introduction

Dans le deuxième chapitre nous avons vu que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) joue un rôle important pour la résolution de l'équation de Schrödinger, elle s'impose comme une approche rigoureuse pour la description de l'état fondamental des systèmes électroniques. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est devenue aujourd'hui un outil plus efficace pour l'étude des systèmes les plus complexes et le calcul sur les matériaux pour avoir des résultats très précis et fiables afin d'identifier les propriétés structurale, électronique,...etc. de nos matériaux, elle utilise le code WIEN2k basé sur la théorie de La DFT.

Plusieurs méthodes de calcul ont été développées au sein de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), telles que la méthode dites ab-initio ; FP-LAPW (full-Potential Linearized Augmented Plane Wave) ou (la méthode des ondes planes augmentées linéarisées) qui a été utilisée dans notre travail. Alors dans ce chapitre nous présenterons des méthodes qui nous permettent de calculer les propriétés physiques de nos matériaux de recherche.

III- 1. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Parmi les fonctions bien adaptées à la description d'un système dans lequel les électrons sont soumis à un potentiel périodique (par exemple un cristal), on trouve les ondes planes qui ont été proposées par Slater en 1937 [1,2]. Pour décrire le potentiel cristallin, Slater a stipulé que la solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel constant est une onde plane, tandis que pour un potentiel sphérique c'est une fonction radiale. Cela fait introduire l'approximation du potentiel Muffin-Tin (MT), il considère qu'au voisinage du noyau atomique, le potentiel et les fonctions d'onde sont de la forme Muffin-Tin présentant une symétrie sphérique à l'intérieur de la sphère MT de rayon $R\alpha$. Entre les noyaux, les électrons sont presque libres, le potentiel et les fonctions d'ondes peuvent être décrits par des ondes planes (approximation Muffin-Tin).

D'après l'hypothèse de Slater, l'espace dans un cristal illustré sur la **figure III.1** est divisé en deux régions : sphériques (I) et interstitielles (II).

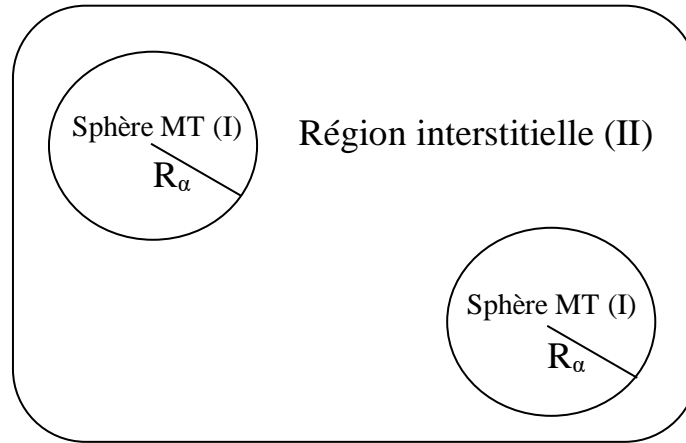


Figure III.1 : Représentation du potentiel «Muffin-Tin»

Les deux régions sont définies par les fonctions d'ondes :

- 1) La première région décrit les sphères centrées sur les sites atomiques dans lesquels les solutions radiales de l'équation de Schrödinger sont employées.
- 2) La seconde décrit la région interstitielle restante avec l'expansion de base d'ondes planes. Ainsi la fonction d'onde $\Phi(r)$ est de la forme :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum C_G e^{i(G+K)r} , & r \succ R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) , & r \prec R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.1})$$

Ω représente le volume de la maille primitive, R_α est le rayon de la sphère Muffin-Tin, $\{lm\}$ est l'index du moment angulaire, C_G et A_{lm} sont les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} . La fonction $U_l(r)$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{III.2})$$

$V(r)$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation. Les fonctions radiales définies par l'équation (III.2) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît en limite de sphère [3] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 rU_2}{dr^2} \quad (\text{III.3})$$

Où U_1 et U_2 sont des solutions radiales pour les énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement étant construit en utilisant l'équation (III.3) et en l'intégrant par parties.

Pour assurer la continuité de la fonction $\Phi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques, nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi^i}{\Omega^{1/2}U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|K+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{III.4})$$

Où j_l est la fonction de Bessel de l'ordre l . La fonction $U_l(R_\alpha)$ qui apparaît dans l'équation (III.4) est dépendante de E_l , et peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportées sur la méthode (APW), notamment celle de Koelling [4] et Andersen [3]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde $\Phi(r)$ à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie, donnant ainsi naissance à la méthode FP-LAPW.

III- 2. La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW) :

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées LAPW (linearized augmented plane wave), développée par Andersen [3], est fondamentalement une amélioration de la méthode dite : méthode des ondes planes augmentées APW élaborée par Slater [1,5].

La méthode LAPW [6,7] est une méthode destinée à résoudre les équations de Kohn et Sham pour trouver la densité de l'état fondamental, l'énergie totale et les fonctions propres d'un système à plusieurs électrons, en introduisant des bases spécialement adaptées au problème [8]. Cette méthode considère que les fonctions de base dans les sphères MT sont des combinaisons linéaires des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ par rapport à l'énergie. Les fonctions $U_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW (Equation (III.2)) et la fonction $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad \text{(III.5)}$$

Dans le cas non relativiste, ces fonctions radiales $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ assurent, à la surface de la sphère MT, la continuité avec les ondes planes de l'extérieur. Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & , \quad r \succ R_\alpha \\ \sum_{lm} \left[A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \right] Y_{lm}(r) & , \quad r \prec R_\alpha \end{cases} \quad \text{(III.6)}$$

Où B_{lm} sont les coefficients de la dérivée de la fonction $\dot{U}_l(r)$ par rapport à l'énergie E_l . Les fonctions LAPW sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. A l'intérieur des sphères, les fonctions LAPW sont mieux adaptées que

les fonctions APW. La fonction radiale $U_l(r)$ peut être développée en fonction de sa dérivée $\dot{U}_l(r)$ et de l'énergie E_l comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (\text{III.7})$$

Avec : $O((E - E_l)^2)$ dénote l'erreur quadratique énergétique.

La méthode LAPW assure ainsi la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT [9]. Mais avec cette procédure, les calculs perdent en précision, par rapport à la méthode APW qui reproduit, elle, les fonctions d'onde très correctement, tandis que la méthode FP-LAPW entraîne une erreur sur les fonctions d'onde de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et une autre sur les énergies de bandes de l'ordre de $(E - E_l)^4$. Malgré cet ordre d'erreur, les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul E_l , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si U_l est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée \dot{U}_l sera différente de zéro. Par conséquent, la méthode LAPW, présente donc plusieurs avantages, par rapport à la méthode APW, parmi lesquels :

- Le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.
- Dans les sphères MT, la fonction de base de la méthode LAPW possède une grande flexibilité par rapport à l'APW, parce qu'on a deux fonctions au lieu d'une seule. Dans ce cas le paramètre E_l est pris fixe au lieu d'être variationnels.

III- 2.1. Le rôle de la linéarisation :

Pour n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT, les fonctions U_l , et \dot{U}_l sont orthogonales. Cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l , cela nous met dans le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l .

Utiliser le développement en orbitales locales est la solution idéale dans de tels cas. Mais cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et, dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible.

Il faut noter que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l .

III- 3. Développement en orbitales locales :

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation E_l [3]. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies E_l au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de E_l n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie : Par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f [10,11] et les éléments des métaux de transition [12,13,14]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur. Il existe deux moyens pour gérer cette situation :

- L'usage des fenêtres d'énergies multiples.
- L'utilisation d'un développement en orbitales locales.

III- 3.1. La méthode LAPW+LO :

Le développement de la méthode LAPW en orbitales locales consiste à modifier les orbitales de sa base pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Le principe est de traiter l'ensemble des bandes à partir d'une seule fenêtre d'énergie. Singh [15] a donné ces orbitales, notées « LO » sous forme d'une combinaison linéaire de deux fonctions radiales correspondant à deux énergies différentes et de la dérivée par rapport à l'énergie de l'une de ces fonctions.

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & , \quad r \succ R_\alpha \\ \left[A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}\dot{U}(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & , \quad r \prec R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.8})$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment. Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus larges.

III- 3.2. La méthode APW+lo :

Sjösted, Nordström et Singh [16] ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la

méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle qui est nécessaire dans le cadre de la méthode APW.

Une base « APW+lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivante :

Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & , \quad r \succ R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & , \quad r \prec R_\alpha \end{cases} \quad \text{(III.9)}$$

Des orbitales locales différentes de celles de la méthode LAPW+LO définies par :

$$\Phi(r) = \begin{cases} 0 & , \quad r \succ R_\alpha \\ \left[A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}(r, E_l) \right] Y_{lm}(r) & , \quad r \prec R_\alpha \end{cases} \quad \text{(III.10)}$$

Dans un calcul, une base mixte LAPW et APW+lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+lo et le reste avec une base LAPW [17].

III- 4. Le concept de la méthode FP-LAPW :

Il n'est pas possible de se rapprocher de la forme potentielle ou de la densité de charge de la méthode des ondes planes augmentés linéarisés à potentielle totale FP-LAPW [17,18], cela a conduit à son développement aux harmoniques de réseau dans chaque sphère atomique, et la série de Fourier dans les régions interstitielles qui sont à l'origine du non « full-potential ». A

partir de là, on peut assurer la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT, qui a été développée sous la forme suivante :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_K V_K e^{iKr} & , \quad r \succ R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & , \quad r \prec R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.11})$$

De la même manière, la densité de charge est développée sous la forme :

$$\rho(r) = \begin{cases} \sum_K \rho_K e^{iKr} & , \quad r \succ R_\alpha \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(r) Y_{lm}(r) & , \quad r \prec R_\alpha \end{cases} \quad (\text{III.12})$$

III- 5. Le code de calcul WIEN2k :

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le code WIEN2k [19,20]. La première version a été publiée en 1990 par Blaha, Schwarz et leurs collaborateurs [21], elle s'appelait WIEN. Au cours des années suivantes, le code WIEN subi plusieurs développement et versions WIEN93, WIEN95 et WIEN97, jusqu'à la Version WIEN2k qui connaît une amélioration notable. Ce code est basé sur la méthode des ondes planes augmentés linéarisés à potentielle complet (FP-LAPW) + orbitales locales (lo). Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être étudiées et calculées avec succès par ce code comme la structure de bande électronique, la densité d'états électroniques et l'énergie totale d'un cristal périodique. Le code WIEN2k est constitué de différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. Son organigramme est montré sur la [figure III.3](#).

Les principaux programmes nécessaires pour faire le calcul auto-cohérent sont :

NN : C'est un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : Un programme qui génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande, comme des états du cœur avec ou sans orbitales locales.

SYMMETRY : Il génère les opérations de symétrie du groupe spatial, détermine le groupe ponctuel des sites atomiques individuels, génère l'expansion LM pour les harmoniques du réseau et détermine les matrices de rotation locale.

KGEN : Il génère une maille k dans la zone de Brillouin.

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART. Alors un cycle auto-cohérent (self consistent) est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit vérifié. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :

LAPW0 : Génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : Calcul les bandes de valence, les valeurs propres et les vecteurs propres.

LAPW2 : Calcul les densités de valence pour les vecteurs propres.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

MIXER : Mélange la densité d'entrée et de sortie.

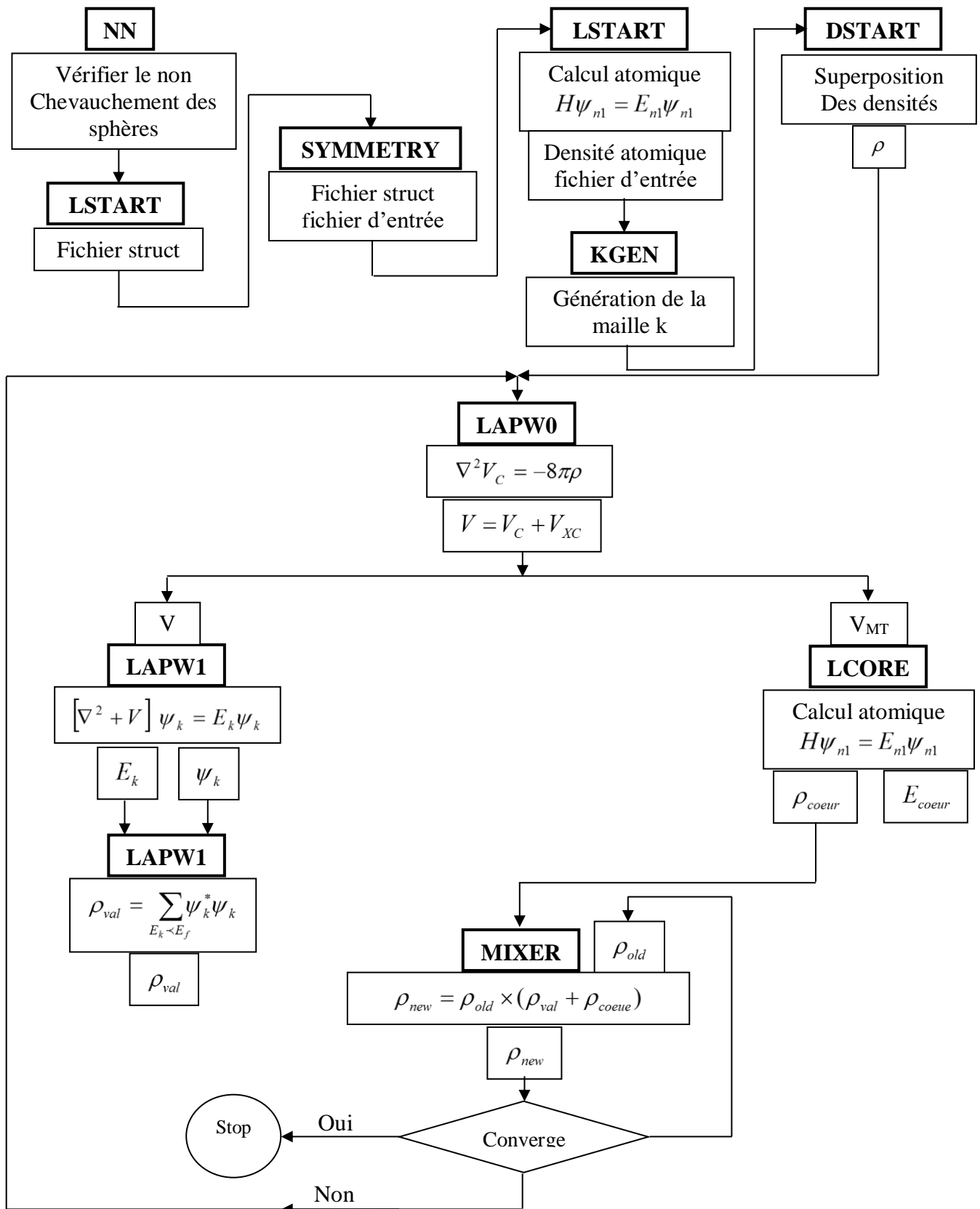
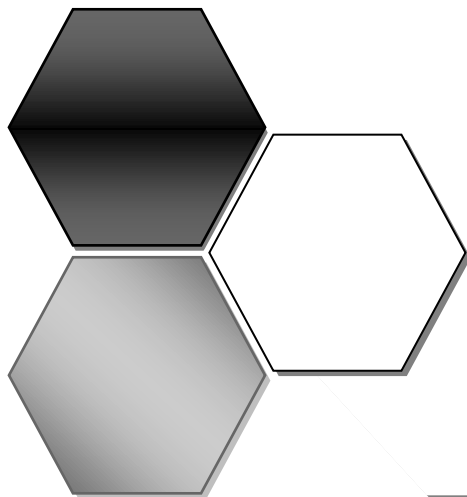


Figure III.2 : Structure du code WIEN2k.

Références bibliographiques

- [1] J.C. Slater, Phys. Rev 51, 846 (1937).
- [2] A. Lembarki, "Développement de fonctionnelles corrigées du gradient en théorie de la fonctionnelle de la densité", Université Claude Bernard Lyon-1, Thèse de doctorat, (1994).
- [3] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [4] D.D. Koelling and G.O. Abrman, J.Phys. F 5, 2041 (1975).
- [5] D.J. Singh, Planes waves, pseudopotentials and the LAPW method (1994).
- [6] N. Troullier and J. L. Martins, Pseudopotential plane-wave calculations for ZnS, Phys. Rev. B 43, 1993 (1991).
- [7] G. Kresse, J. Hafner and R. J. Needs, Optimized norm-conserving pseudopotentials J. Phys. Condens. Matter 4, 7451 (1992).
- [8] R. Khemici, "Etude ab-initio des propriétés physiques des matériaux pour la photonique", Université Badji Mokhtar Annaba, Thèse doctorat, (2019).
- [9] F. EL HAJ Hassan, "contribution a l'étude des propriétés électroniques et structurales des composés à base de bore et de cuivre", Université De Metz, Thèse doctorat, (2000).
- [10] D.J. Singh, Phys. Rev. B 44, 7451 (1991).
- [11] S. Goedecker and K. Maschke, Phys. Rev. B 42, 8858 (1990).
- [12] D.J. Singh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43, 1441 (1991).
- [13] P. Blaha, D.J. Singh, P.I. Sorantin and K. Schwarz, Phys. Rev. B 46, 1321 (1992).
- [14] D.J. Singh, K. Schwarz and P. Blaha, Phys. Rev. B 46, 5849 (1992).
- [15] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991)
- [16] E. Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, Solid State Commun. 114, 15 (2000).
- [17] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, Phys. Rev. B. 64, (2001) 195134.
- [18] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Comput. Phys. Commun. 147 71 (2002).

- [19] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran and L. D. Marks, *WIEN2k*, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2018. ISBN 3-9501031-1-2
- [20] [WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids](#). P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G. K. H. Madsen and L. D. Marks, *J. Chem. Phys.* 152, 074101 (2020)
- [21] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin et SB Trickey, "Programmes d'ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel pour les systèmes cristallins" Vol 59, N 2 , 399-415, (1990).



Chapitre IV :

Résultats et

Discussions

IV- Introduction :

Les skuttérudites possèdent d'excellentes propriétés et sont considérées parmi des matériaux les plus prometteurs dans le domaine de la recherche, mais pour les skuttérudites remplies à base de Cobalt ACo_4Sb_{12} (A : Fe, Sn, Ca et Ba), il y a moins de travaux de recherche sur ce type de skuttérudites. Nous avons constaté aussi qu'il y'a peu de résultats expérimentaux et théoriques sur ces matériaux, ce qui nous a incité à mener des recherches sur eux, afin de comprendre leurs propriétés.

Ce chapitre, présente les résultats du calcul concernant les propriétés structurales, élastiques, électroniques, optiques et thermodynamiques pour les composés $FeCo_4Sb_{12}$, $SnCo_4Sb_{12}$, $CaCo_4Sb_{12}$ et $BaCo_4Sb_{12}$. Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode FP-(L)APW+lo [1,2] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) [3,4] implémentée dans le code WIEN2k [5,6]. Concernant le potentiel d'échange-corrélation, il est traité par l'approximation du gradient généralisé (GGA) [7,8,9]. Le choix de cette fonctionnelle était basé principalement sur ses performances, particulièrement pour la prédiction des propriétés structurales et mécaniques des matériaux solides.

IV- 1.Détails de calcul et paramètres d'entrée :

En principe, la méthode FP-LAPW nécessite plusieurs paramètres d'entrée spécifiques qui nous permettent d'exécuter le code WIEN2k efficacement sur un ordinateur ainsi que sur un cluster de calcul haute performance. Le choix des paramètres d'entrée est donc essentiel non seulement pour obtenir des résultats très précis mais également pour réduire considérablement le temps de calcul.

Pour cette méthode, après un test de convergence pour tous les paramètres d'entrée, le début de nos calculs doit commencer par le choix des rayons muffin-tin R_{MT} pour différents atomes qui constituent chaque composé. Pour les ondes partielles à l'intérieur des sphères

muffin-tin, le nombre quantique orbital l de développement est limité par la valeur maximale de $l_{\max}=10$. $G_{\max}=12$ représente le module maximale pour le vecteur d'onde G pour l'expansion de Fourier de la densité électronique. Un autre paramètre également important dans nos calculs est le paramètre de convergence RK_{\max} qui représente le produit entre le plus petit rayon de sphère muffin-tin R_{MT} et le module du plus grand vecteur K du réseau réciproque K_{\max} . Nous avons choisi une valeur de $RK_{\max} = 8.5$ pour tous les composés skuttérudites étudiées afin d'assurer un nombre consistant des ondes planes. Pour un maillage adapté de la première zone de Brillouin [10], les valeurs choisies sont presque pareilles après un test de convergence, dans le but d'assurer une précision élevée des résultats avec un temps de calcul raisonnable. Nous avons, dans ces conditions, adopté 1500 k-points. Notons que les calculs ont été adoptés après une convergence de l'énergie avec une limite de 10^{-5} Ry.

Le **tableau IV.1** résume les valeurs des paramètres d'entrée « R_{MT} , K-Points et $R.K_{MAX}$ » pour calculer les différentes propriétés physiques.

Tableau IV.1 : Les valeurs des paramètres d'entrée « R_{MT} , K-Points et $R.K_{MAX}$ »

ACo ₄ Sb ₁₂												
FeCo ₄ Sb ₁₂			SnCo ₄ Sb ₁₂			CaCo ₄ Sb ₁₂			BaCo ₄ Sb ₁₂			
Fe	Co ₄	Sb ₁₂	Sn	Co ₄	Sb ₁₂	Ca	Co ₄	Sb ₁₂	Ba	Co ₄	Sb ₁₂	
R_{MT}	2.2	2.25	2.25	2.3	2.0	2.2	2.2	2.21	2.2	2.3	2.0	2.2
K-Points	1500											
R.K_{MAX}	8.5											

IV- 2. Propriétés structurales :

Dans ce contexte, l'étape la plus importante de notre étude est de calculer les propriétés structurales (paramètre de maille a_0 , module de compressibilité B_0 , sa dérivée par rapport à la pression B' et l'énergie totale de la maille élémentaire E_0) à l'équilibre statique par la méthode FP-LAPW pour les composés FeCo₄Sb₁₂, SnCo₄Sb₁₂, CaCo₄Sb₁₂ et BaCo₄Sb₁₂. La

connaissance de ces informations présente un intérêt fondamental pour la compréhension de nombreux phénomènes physiques et permet d'accéder par la suite à d'autres propriétés physiques (électroniques, optiques, ...)

Nous rappelons que les skuttérudites remplies sont des matériaux de structure cubique de groupe d'espace #204 (Im-3). A cet effet, la détermination de ces grandeurs structurales est basée, premièrement, sur la détermination des paramètres internes « u et v » par une relaxation de la cellule élémentaire en utilisant le module mixer [11], ils représentent la position de l'atome du pnictogène Sb selon les directions y et z respectivement. L'énergie d'échange et de corrélation est traitée par la fonctionnelle GGA.

Les courbes de variation de l'énergie totale de la maille élémentaire en fonction de son volume $E(V)$, pour les différents composés étudiés, sont ajustées par l'équation d'état de Murnaghan [12] donnée par l'expression suivante :

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

Avec $E(V)$ représentant l'énergie de l'état fondamental, E_0 et V_0 sont l'énergie et le volume de la maille élémentaire à l'équilibre, B_0 et B' sont le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression. L'expression du module de compressibilité (ou module de rigidité) B est défini par :

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

Les figures (IV.1, 2, 3 et 4) montrent les différentes variations des énergies des cellules élémentaires des skuttérudites remplies étudiées en fonction de leurs volumes $E=F(V)$. Les courbes sont ajustées à l'aide de l'équation d'état de Murnaghan (IV.1). Les résultats obtenus pour les propriétés structurales (a_0 , B_0 , B' et E_0) sont donnés dans le tableau IV.2 et sont

comparés avec des mesures expérimentales et théoriques. Nous remarquons que les résultats obtenus pour le paramètre de maille a_0 sont très proches des résultats expérimentaux. On note l'absence totale des résultats de comparaison expérimentaux et théoriques concernant le module de compressibilité B_0 , sa dérivé B' et l'énergie totale de la maille élémentaire E_0 . Nous rappelons que l'ensemble des calculs effectués pour les matériaux ACo_4Sb_{12} ($A = Sn, Ca$ et Ba) convergent vers un état fondamental non magnétique, caractérisé par des moments magnétiques totaux et partiels nuls, ce qui indique que ces composés sont non magnétiques. En revanche, les résultats obtenus pour le composé $FeCo_4Sb_{12}$ montrent qu'il présente un état ferromagnétique. À notre connaissance, ces résultats sont rapportés pour la première fois dans ce travail, et aucune donnée disponible dans la littérature ne confirme ou n'infirme ces comportements magnétiques. Ces états magnétiques ont été adoptés pour l'ensemble des résultats présentés dans la suite de ce travail.

Tableau IV.2 : Le paramètres des mailles a_0 (Å), le paramètre interne « u et v », le module de compressibilité B_0 (GPa), sa dérivée B' et l'énergie totale de la maille élémentaire E_0 (eV) des composés skuttérudites ACo_4Sb_{12} ($A = Fe, Sn, Ca$ et Ba)

Composé	Référence	a_0	B_0	B'	E_0	u	v
FeCo₄Sb₁₂	Notre travail						
	GGA-PBE	9.13	87.016	4.513	-169300.83182	0.3297	0.1581
	GGA-PBEsol	9.00	98.940	4.769	-169221.38411	0.3297	0.1582
	Autres calculs
Expérimentale	9.021 ^a	
SnCo₄Sb₁₂	Notre travail	9.063	96.8310	4.7956	-179031.07757	0.33163	0.15994
	Autres calculs	9.223 ^b
	Expérimentale	9.120 ^c
CaCo₄Sb₁₂	Notre travail	9.074	94.5171	4.8083	-168037.47075	0.33415	0.16124
	Autres calculs	9.049 ^d
	Expérimentale	9.054 ^e
BaCo₄Sb₁₂	Notre travail	9.110	92.1331	4.6270	-182950.82275	0.33841	0.16381
	Autres calculs	9.090 ^f
		9.27 ^g	0.3386	0.1619
	Expérimentale

^aRef[13], ^bRef[14], ^cRef[15], ^dRef[16], ^eRef[17], ^fRef[16], ^gRef[18],

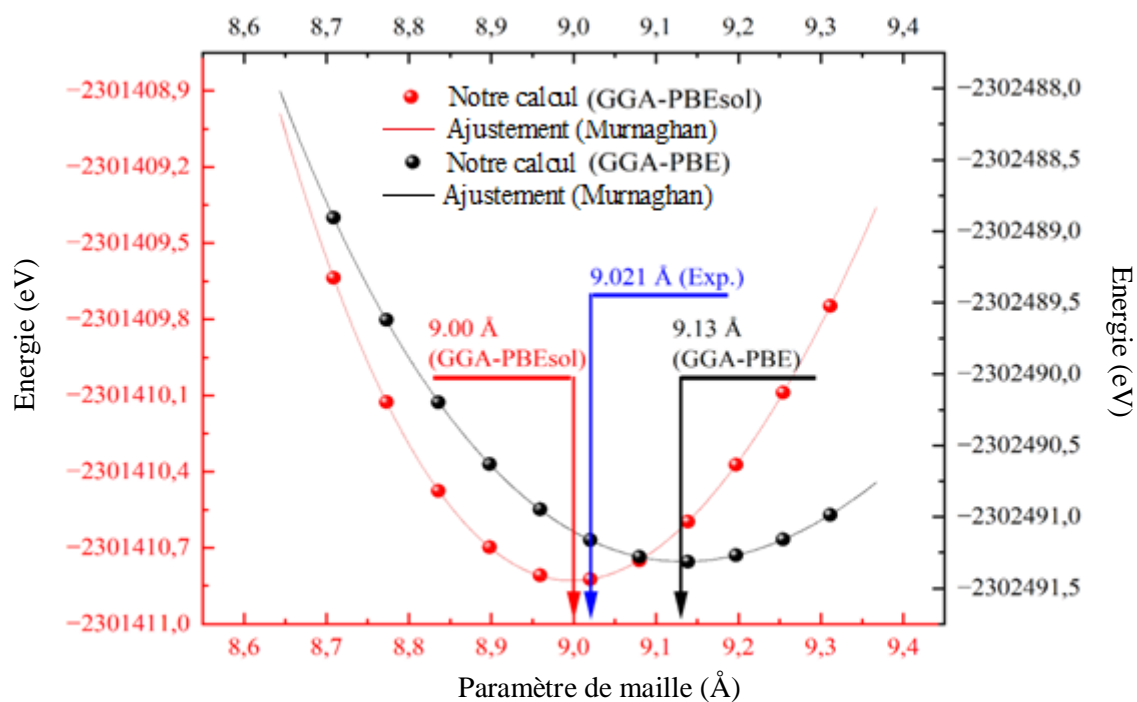


Figure IV.1 : Variation de l'énergie totale en fonction du paramètre de maille du composé $\text{FeCo}_4\text{Sb}_{12}$ obtenue par GGA.

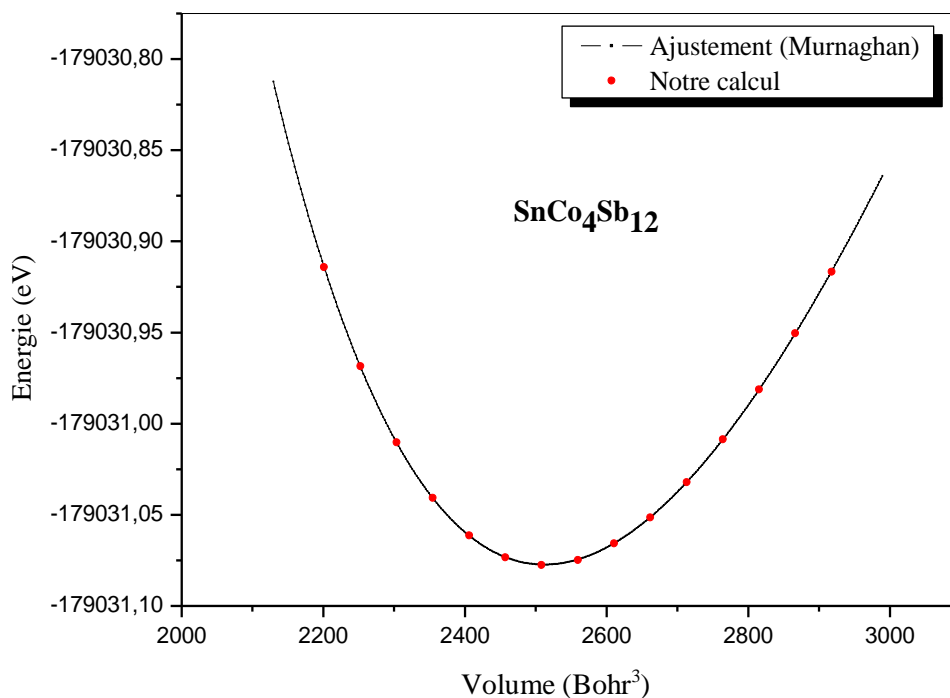


Figure IV.2 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $\text{SnCo}_4\text{Sb}_{12}$ obtenue par GGA.

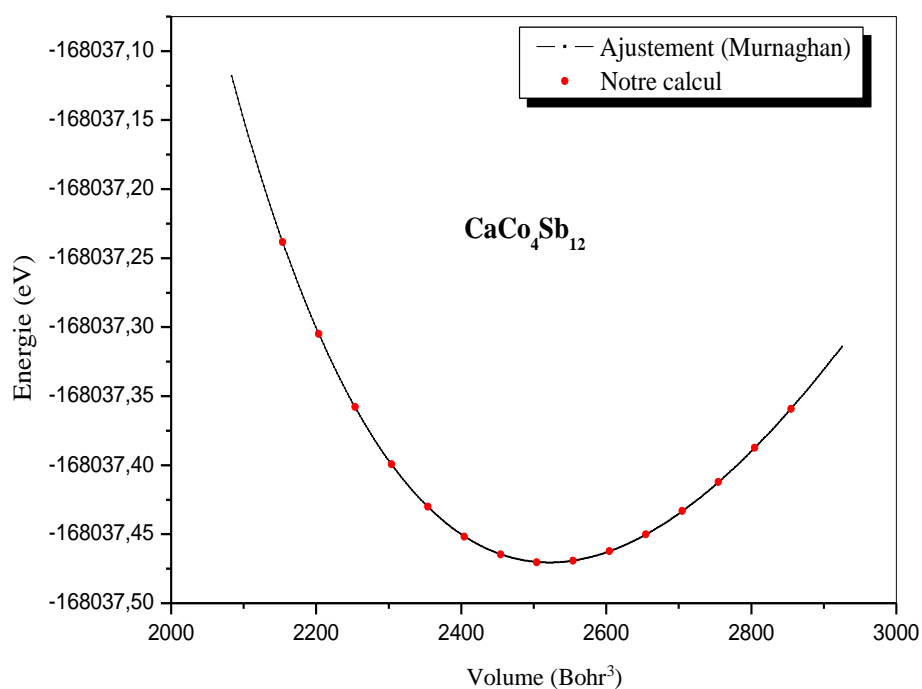


Figure IV.3 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé **CaCo₄Sb₁₂** obtenue par GGA.

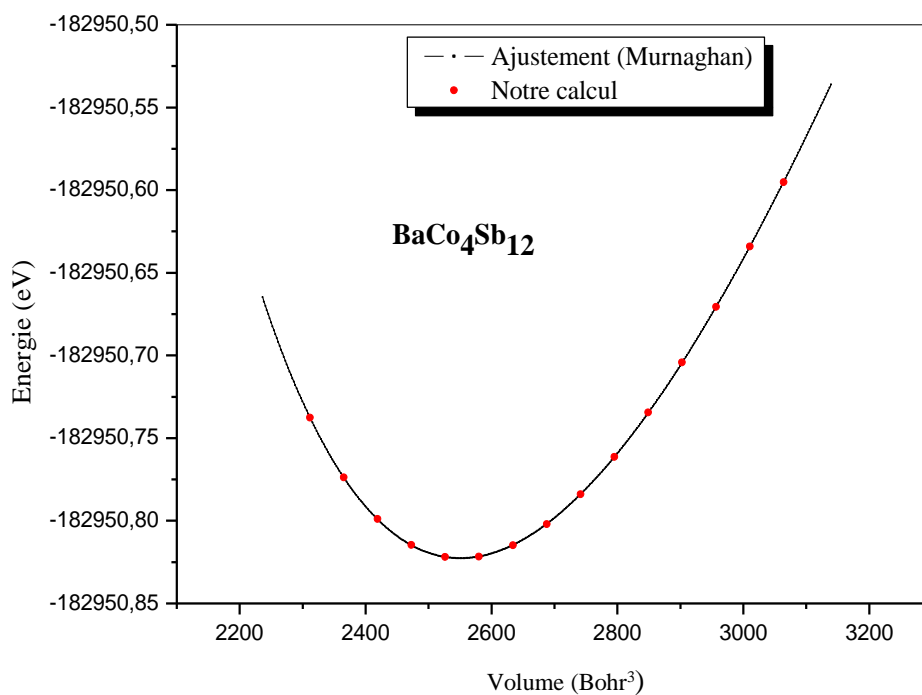


Figure IV.4 : Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé **BaCo₄Sb₁₂** obtenue par GGA.

IV- 3. Propriétés élastiques :

En physique des matériaux, l'élasticité des solides désigne la capacité d'un matériau à reprendre sa forme et ses dimensions initiales après déformation lorsqu'il subit une contrainte ou une force extérieure.

Cette partie du travail vise principalement à étudier le comportement élastique des skuttérudites remplies à base de Cobalt ACo_4Sb_{12} (A : Fe, Sn, Ca et Ba), ce qui nous permet de fournir des informations très importantes sur la stabilité mécanique et l'anisotropie élastique, car ces informations sont basées sur la connaissance des constantes élastiques C_{ij} .

Puisque les skuttérudites étudiées dans ce travail ont une structure cristalline cubique, les constantes élastiques C_{ij} n'ont que trois constantes élastiques indépendantes, C_{11} , C_{12} et C_{44} .

Pour assurer la stabilité mécanique de la structure cubique, M. Born [19,20] a suggéré que les constantes élastiques C_{ij} doivent satisfaire les conditions suivantes [21] :

$$\begin{cases} C_{11} + 2C_{12} > 0 \\ C_{11} - C_{12} > 0 \\ C_{44} > 0 \end{cases} \quad (\text{IV.3})$$

La vérification de la stabilité mécanique des skuttérudites étudiées exige la connaissance des constantes élastiques C_{ij} , qui sont déterminées par le modèle théorique implémenté dans le code IRelast [22,23] qui est compatible avec le code WIEN2k [5,6]. Suivant ce modèle théorique, les constantes élastiques, C_{11} , C_{12} et C_{44} , peuvent être calculées, en appliquant trois déformations « D_i , $i = 1, 2$ et 3 » qui sont représentées par des matrices de déformations (distorsions) suivantes :

La première matrice de distorsion D_1 est donnée par :

$$D_1 = \begin{bmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1 - \delta^2} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.4})$$

Cette matrice de distorsion D_1 change la symétrie cubique du composé étudié et prend une forme orthorhombique, mais le volume de la maille élémentaire reste conservé. Cette déformation nous permet de calculer la constante $C_{11}-C_{12}$ par un ajustement polynomial de la variation de l'énergie totale $E(\delta)$ de la maille élémentaire des skuttérudites remplies ACo_4Sb_{12} en fonction des contraintes appliquées δ selon la relation suivante :

$$E_{D_1}(\delta) = E(0) + V_0[(C_{11} - C_{12})\delta^2 + O(\delta^4)] \quad (\text{IV.5})$$

Avec $E(0)$ représentant l'énergie de la maille sans contrainte, V_0 le volume de la maille élémentaire initiale sans déformation et $O(\delta^4)$ un terme négligeable d'ordre δ^4 .

La deuxième matrice de distorsion D_2 est donnée par :

$$D_2 = \begin{bmatrix} 1+\delta & 0 & 0 \\ 0 & 1+\delta & 0 \\ 0 & 0 & 1+\delta \end{bmatrix} \quad (\text{IV.6})$$

Cette distorsion D_2 conserve la symétrie de la cellule élémentaire et reste cubique mais le volume initial change avec la contrainte appliquée δ . Avec la même procédure utilisée précédemment, la distorsion D_2 permet de calculer la constante $C_{11}+2C_{12}$ en utilisant l'équation suivante :

$$E_{D_2}(\delta) = E(0) + V_0\delta[\tau_1 + \tau_2 + \tau_3] + V_0[(3/2)(C_{11} + 2C_{12})\delta^2 + O(\delta^3)] \quad (\text{IV.7})$$

D'où, τ_i représentant des termes liés à la contrainte δ .

Nous pouvons déterminer les constantes élastiques C_{11} et C_{12} en combinant les deux distorsions D_1 et D_2

La dernière matrice de distorsion D_3 est donnée par :

$$D_3 = \begin{bmatrix} 1 & \delta & 0 \\ \delta & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1-\delta^2} \end{bmatrix} \quad (\text{IV.8})$$

Cette distorsion D_3 conserve le volume mais la symétrie cubique devient monoclinique. Elle permet de calculer la constante C_{44} avec les mêmes principes utilisés précédemment en utilisant la relation suivante :

$$E_{D_3}(\delta) = E(0) + V_0 [(2C_{44})\delta^2 + O(\delta^4)] \quad (\text{IV.9})$$

Les **figures (IV.5, 6, 7 et 8)** représentent les variations $E_{D_i}(\delta)$ de l'énergie totale de la cellule élémentaire des composés skuttérudites remplies étudiés ($\text{FeCo}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{SnCo}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{CaCo}_4\text{Sb}_{12}$ et $\text{BaCo}_4\text{Sb}_{12}$) en fonction des contraintes δ appliquées selon les déformations D_i . Toutes les valeurs obtenues pour les constantes élastiques C_{ij} sont données dans le **tableau IV.3**. A partir de ce tableau, on peut constater que toutes les valeurs des constantes élastiques C_{ij} de toutes les skuttérudites remplies étudiées satisfont les conditions de stabilité mécanique de Born, ce qui confirme qu'elles sont toutes stables mécaniquement à l'état fondamental dans leur structure cubique. En revanche, nous ne disposons d'aucune valeur expérimentale ou théorique concernant les constantes élastiques C_{ij} pour faire une comparaison avec nos calculs existants.

Pour assurer la précision des résultats trouvés de C_{11} , C_{12} et C_{44} , on a comparé les valeurs du module de compressibilité B_0 obtenues précédemment dans la partie structurale **tableau IV.2** avec celles calculées par la relation suivante [24] :

$$B_0 = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{IV.10})$$

On constate que les valeurs du module de compressibilité B_0 calculées par la relation **(IV.10)** et regroupées dans le **tableau IV.3** possèdent presque la même valeur que celle obtenue dans la partie structurale par l'ajustement des variations de l'énergie totale en fonction du volume $E=F(V)$ par l'équation de Murnaghan, ce qui confirme la précision des résultats trouvés.

Pour connaître aussi la ductilité ou fragilité des skuttérudites remplies étudiées, nous calculons le rapport B/G. Ce rapport est limité à une valeur proposé par S.F. Pugh [25], lorsque B/G est supérieur à 1.75, le matériau est ductile si B/G est inférieure à 1.75, le matériau est fragile. Pour les composés $\text{FeCo}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{SnCo}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{CaCo}_4\text{Sb}_{12}$ et $\text{BaCo}_4\text{Sb}_{12}$, le rapport B/G indique qu'ils sont fragiles.

Grace aux valeurs obtenues pour les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , on peut déterminer d'autres grandeurs mécaniques telles que le module de cisaillement G, le module de Young E et le coefficient de poisson ν . Ces grandeurs fournissent des informations précieuses sur le comportement du matériau face à différentes formes de contraintes. Dans ce cas, on utilise les approximations de Reuss et Voigt ainsi-que leurs valeurs moyennes qui sont proposées par Hill, pour déterminer les valeurs de ces grandeurs mécaniques, on utilise les relations suivantes [26-30] :

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

$$G_R = \frac{5C_{44}(C_{11} - C_{12})}{3(C_{11} - C_{12}) + 4C_{44}} \quad (\text{IV.12})$$

$$G_H = \frac{C_V + C_R}{2} \quad (\text{IV.13})$$

$$E = \frac{9BG}{3B + G} \quad (\text{IV.14})$$

$$\nu = \frac{3B - E}{6B} \quad (\text{IV.15})$$

Le **tableau IV.4** représente les différentes valeurs obtenues du module de cisaillement G, du module de Young E et le coefficient de Poisson ν pour chaque composé. On remarque une légère différence entre les valeurs trouvées par les trois approximations (Reuss, Voigt et Hill) pour les composées $\text{FeCo}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{SnCo}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{CaCo}_4\text{Sb}_{12}$ et $\text{BaCo}_4\text{Sb}_{12}$, ce qui signifie que les composés étudiés sont élastiquement anisotropes, cette propriété mécanique peut être

confirmé en calculant le facteur d'anisotropie de Zener A^Z [31] ou bien par l'indice universel d'anisotropie A^U [32], qui sont donnés par les relations suivantes :

$$A^Z = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{IV.16})$$

$$A^U = \frac{5C_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (\text{IV.17})$$

L'anisotropie élastique est une grandeur mécanique importante qui nous renseigne sur l'invariance des comportements élastiques du matériau étudié selon les trois directions de l'espace. Si la valeur est proche de l'unité du facteur d'anisotropie de Zener A^Z ou bien une valeur proche de zéro de l'indice universel d'anisotropie A^U , ceci indique que le matériau est élastiquement isotrope tandis que toute valeur loin de ces limites indique que le matériau est élastiquement anisotrope. Le **tableau IV.4** présente les différentes valeurs obtenues pour le facteur d'anisotropie A^Z ainsi que l'indice universel d'anisotropie A^U , on remarque que les valeurs obtenues pour $\text{FeCo}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{SnCo}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{CaCo}_4\text{Sb}_{12}$ et $\text{BaCo}_4\text{Sb}_{12}$, sont loin de zéro pour A^U et de 1 pour A^Z , ce qui indique qu'ils sont élastiquement anisotropes. Pour cette propriété mécanique, nous notons l'absence des résultats de comparaison.

Afin de mener une étude précise visant à confirmer ces résultats, nous exploitons la surface directionnelle du module de Young, laquelle décrit sa variation en fonction des trois directions de l'espace. À cet effet, deux approches théoriques sont considérées : celle proposée par J. F. Nye [33] pour les surfaces directionnelles des composés $\text{ACo}_4\text{Sb}_{12}$ ($A = \text{Sn}$, Ca et Ba), et le modèle théorique développé par J. Nordmann et *al.* [34,35] pour la surface directionnelle du module de Young du composé $\text{FeCo}_4\text{Sb}_{12}$.

Ces deux modèles reposent sur un même principe fondamental : pour un matériau élastiquement isotrope, le module de Young est indépendant de la direction de l'espace. Ainsi, dans un espace tridimensionnel, cette invariance directionnelle se traduit par une surface sphérique dont le rayon est égal à la valeur du module de Young [36].

Dans le cas d'une structure cubique, l'équation de la surface directionnelle du module de Young peut être exprimée, respectivement selon les deux modèles théoriques, par [33] :

$$\frac{1}{E} = S_{11} - 2(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2}S_{44})(l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_3^2 l_1^2) \quad (\text{IV.18})$$

$$E(d) = [d \otimes d : \mathcal{S} : d \otimes d]^{-1} \quad (\text{IV.19})$$

Où S_{ij} , l_i , d et S représentent respectivement les constantes de souplesse élastique, les cosinus directeurs, le vecteur unitaire directionnelle et la matrice d'élasticité inverse. On note que l'équation (IV.19) est valable pour tout type de structure cristalline, et non uniquement pour la structure cubique.

Les figures (IV.9, 10, 11 et 12) représentent les surfaces directionnelles du module de Young de tous les matériaux étudiés : $\text{FeCo}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{SnCo}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{CaCo}_4\text{Sb}_{12}$ et $\text{BaCo}_4\text{Sb}_{12}$ où l'on remarque que leurs formes sont presque similaires et déformées par rapport à la forme sphérique, ce qui montre que ces matériaux sont élastiquement anisotropes et confirment les résultats précédents.

Nous pouvons également analyser les données de ces surfaces, pour déterminer la valeur maximale E_{\max} (zones rouges) et la valeur minimale E_{\min} (zones bleues) du module de Young, qui sont présentées dans le tableau IV.5, nous observons une large différence entre elles pour tous les composés, ce qui confirme leur anisotropie élastique. Mais pour les valeurs moyennes E_{moy} qui sont obtenues pour les composés $\text{FeCo}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{SnCo}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{CaCo}_4\text{Sb}_{12}$ et $\text{BaCo}_4\text{Sb}_{12}$, en tenant compte de tous les points de chaque surface, sont très proches des valeurs trouvées par les trois approximations (Voigt, Reuss et Hill) voir tableau IV.4 ce qui confirme la précision du modèle théorique adopté pour cette étude.

Tableau IV.3 : Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} (GPa), le module d'élasticité à l'équilibre statique B_0 (GPa) et le rapport B/G calculés pour les composés : $FeCo_4Sb_{12}$, $SnCo_4Sb_{12}$, $CaCo_4Sb_{12}$, $BaCo_4Sb_{12}$.

Matériaux	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	B/G _H
$FeCo_4Sb_{12}$	227.914	35.895	53.775	99.901	1.469
$SnCo_4Sb_{12}$	215.1037	38.2870	49.5514	97.225	1.552
$CaCo_4Sb_{12}$	207.1402	39.0313	50.8455	95.067	1.526
$BaCo_4Sb_{12}$	196.8853	39.8040	55.0500	92.164	1.451

Tableau IV.4 : Les valeurs du module de Young E (GPa), le module de cisaillement G (GPa), le coefficient de Poisson ν par (Reuss, Voigt et Hill), le facteur d'anisotropie de Zener A^Z et l'indice universel d'anisotropie A^U calculés pour les composés:

$FeCo_4Sb_{12}$, $SnCo_4Sb_{12}$, $CaCo_4Sb_{12}$, $BaCo_4Sb_{12}$.

	$FeCo_4Sb_{12}$	$SnCo_4Sb_{12}$	$CaCo_4Sb_{12}$	$BaCo_4Sb_{12}$
G_V	70.669	65.093	64.128	64.446
G_R	65.257	60.121	60.389	62.530
G_H	67.963	62.607	62.258	63.488
E_V	171.554	159.649	157.067	156.792
E_R	160.767	149.539	149.509	152.990
E_H	166.200	154.630	153.307	154.896
ν_V	0.214	0.226	0.224	0.216
ν_R	0.232	0.243	0.237	0.223
ν_H	0.223	0.234	0.231	0.219
A^U	0.415	0.4134	0.3095	0.1532
A^Z	0.560	0.5604	0.6049	0.7009

Tableau IV.5 : Les valeurs du module de Young maximales E_{\max} , minimales E_{\min} et moyennes E_a et celle de $(E_{\min}+E_{\max})/2$ calculées pour les composés : $\text{FeCo}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{SnCo}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{CaCo}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{BaCo}_4\text{Sb}_{12}$.

Matériaux	Reference	E_{\min}	E_{\max}	E_a	$(E_{\min}+E_{\max}) / 2$
$\text{FeCo}_4\text{Sb}_{12}$	Ce travail	136.738	218.341	170.493	177.539
$\text{SnCo}_4\text{Sb}_{12}$	Ce travail	127.08	203.53	154.632	165.305
$\text{CaCo}_4\text{Sb}_{12}$	Ce travail	129.47	194.76	153.310	162.115
$\text{BaCo}_4\text{Sb}_{12}$	Ce travail	137.74	183.50	154.898	160.62

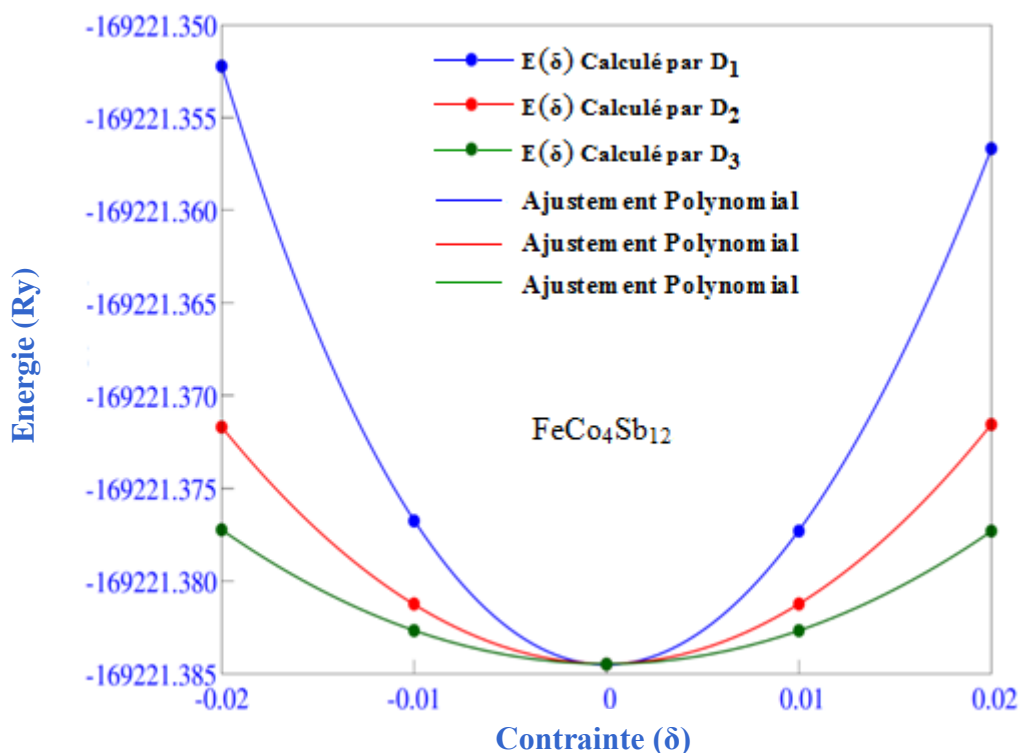


Figure IV.5 : La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « D_i » du composé $\text{FeCo}_4\text{Sb}_{12}$.

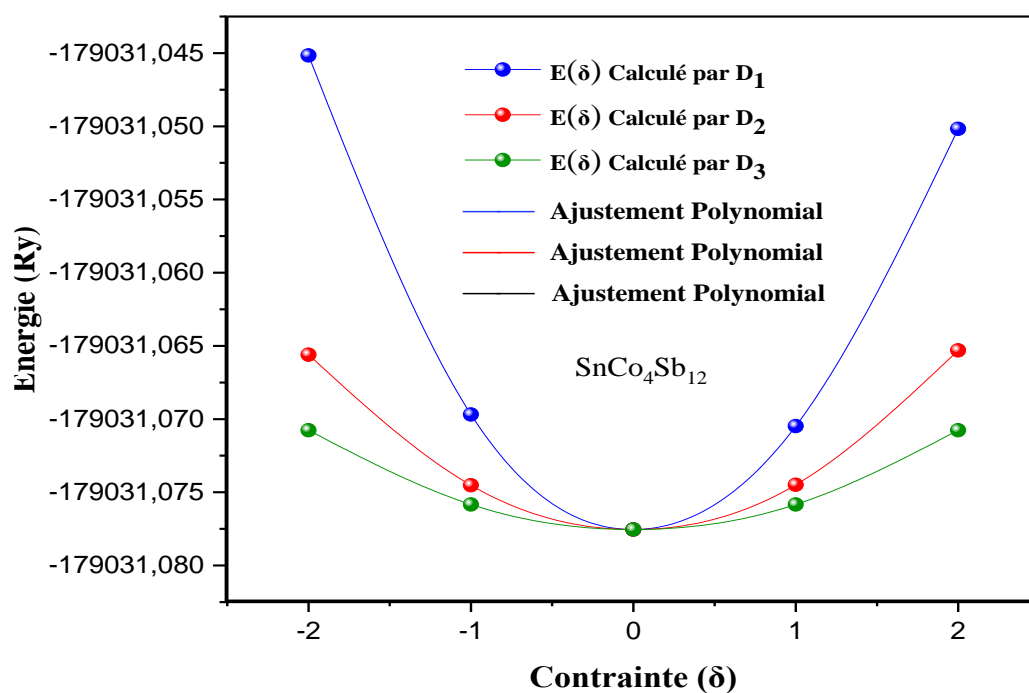


Figure IV.6 : La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « D_i » du composé $\text{SnCo}_4\text{Sb}_{12}$.

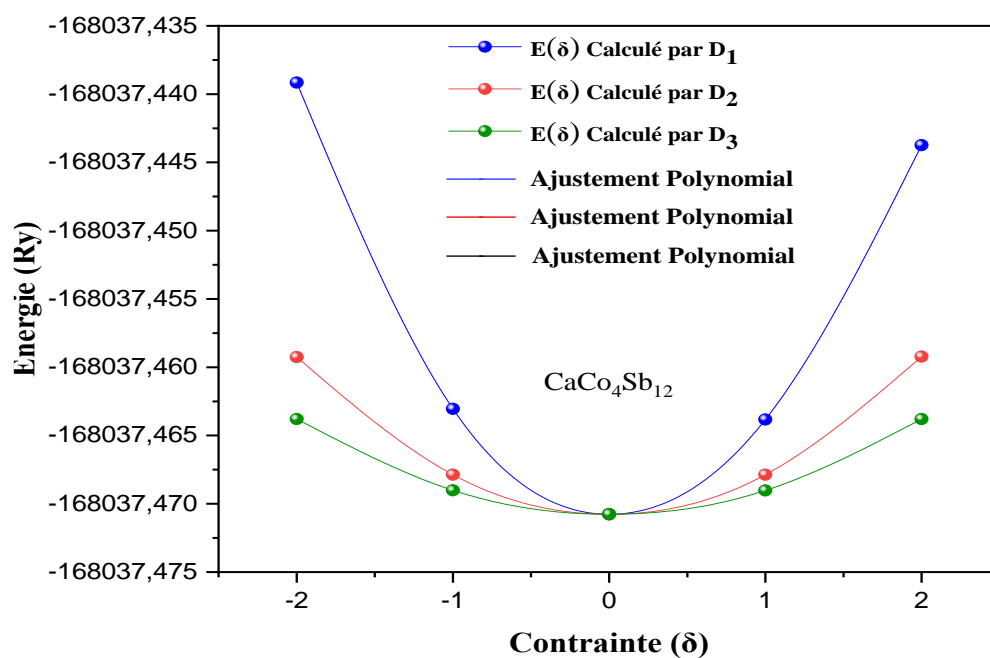


Figure IV.7 : La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « D_i » du composé $\text{CaCo}_4\text{Sb}_{12}$.

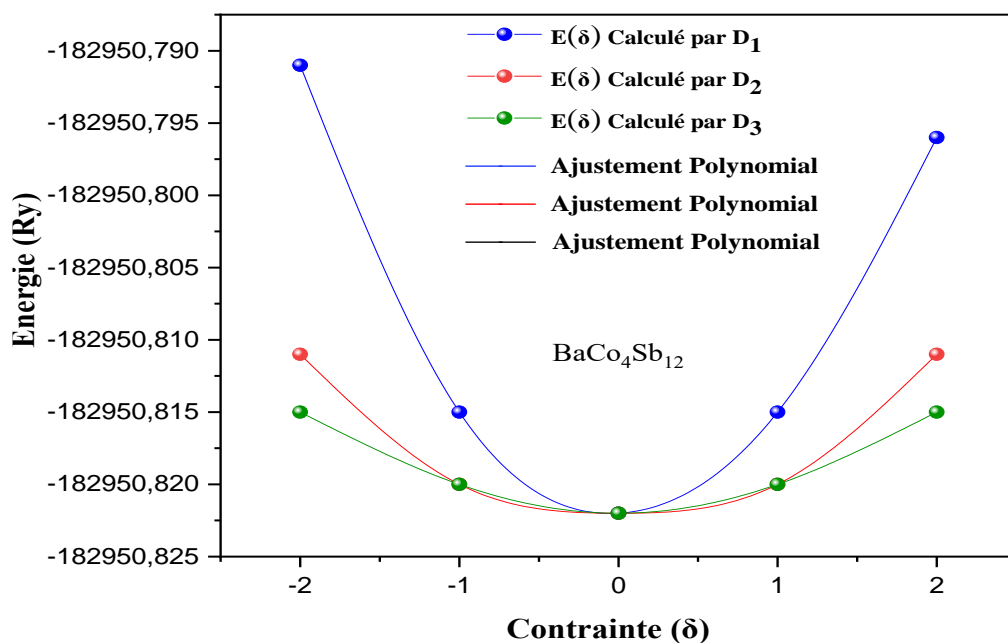


Figure IV.8 : La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « D_i » du composé $BaCo_4Sb_{12}$.

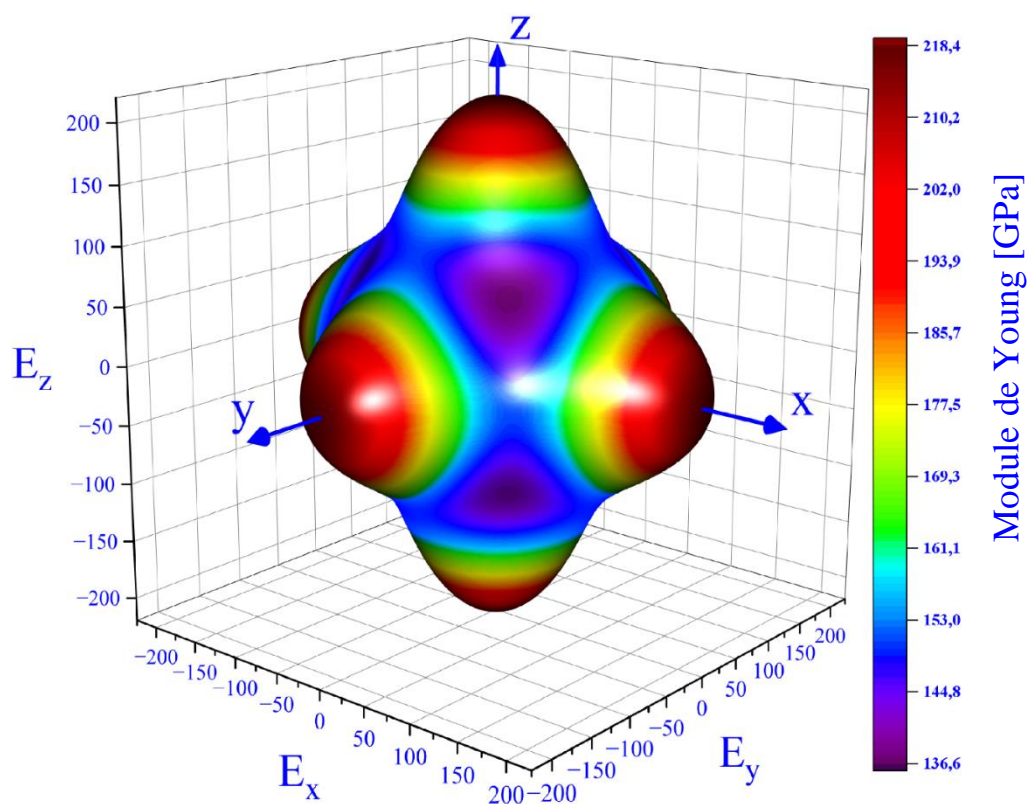


Figure IV.9 : Représentation 3D de la surface directionnelle du module de Young pour le composé $FeCo_4Sb_{12}$.

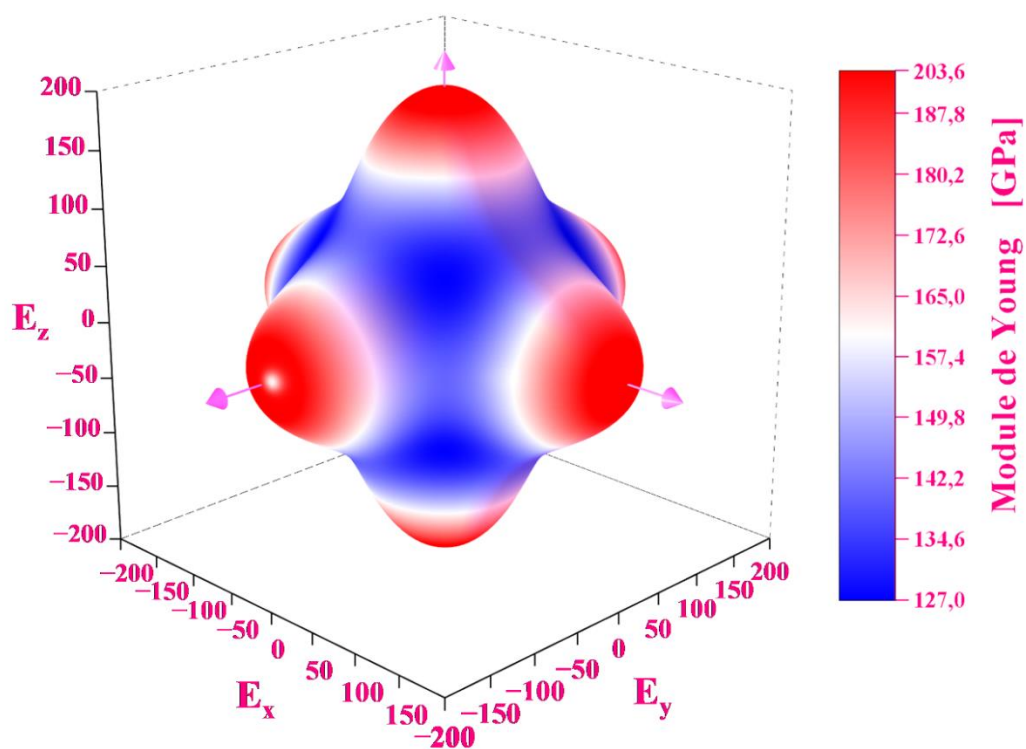


Figure IV.10 : Représentation 3D de la surface directionnelle du module de Young pour le composé $\text{SnCo}_4\text{Sb}_{12}$.

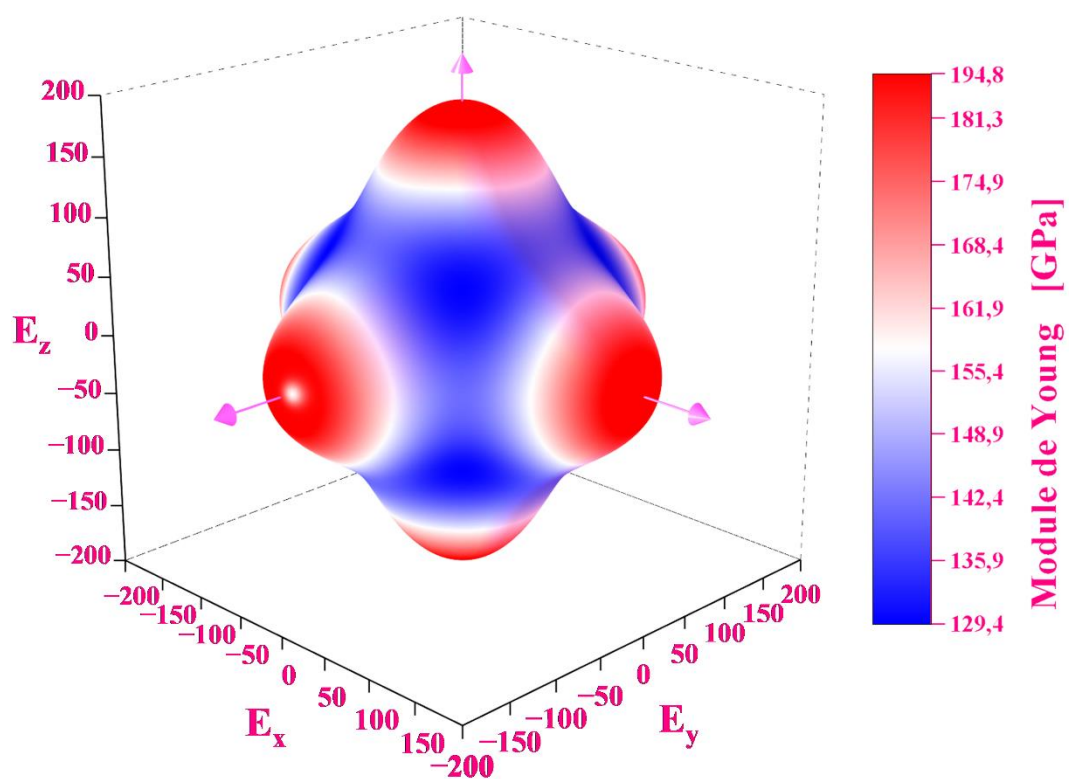


Figure IV.11 : Représentation 3D de la surface directionnelle du module de Young pour le composé $\text{CaCo}_4\text{Sb}_{12}$.

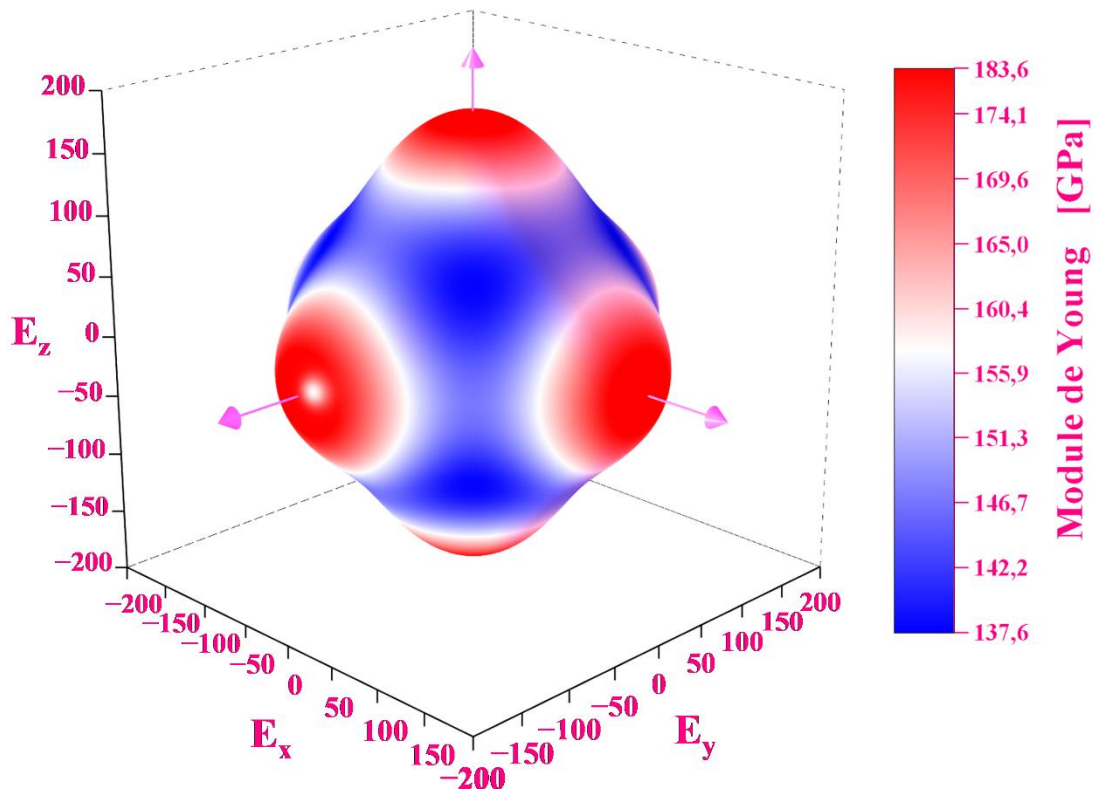


Figure IV.12 : Représentation 3D de la surface directionnelle du module de Young pour le composé $\text{BaCo}_4\text{Sb}_{12}$.

IV- 4. Propriétés électroniques et magnétiques :

Dans cette partie du travail, nous étudions les propriétés électroniques et magnétiques de la skuttérudite en se basant sur l'étude de la structure de bande et la densité d'états, afin de comprendre la nature des matériaux (isolant, métal, semi-conducteur, semi-métal ou bien un demi-métal). Selon nos travaux, nous avons commencé par analyser les valeurs du moment magnétique total et partiel de différents atomes. Toutes les valeurs du moment magnétique total obtenues par GGA des composés $\text{SnCo}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{CaCo}_4\text{Sb}_{12}$ et $\text{BaCo}_4\text{Sb}_{12}$ sont nuls, ceci indique que ces skuttérudites ont un comportement non-magnétique. Malheureusement, il existe un manque de travaux expérimentaux et théoriques détaillés sur les comportements magnétiques et électroniques de ces composés, ce qui constitue un avantage pour élargir les horizons des activités de recherche sur ces matériaux à l'avenir. Le calcul des structures de bandes pour les skuttérudites étudiées a été effectué dans la première zone de Brillouin.

Dans les **figures (IV.15, 16 et 17)**, nous avons tracé la structure de bandes suivant les points à hautes symétries dans la première zone de Brillouin en utilisant l'approximation GGA, pour chaque matériau, on peut voir clairement l'absence d'un chevauchement des bandes mais le niveau de Fermi passe au-dessus du bas de la bande de conduction, ce qui indique que ces matériaux étudiés ont un comportement métallique.

Dans la **figure (IV. 13 et 14)**, nous avons tracé la structure de bandes de $\text{FeCo}_4\text{Sb}_{12}$, obtenues respectivement par GGA, GGA+U et GGA+U+SOC. Ces figures montrent également les bandes obtenues par GGA+U+SOC qui sont similaires à celles obtenues par GGA+U, avec de légères modifications dues au dédoublement des bandes. Cela indique également qu'il existe un faible couplage spin-orbite. La comparaison entre les résultats obtenus par les approches GGA et GGA+U confirme également la présence des corrélations électroniques dans ce matériau, lesquelles doivent impérativement être prises en considération mais le faible décalage entre les bandes montre que cette corrélation est faible.

À partir de cette figure, on observe un chevauchement entre les bandes de valence et de conduction, indiquant l'absence de gap énergétique, ce qui suggère un caractère métallique. Toutefois, l'analyse des courbes de la densité d'états totale révèle que, pour le canal de spin majoritaire (spin-up), la densité d'états au niveau de Fermi est très faible, traduisant un comportement proche du semi-métal. Cette asymétrie entre les canaux de spin indique que le comportement électronique global du matériau est quasi demi-métallique.

Ce comportement explique la faible corrélation électronique observée dans ce matériau, principalement due à son caractère quasi demi-métallique, qui tend à écranter les effets de corrélation. Les valeurs du terme d'Hubbard (obtenues par la méthode DFT contrainte (cDFT) [37,38]) obtenues (**tableau IV.6**) confirment ce constat. Par ailleurs, le **tableau IV.6** montre que le comportement ferromagnétique de ce composé est essentiellement dû au moment

magnétique de l'atome de Fe, tandis que les contributions des atomes de Co et de Sb restent faibles.

IV- 4.1. Densités d'états (DOS) :

Pour mieux comprendre la structure électronique et d'identifier avec précision la contribution des différents états pour les bandes du haut de la bande de valence et celles du bas de la bande de conduction des différents composés étudiés, nous avons tracé les spectres de la structure de bandes électroniques par les diagrammes des densités d'états électroniques, présentés dans les **figures (IV.14, 18, 19 et 20)**.

Pour la corrélation sur site entre les électrons dans les sous-couches Fe-3d et Co-3d, le terme d'interaction coulombienne effectif U_{eff} [39,40] a été ajouté comme correction (GGA + U). Leurs valeurs pour ces deux atomes (Co-3d et Fe-3d) ont été estimées par DFT contrainte (cDFT) [41]. Dans cette méthode, une contrainte est appliquée aux occupations électroniques des orbitales 3d en imposant l'ajout ou la suppression d'électrons, selon l'expression suivante [41] :

$$U_{\text{eff}}^{\text{cDFT}} = \varepsilon_{3d\uparrow} \left(+\frac{1}{2}e \right) - \varepsilon_{3d\downarrow} \left(-\frac{1}{2}e \right) - E_F \left(+\frac{1}{2}e \right) + E_F \left(-\frac{1}{2}e \right) \quad (\text{IV.20})$$

Où $\varepsilon_{3d\uparrow}$ et E_F Ces valeurs sont respectivement les valeurs propres de spin des états (Co||Fe)-3d après ajout ou retrait d'électrons et leurs énergies de Fermi relatives.

La **figure IV.14** présente également les courbes de la densité d'états partielles (PDOS) du composé $\text{FeCo}_4\text{Sb}_{12}$. Ces résultats mettent en évidence une asymétrie marquée entre les courbes de densité d'états Fe-3d pour les deux canaux de spin, indiquant que le fort caractère ferromagnétique de $\text{FeCo}_4\text{Sb}_{12}$ provient principalement du magnétisme de l'atome de Fe. Cette observation est en bon accord avec la valeur élevée du moment magnétique du Fe, reportée dans le **tableau IV.6**. Bien que le cobalt soit un métal de transition, les résultats montrent que son moment magnétique est quasi nul. Ces résultats sont confirmés par les

courbes de densité d'états Co-3d, qui apparaissent presque symétriques pour les deux orientations de spin. De plus, la densité d'états du Co au voisinage du niveau de Fermi est très faible, ce qui, combiné à la symétrie des spins, indique que le faible moment magnétique du cobalt résulte de l'appariement des électrons de la couche 3d.

Par ailleurs, les moments magnétiques calculés à l'aide des approches GGA+U et GGA+U+SOC présentent des valeurs très proches entre elles, mais légèrement différentes de celles obtenues par la méthode GGA. Cette différence est attendue, dans la mesure où ces deux méthodes prennent en compte de manière plus précise les corrélations électroniques locales et, dans le cas de GGA+U+SOC, les effets du couplage spin-orbite, améliorant ainsi la description des propriétés électroniques et magnétiques du système.

Pour les autres composés non magnétiques, on observe que le haut de la bande de valence ainsi que le bas de la bande de conduction sont principalement dominés par les mêmes types d'états électroniques. En particulier, une forte contribution des états Co-d, Sb-p et (Ca/Sn/Ba)-p est mise en évidence, tandis que la contribution des autres états électroniques des différents atomes reste faible.

Tableau IV.6 : Les Valeurs propres de **spin-up** calculées des états **Fe-3d** et **Co-3d** (eV), leurs énergies de Fermi relatives (eV), le paramètre d'interaction coulombienne effective sur site " U_{eff} "(eV), ainsi que les valeurs du moment magnétique total et partiel (μ_B) des différents atomes dans **FeCo₄Sb₁₂**.

FeCo₄Sb₁₂	E_{3d↑}(+0.5e)	E_{3d↑}(-0.5e)	E_F(+0.5e)	E_F(-0.5e)	U_{eff}
Fe	8.08	7.35	8.12	8.17	0.78
Co	6.92	6.39	7.93	7.96	0.57
moment magnétique		Fe	Co	Sb	Total
Notre travail	GGA	3.15	0.1	0.04	4.38
	GGA+U	3.33	0.06	0.01	4.14
	GGA+U+SOC	3.32	0.06	0.01	4.08
Expérimentale		-	-	-	-

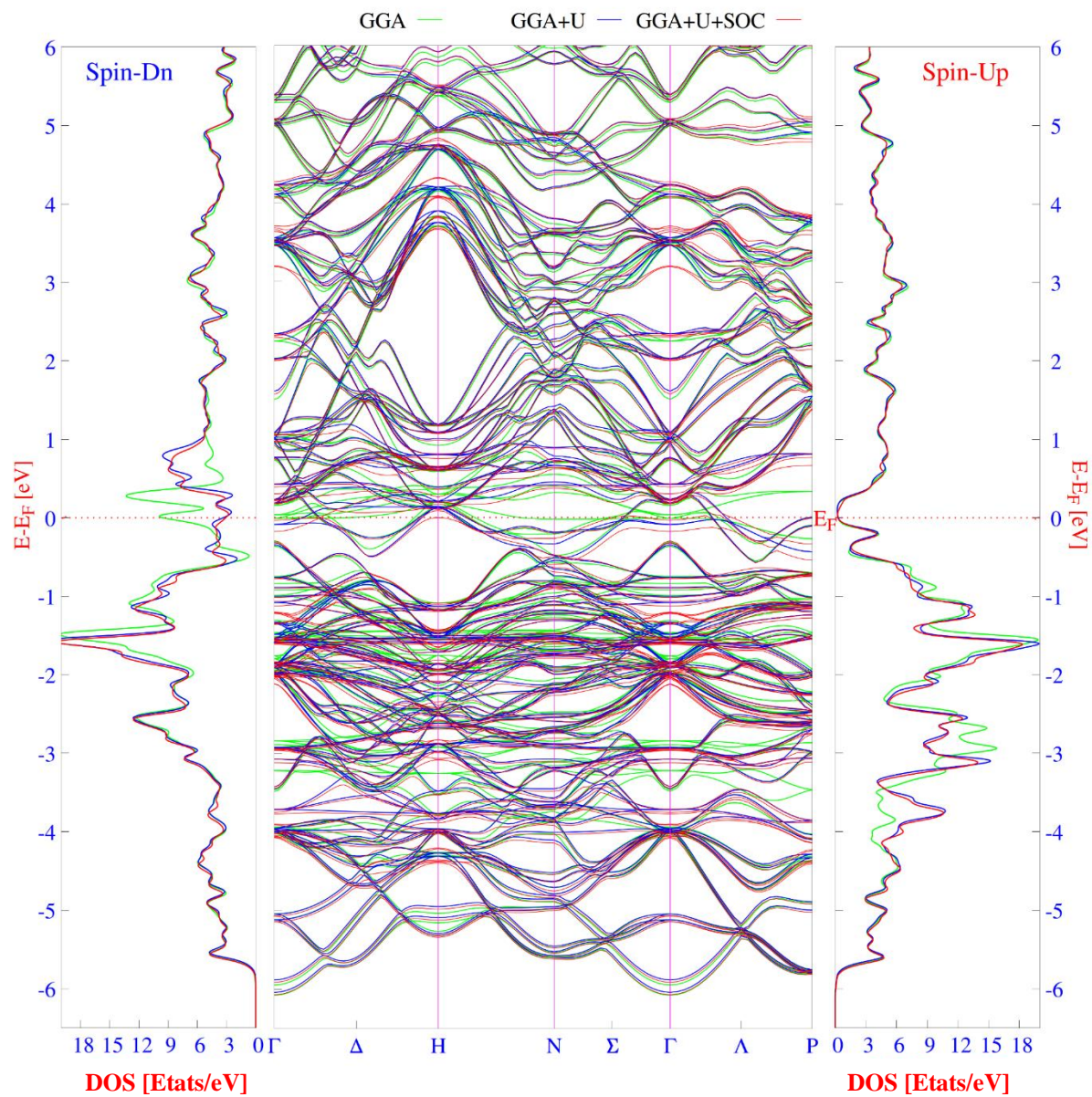


Figure IV.13 : La structure des bandes d'énergie et la densité d'état total (TDOS) du composé skuttérudite $\text{FeCo}_4\text{Sb}_{12}$ obtenue par **GGA**, **GGA+U** et **GGA+U+SOC**.

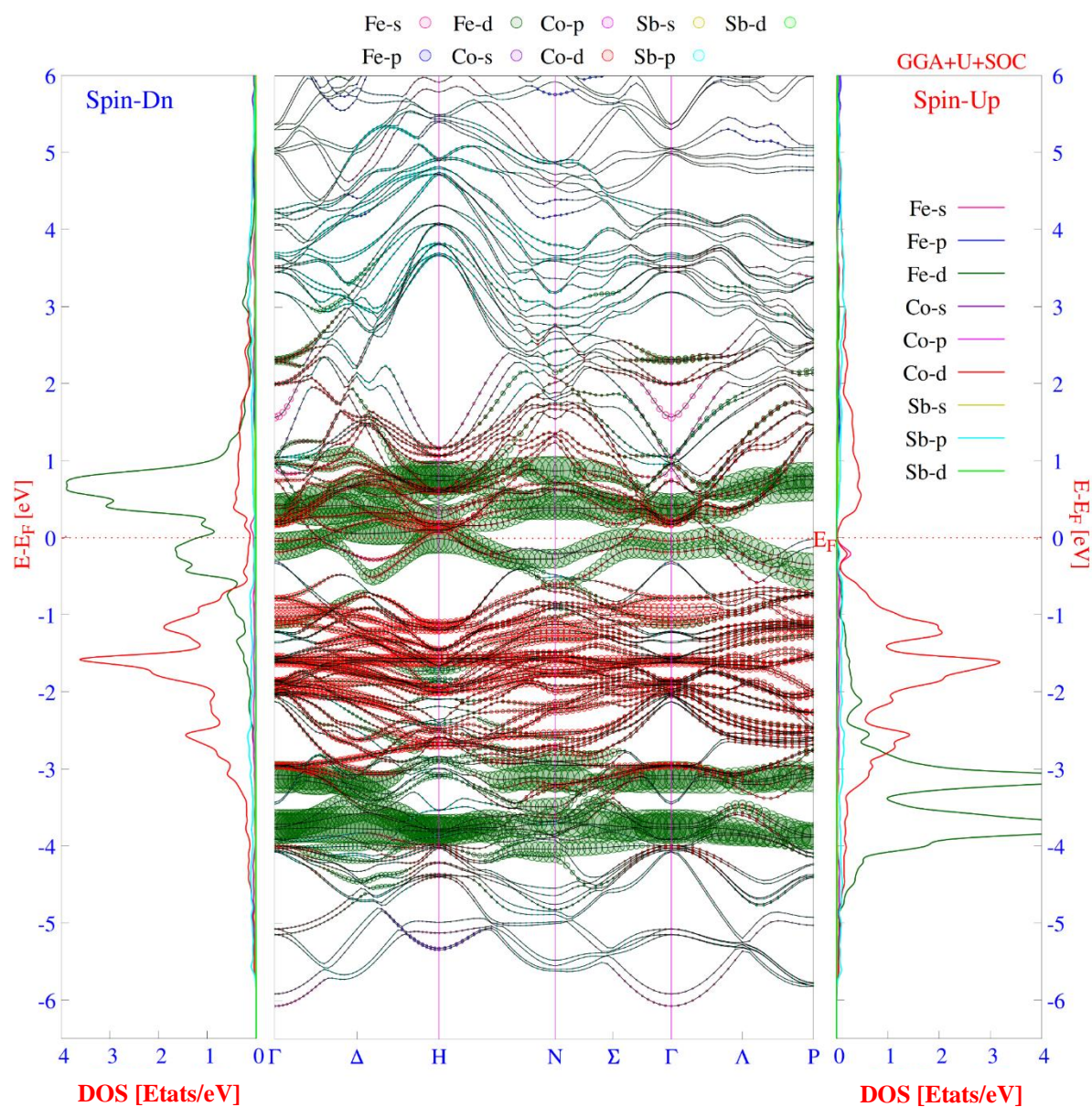


Figure IV.14 : La structure des bandes d'énergie projetée et des courbes de densité d'état partielle (P-DOS) du composé $\text{FeCo}_4\text{Sb}_{12}$ obtenue par GGA+U+SOC.

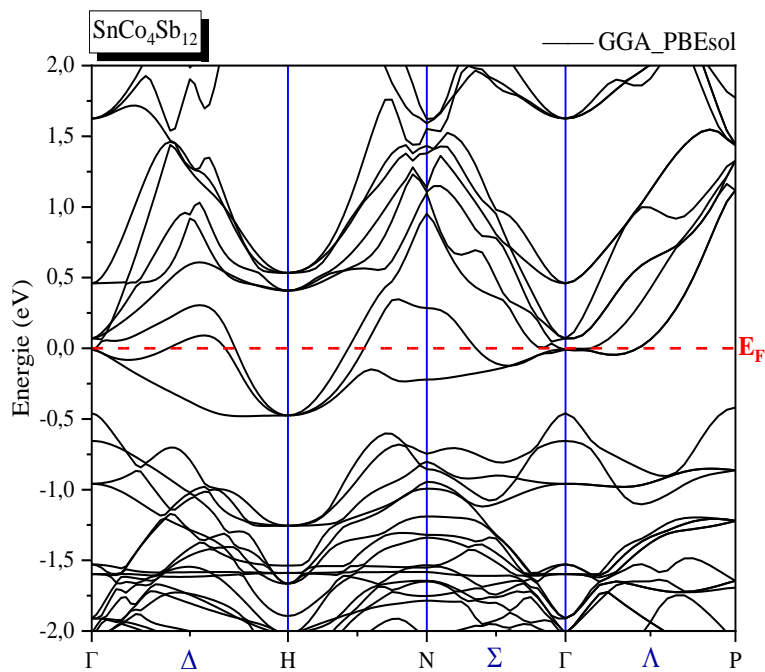


Figure IV.15 : La structure des bandes d'énergie du composé skuttérudite **SnCo₄Sb₁₂** obtenue par **GGA**.

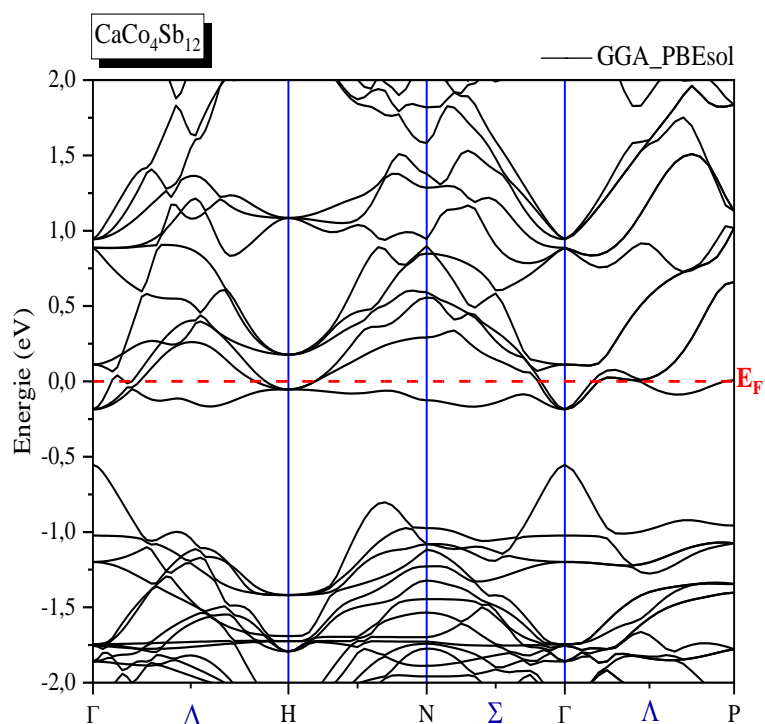


Figure IV.16 : La structure des bandes d'énergie du composé skuttérudite **CaCo₄Sb₁₂** obtenue par **GGA**.

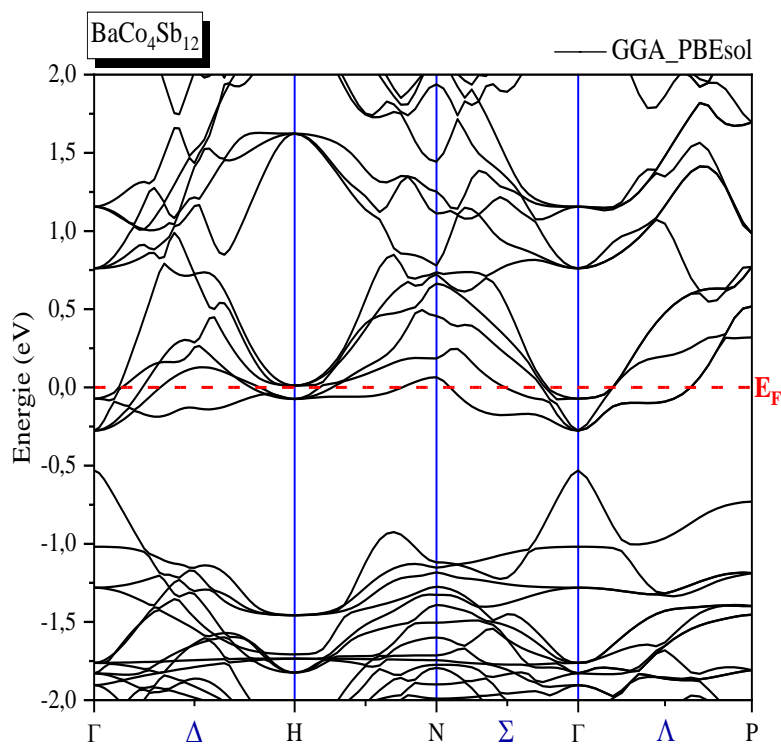


Figure IV.17 : La structure des bandes d'énergie du composé skuttéridite **BaCo₄Sb₁₂** obtenue par GGA.

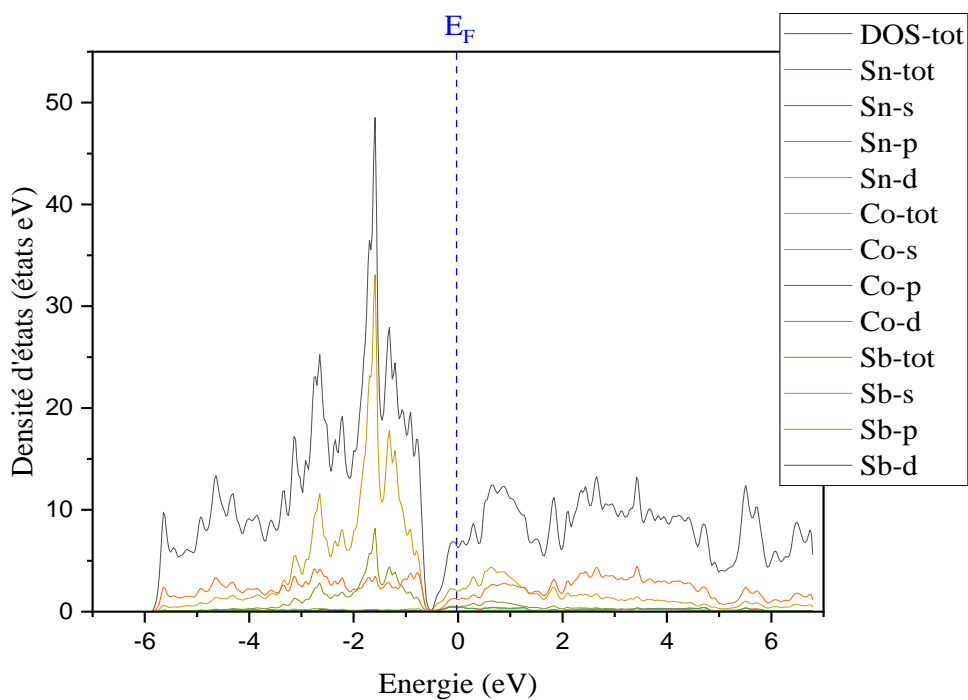


Figure IV.18 : La densité d'état partielle du composé **SnCo₄Sb₁₂**.

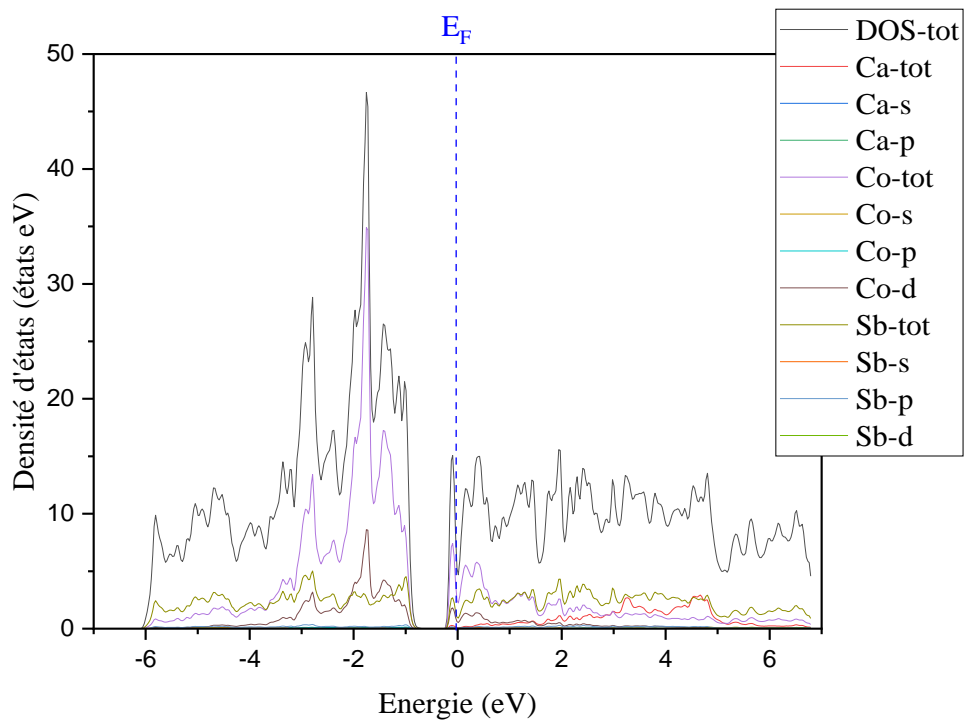


Figure IV.19 : La densité d'état partielle du composé $\text{CaCo}_4\text{Sb}_{12}$.

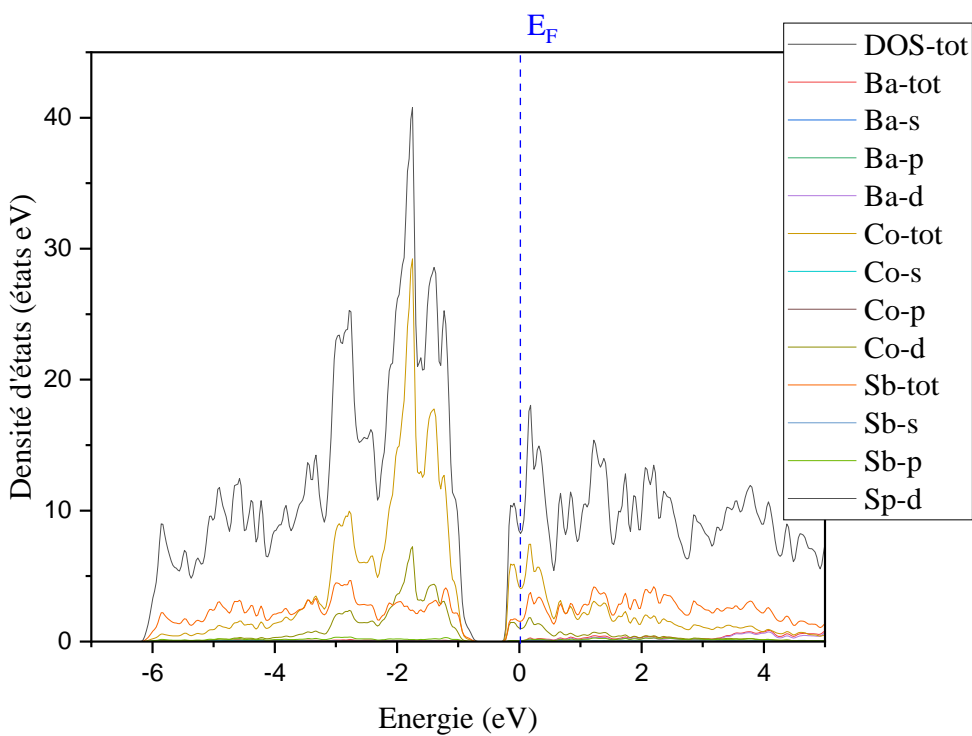


Figure IV.20 : La densité d'état partielle du composé $\text{BaCo}_4\text{Sb}_{12}$.

IV- 5. Propriétés optiques :

En physique du solide, il est très intéressant de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière. Cela nécessite l'étude des propriétés optiques, qui sont étroitement liées aux propriétés électroniques, car elles jouent un rôle important pour plusieurs applications dans le domaine de l'énergie et de l'électronique. Les skutterudites remplies peuvent aussi être considérées comme des alternatives prometteuses pour certains dispositifs optiques et électrooptiques. En effet, l'étude électronique et magnétique que nous avons effectuée sur des différents composés skutterudites choisies, a montré qu'ils ont des comportements métalliques. Par conséquent, les transitions intra-bandes doivent aussi être prises en considération dans cette étude car leurs contributions dans les métaux ne sont pas négligeables. Nous rappelons que ces transitions électroniques sont décrites par la fonction diélectrique donnée par l'expression suivante [42] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{IV.21})$$

Où ε_1 et ε_2 représentent respectivement les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique [43,44].

Les figures (IV.21, 22, 23 et 24) représentent les variations de la fonction diélectrique (partie réelle et partie imaginaire) en fonction de l'énergie pour les différents composés étudiés en utilisant l'approximation GGA. D'après les figures, pour les variations de la partie imaginaire pour les faibles énergies qui sont proches de la valeur statique $\varepsilon_2(0)$, on constate une forte présence des pics de transition pour tous les composés. Ces transitions sont principalement dues aux transitions intra-bandes ce qui confirme le fort comportement métallique de tous les composés étudiés. Pour des énergies relativement plus élevées, les variations de la partie imaginaire diminuent, ce qui explique la décroissance de ces pics, ce qui est dû à la diminution des contributions des transitions intra-bande et l'augmentation des transitions interbandes.

Une fois les constantes diélectriques ε_1 et ε_2 déterminées, de nombreuses propriétés optiques peuvent être déterminées, notamment l'indice de réfraction qui est donné par [45,46] :

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV.22})$$

Les valeurs de l'indice de réfraction statique $n(0)$ obtenues sont regroupées dans le **tableau IV.7**, d'où, on remarque une large différence entre les valeurs qui sont obtenues avec contribution intra-bande en comparaison avec celles obtenues tenant en compte cette contribution, ce qui indique le fort caractère métallique de ces composés.

Tableau IV.7 : Les valeurs obtenues de l'indice de réfraction statique $n(0)$ d'absorption pour les composés **FeCo₄Sb₁₂**, **SnCo₄Sb₁₂**, **CaCo₄Sb₁₂**, **BaCo₄Sb₁₂**.

ACo₄X₁₂	n(0) avec contribution intra-bande	n(0) sans contribution intra-bande
FeCo₄Sb₁₂	11.6445	8.59527
SnCo₄Sb₁₂	38.7693	12.9133
CaCo₄Sb₁₂	22.7145	16.5403
BaCo₄Sb₁₂	28.0133	13.2634

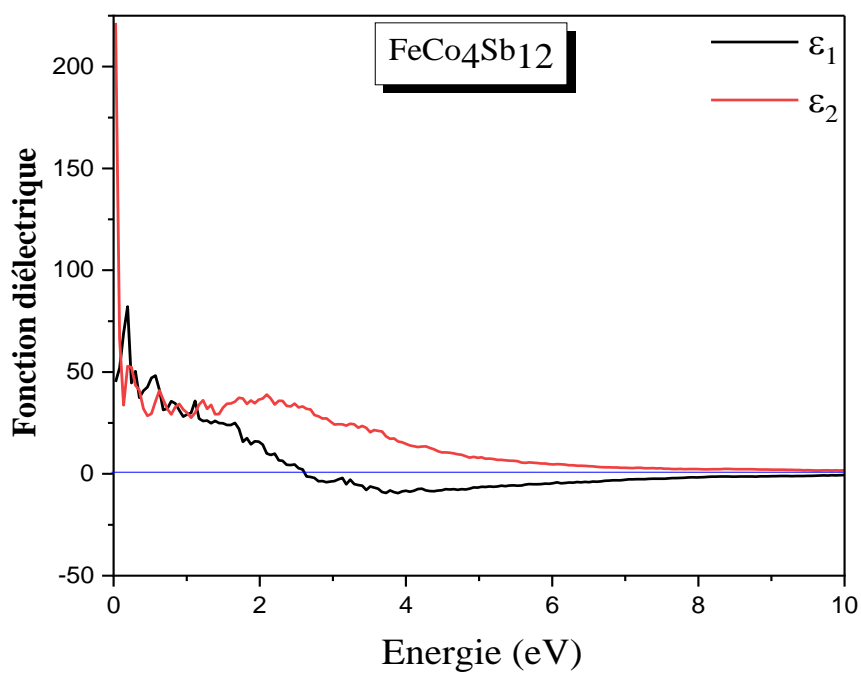


Figure IV.21 : Variations des deux parties de la fonction diélectrique du composé **FeCo₄Sb₁₂**.

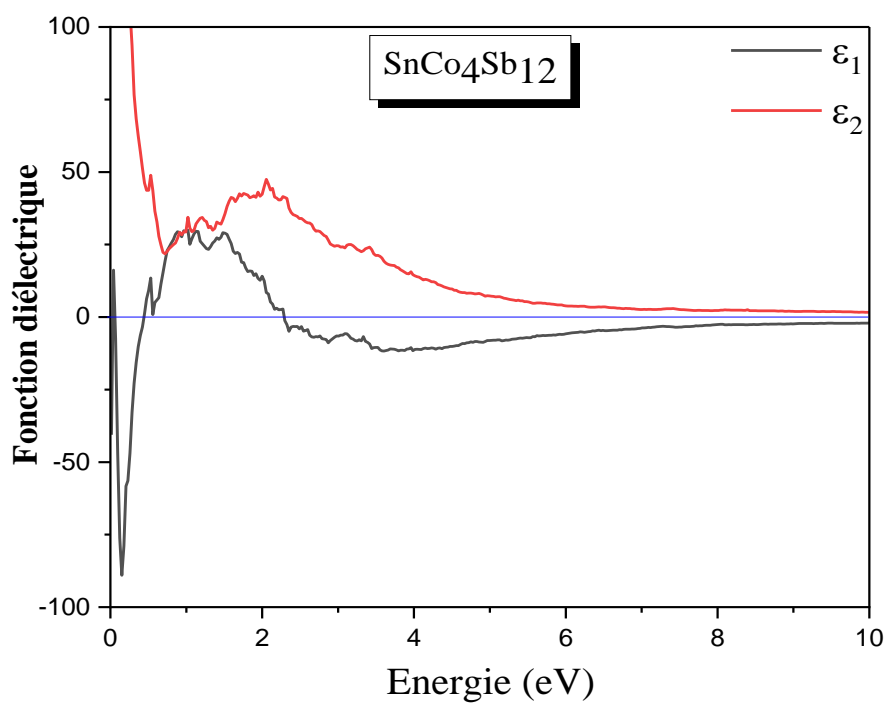


Figure IV.22 : Variations des deux parties de la fonction diélectrique du composé **SnCo₄Sb₁₂**.

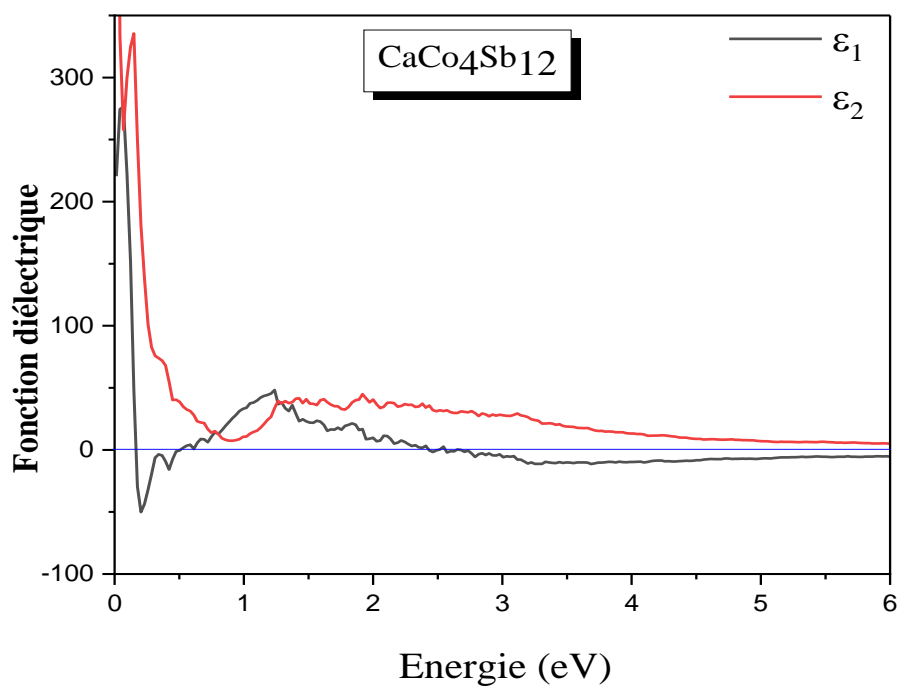


Figure IV.23 : Variations des deux parties de la fonction diélectrique du composé $\text{CaCo}_4\text{Sb}_{12}$.

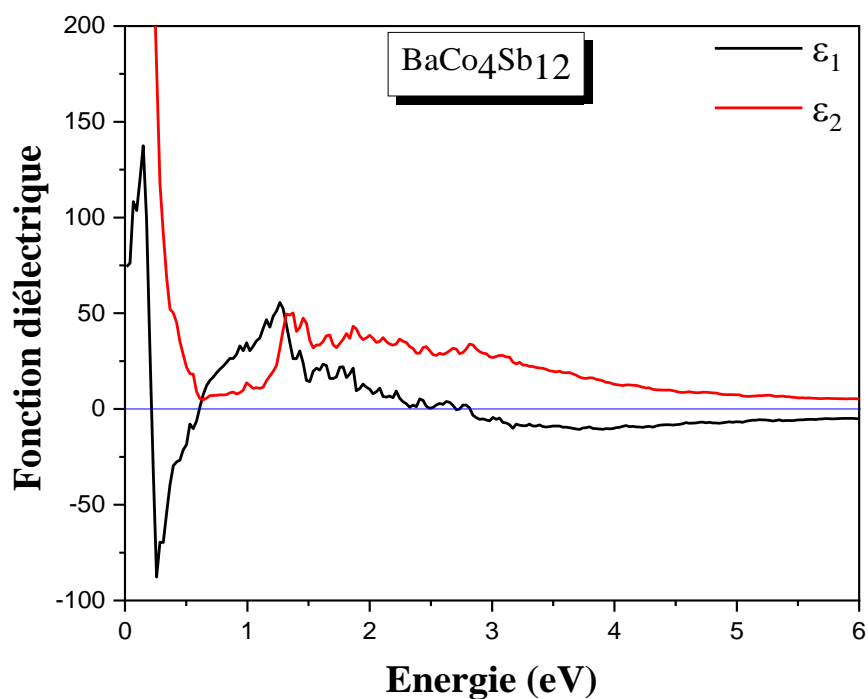


Figure IV.24 : Variations des deux parties de la fonction diélectrique du composé $\text{BaCo}_4\text{Sb}_{12}$.

IV- 6. Propriétés thermodynamiques :

La connaissance des propriétés thermodynamiques des matériaux est essentielle dans la physique du solide ainsi que pour de nombreuses applications industrielles et technologiques modernes. L'objectif de cette dernière partie du travail est de déterminer et de prédire le comportement des matériaux skuttérudites remplie sous l'effet de la pression hydrostatique et de la température sur le volume de la maille élémentaire, le module de compressibilité et la capacité calorifique. Pour effectuer cette étude nous avons adopté le modèle de Debye, qui est quasi harmonique implémenté dans le code Gibbs [47], ce modèle permet d'étudier les vibrations du réseau d'atomes formant le solide. Pour une température et une pression données, un solide est en état d'équilibre qui correspond à l'énergie minimale de l'énergie Gibbs (hors-équilibre) qui est donnée par [48-51] :

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{vib}[\theta(V), T] \quad (\text{IV.23})$$

Avec $E(V)$, P , V et A_{vib} représentant respectivement l'énergie totale de la maille élémentaire, la pression hydrostatique, le volume de la maille élémentaire correspondant et un terme de vibration lié à la densité d'état des phonons, $\theta(V)$ la température de Debye. Le minimum de la fonction de Gibbs non équilibrée peut être déduit directement par l'expression suivante :

$$\left[\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (\text{IV.24})$$

La résolution de l'équation (IV.23) nous permet d'obtenir les propriétés thermodynamiques : la capacité thermique C_V et le module de compressibilité, ses propriétés thermiques qui sont déterminées dans la gamme de température de 0 à 800 K et une gamme de pression de 0 à 10 GPa pour tous les composés étudiés.

Les **figures (IV.25→IV.28)** représentent les variations du module de compressibilité en fonction de la température à différentes pressions, on peut constater que pour tous les matériaux, les variations sont presque constantes de 0 à 100 K et décroissent progressivement et quasi linéairement quand la température augmente au-delà de 100 K. Cette diminution s'explique par l'augmentation des vibrations du réseau lorsque la température augmente et par conséquent, la rigidité des matériaux diminue. D'autre part, on remarque également que pour une température donnée avec l'augmentation de la pression hydrostatique, le module de compressibilité augmente car la pression réduit les distances interatomiques à cause de la diminution de la vibration du réseau.

La relation entre la variation du volume de la maille élémentaire et la température à différentes pressions est illustrée dans les **figures (IV.29→IV.32)**. Selon nos résultats, on peut voir clairement que le volume augmente avec l'augmentation de la température entre 0 et 200 K. Il est modéré, puis, il devient croissant à partir de 200 K à cause de l'énergie acquise par le matériau qui augmente les vibrations du réseau, ce qui augmente certainement les distances interatomiques. D'autre part, pour une température donnée, l'augmentation de la pression hydrostatique diminue le volume de la maille élémentaire et par conséquent les vibrations du réseau diminuent ce qui diminue les distances interatomiques. Ce phénomène peut s'expliquer soit par une baisse de la température, soit par une perte de l'énergie thermique ou bien les deux.

La capacité calorifique C_v est une grandeur qui correspond à la quantité d'énergie, sous forme de chaleur. Cette grandeur thermodynamique permettant de mesurer la chaleur qu'il faut fournir à un corps pour élever sa température de 1 kelvin. Elle est aussi parfois nommée capacité thermique, ou chaleur spécifique.

Les variations des capacités calorifiques en fonction de la température à des pressions hydrostatique allant de 0 à 10 GPa sont représentées sur les **Figures (IV.33→IV.36)**. On peut

remarquer que toutes les variations C_V pour les différentes pressions augmentent avec un comportement linéaire jusqu'à 100 K. Alors qu'à haute température elles deviennent proportionnelles à T^3 . À très hautes températures, toutes les variations convergent vers la limite Dulong-Petit, qui représente la valeur de saturation. Cela signifie que les valeurs de saturation de la capacité calorifique sont très proches de la valeur théorique ($C_V \approx 3Nk_B$). En revanche, on observe aussi un léger écart à cause de faibles effets de la pression sur ses variations.

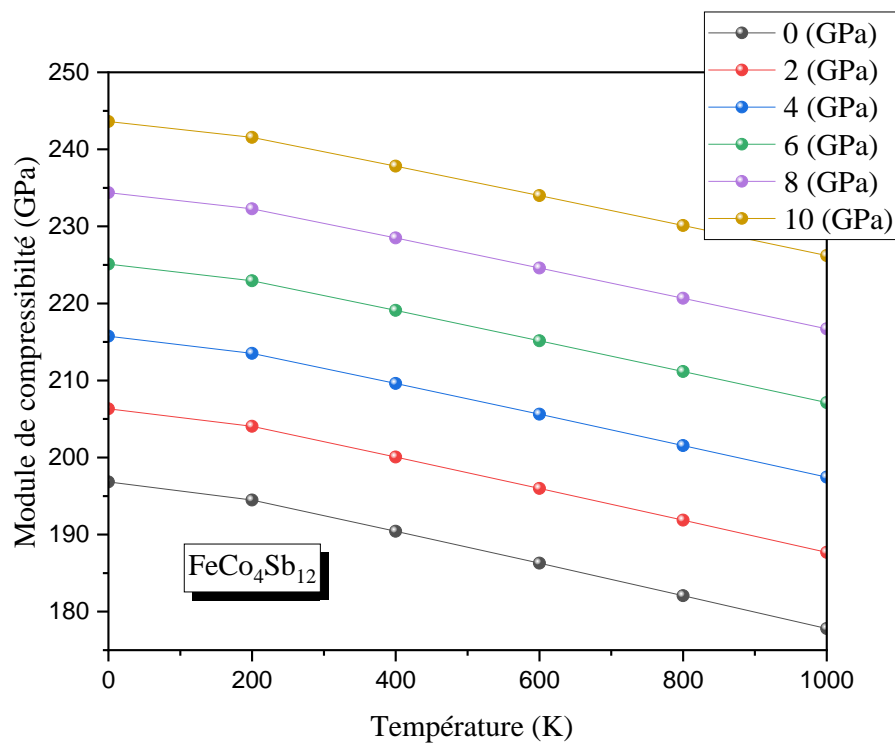


Figure IV.25 : Variation du module de compressibilité en fonction de la température à des pressions différentes du composé $\text{FeCo}_4\text{Sb}_{12}$.

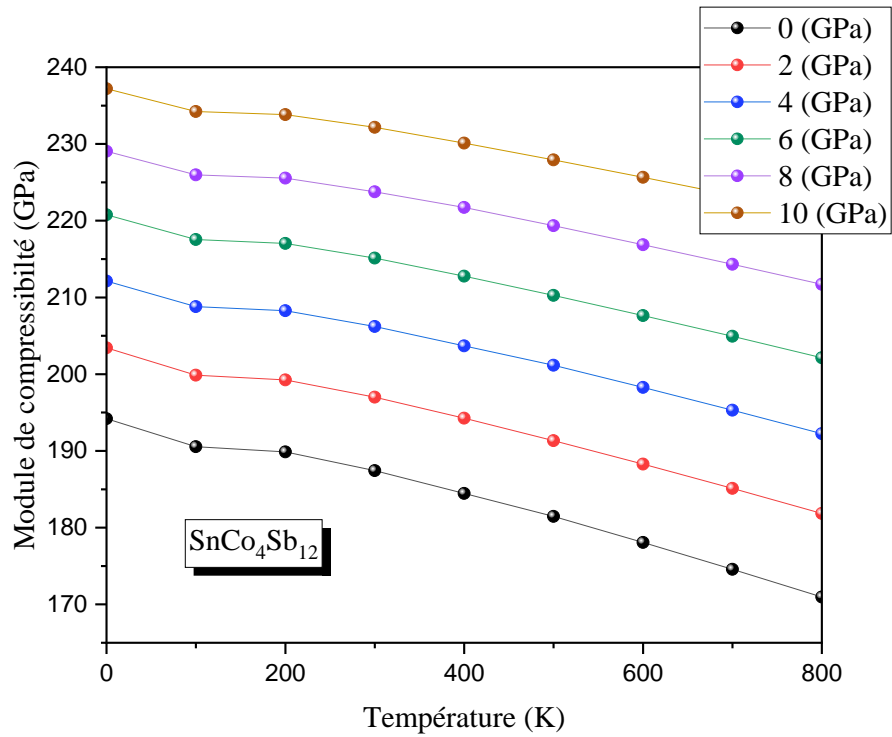


Figure IV.26 : Variation du module de compressibilité en fonction de la température à des pressions différentes du composé $\text{SnCo}_4\text{Sb}_{12}$.

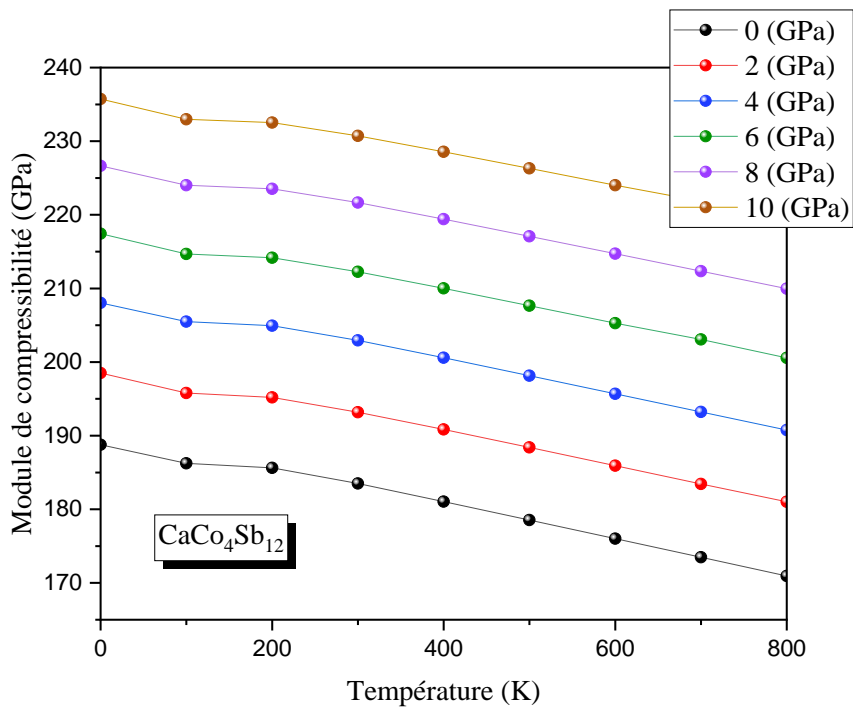


Figure IV.27 : Variation du module de compressibilité en fonction de la température à des pressions différentes du composé $\text{CaCo}_4\text{Sb}_{12}$.

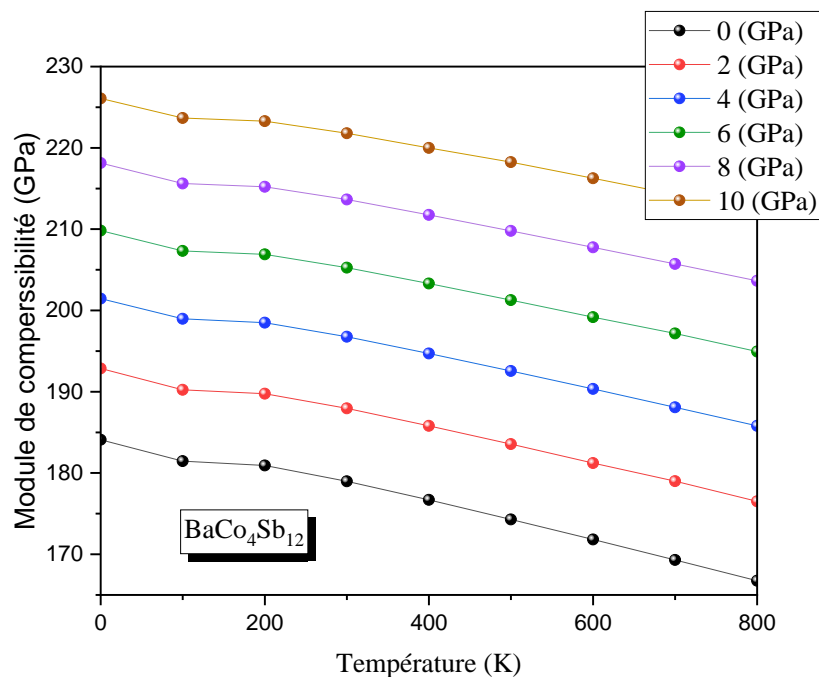


Figure IV.28 : Variation du module de compressibilité en fonction de la température à des pressions différentes du composé $\text{BaCo}_4\text{Sb}_{12}$.

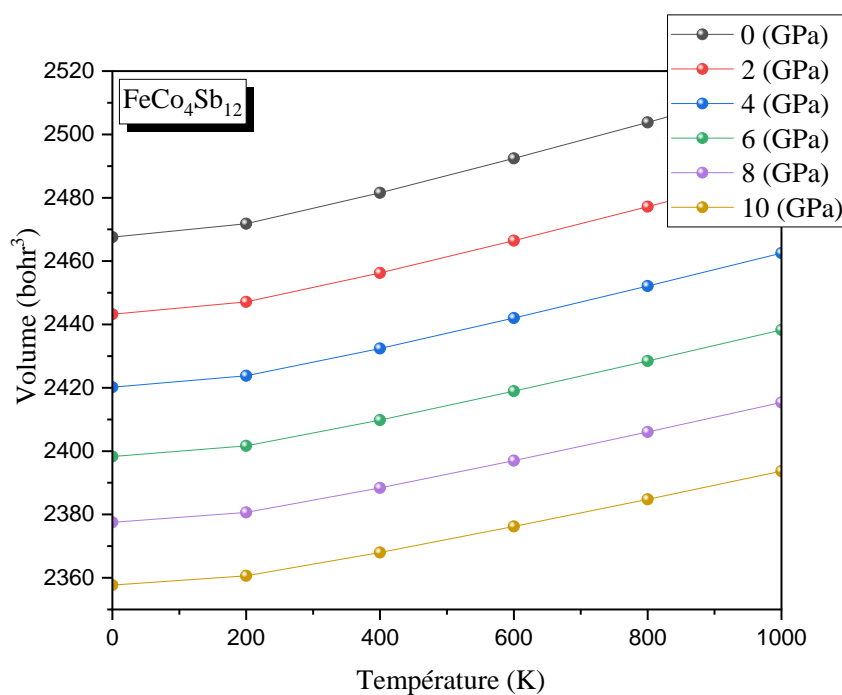


Figure IV.29 : Variations du volume en fonction de la température à des pressions différentes du composé $\text{FeCo}_4\text{Sb}_{12}$.

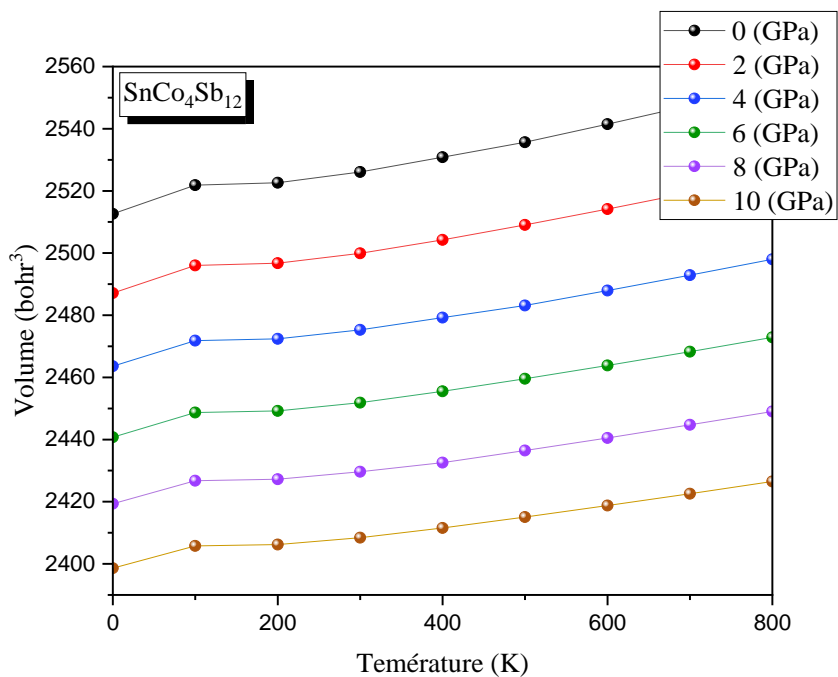


Figure IV.30 : Variations du volume en fonction de la température à des pressions différentes du composé **SnCo₄Sb₁₂**.

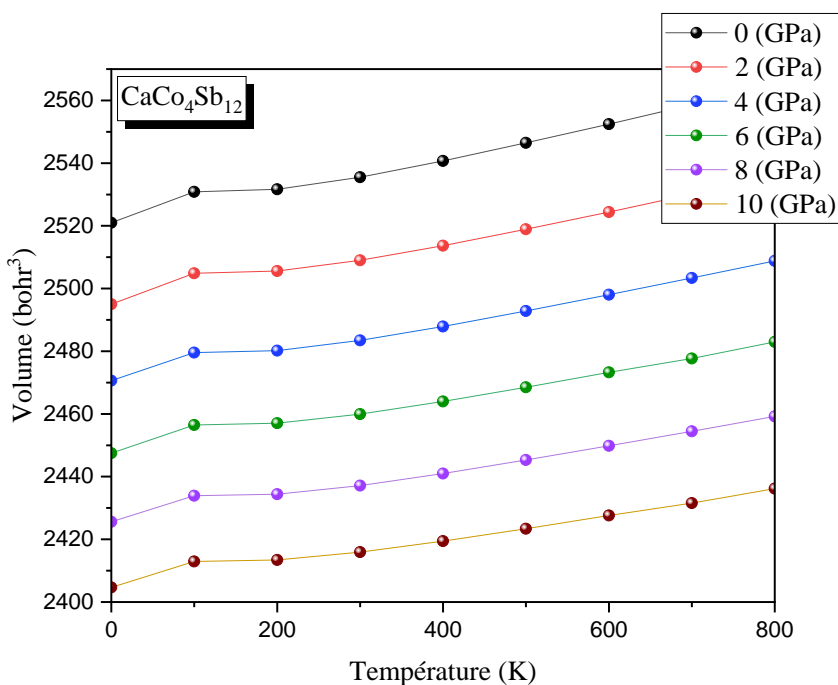


Figure IV.31 : Variations du volume en fonction de la température à des pressions différentes du composé **CaCo₄Sb₁₂**.

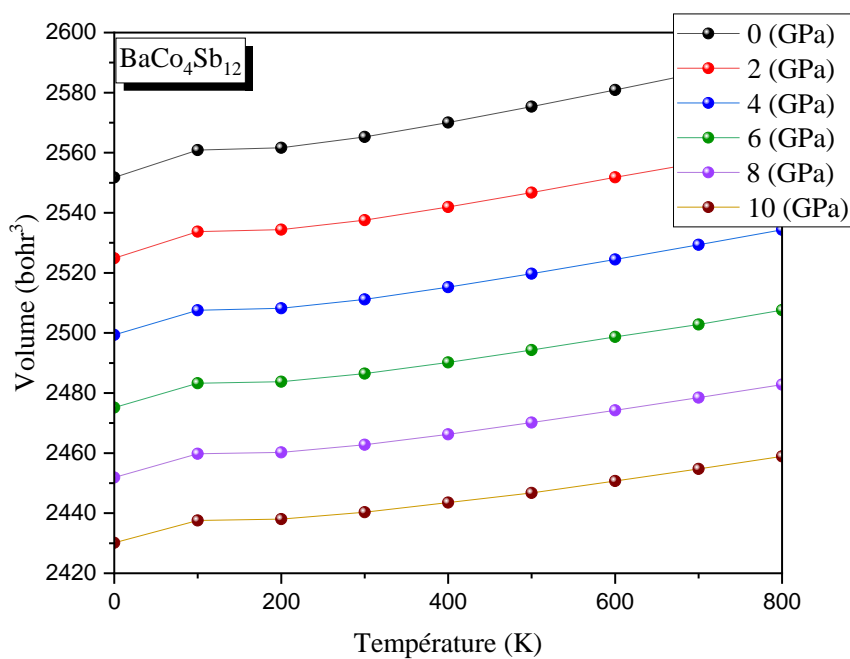


Figure IV.32 : Variations du volume en fonction de la température à des pressions différentes du composé $\text{BaCo}_4\text{Sb}_{12}$.

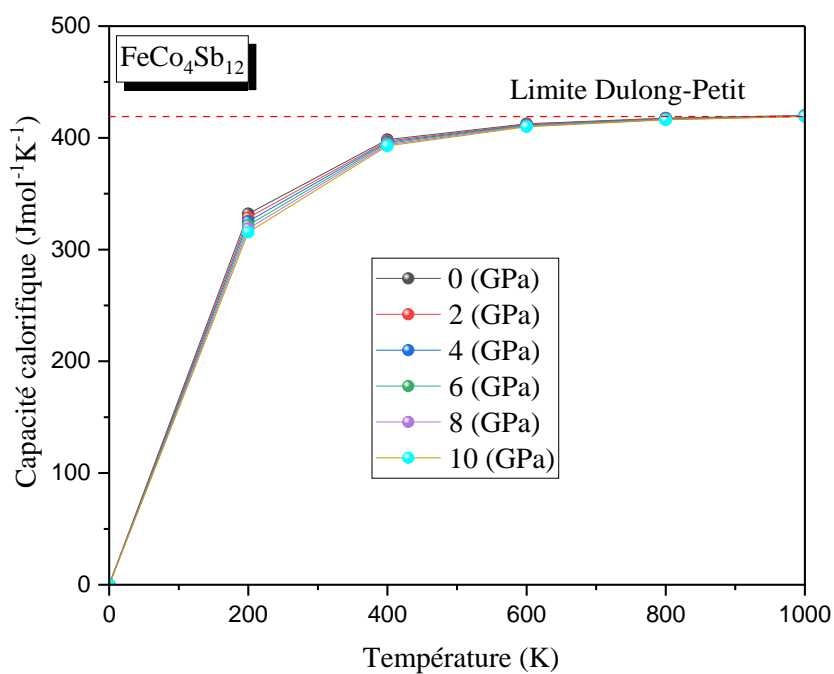


Figure IV.33 : Variations de la capacité calorifique en fonction de la température à des pressions différentes du composé $\text{FeCo}_4\text{Sb}_{12}$.

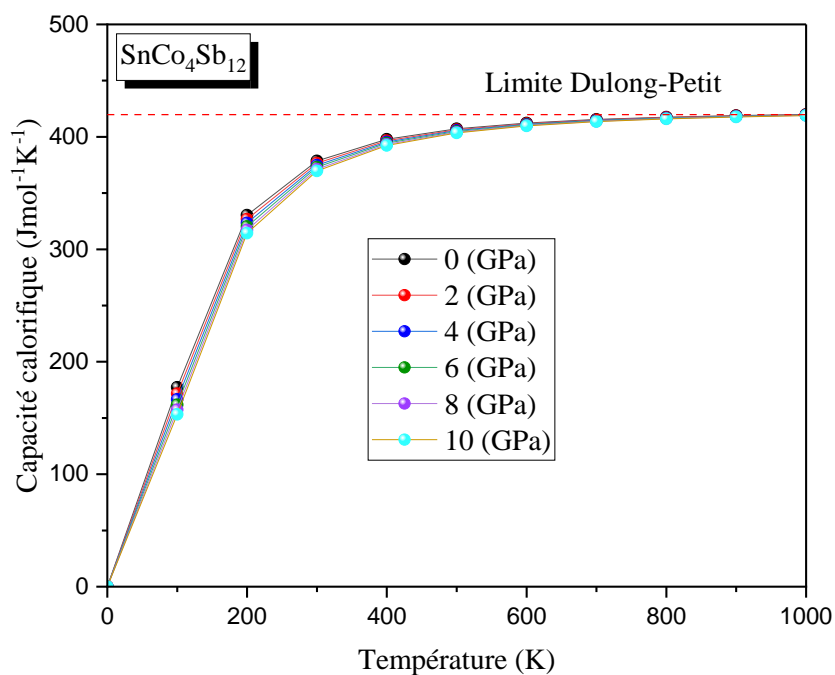


Figure IV.34 : Variations de la capacité calorifique en fonction de la température à des pressions différentes du composé $\text{SnCo}_4\text{Sb}_{12}$.

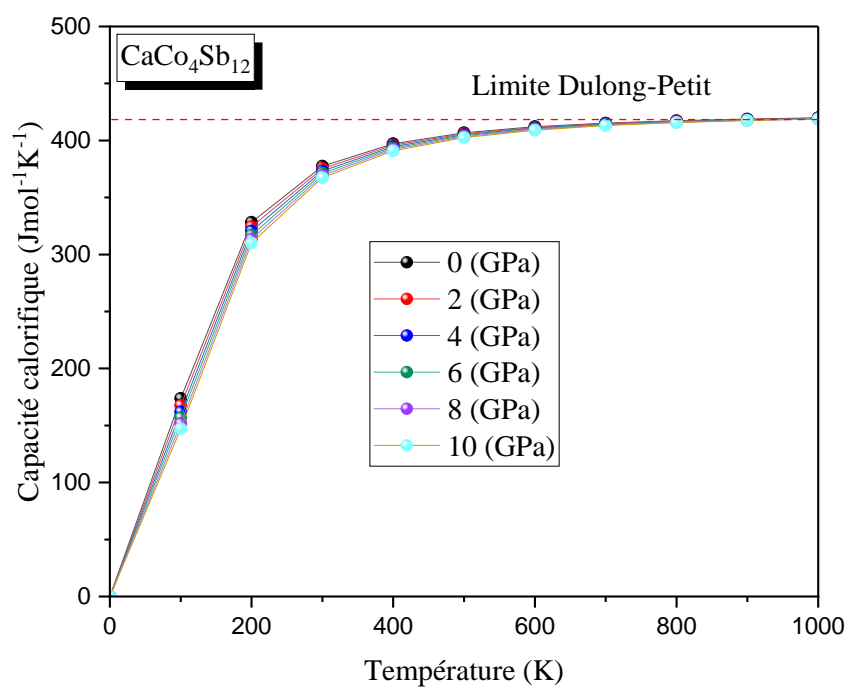


Figure IV.35 : Variations de la capacité calorifique en fonction de la température à des pressions différentes du composé $\text{CaCo}_4\text{Sb}_{12}$.

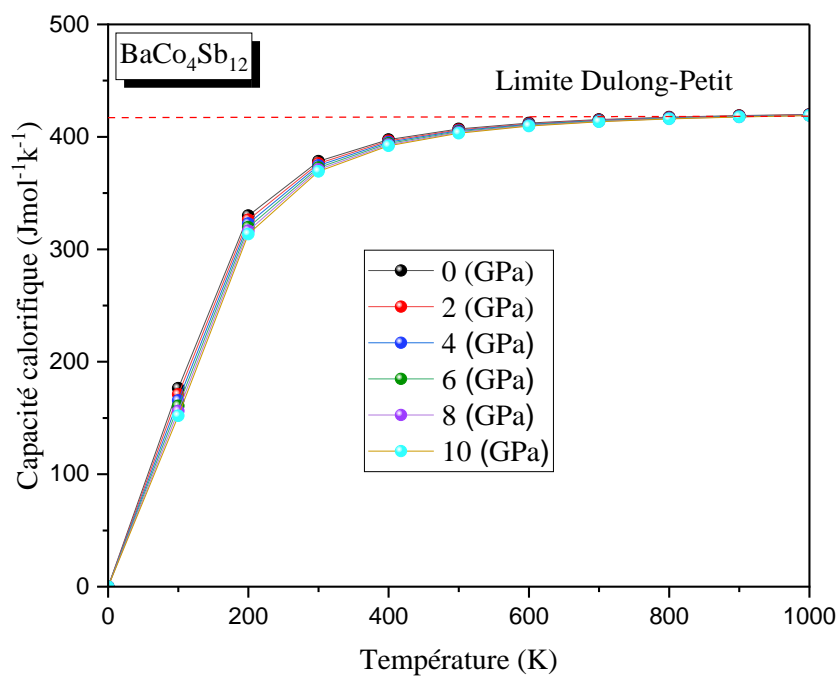


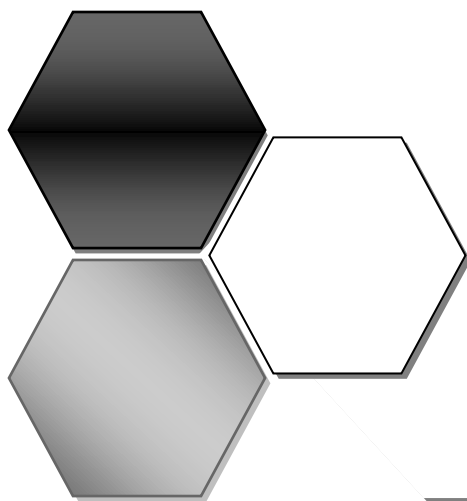
Figure IV.36 : Variations de la capacité calorifique en fonction de la température à des pressions différentes du composé $\text{BaCo}_4\text{Sb}_{12}$.

Références bibliographiques

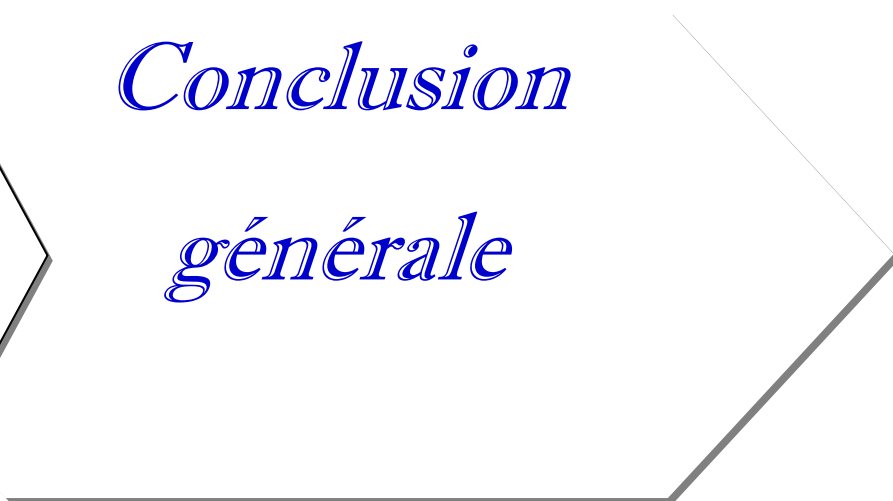
- [1] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Phys. Rev. B 64 (2001) 195134.
- [2] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Comput. Phys. Commun. 147 (2002) 71.
- [3] Ohenberg, P., Kohn, W.: Phys. Rev. B136, 864, 1964.
- [4] Kohn, w., Sham, L.J.: Phys. Rev. A140, 1133, 1965.
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, L.D. Marks, *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz, Techn, Universität Wien, Austria), 2018, ISBN 3-9501031-1-2.
- [6] [WIEN2k: An APW+lo program for calculating the properties of solids](#). P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G. K. H. Madsen and L. D. Marks, J. Chem. Phys. 152, 074101 (2020)
- [7] J. P. Perdew, phys. Rev. Lett 55, (1985) 1665.
- [8] J. P. Perdew, physica B 172, (1991) 1.
- [9] Perdew, J.P., Ruzsinszky, A., Csonka, G.I., Vydrov, O.A., Scuseria, G.E., Constantin, L.A., Zhou, X., Burke, K.: Phys. Rev. Lett. 100, 136406 (2008)
- [10] P. Blochl, O. Jepsen, and O. K. Andersen / Phys. Rev. B, 49 (1994) 16223.
- [11] L. D. Marks, J. Chem. Theory Comput. 2021, 17, 9, 571535732.
- [12] F. D. Murnaghan, Prot .Natl. Acad. Sci. USA. 30 (1944) 244.
- [13] M. Christensen, B. B. Iversen, L. Bertini, C. Gatti, M. Toprak, M. Muhammed and E. Nishibori J. Appl. Phys, Vol. 96, No. 6 (2004).
- [14] L. Bertini and C. Gatti, J. Chem. Phys, Vol. 121, No. 18 (2004).
- [15] G. S. Nolas, H. Takizawa, T. Endo, H. Sellinshceg and D. C. Johnson, Appl. Phys. Lett, Vol. 77, No. 1 (2000).
- [16] D. Wee, B. Kozinsky, N. Marzari and M. Fornari, Phys. Rev. B 81, 045204 (2010).
- [17] X. Li, Q. Zhang, Y. Kang, C. Chen, L. Zang, D. Yu, Y.Tian and B. Xu, Journal of Alloys and Compounds, 677 (2016) 61-65.
- [18] B. Huang, and M. Kaviani, Acta Materialia, 58 (2010) 4516-4526.

- [19] M. Born, Math. Proc. Camb. Philos. Soc. 36 (1940) 160.
- [20] M. Born, K. Huang, Dynamics Theory of Crystal Lattices, Oxford University Press, 1954.
- [21] D.C. Wallace, Thermodynamics of Crystals, Willey, New York, 1972.
- [22] M. Jamal et al. / Computational Materials Science 95 (2014) 592–599.
- [23] M. Jamal et al. / Journal of Alloys and Compounds 735 (2018) 569-579.
- [24] B. Sahli et al. J. Alloys Compd., 635 (2015)163.
- [25] R. Hill, Proc. Phys. Soc. A 65 (1952) 349.
- [26] Md. I. Kholil et al, Comput. Conden. Matter, 13(2017) 65-71.
- [27] M.J. Mehl, B.K. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, Intermetallic compound : principle and practice, in : J.H. Westbrook, R.L. Fleischeir (Eds.), Principles, vol. I, John Wiley and Sons, 1995.
- [28] W. Voigt, Lehrbush der Kristallphysik, Taubner, Leipzig, 1928.
- [29] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, Elastic Constants and Their Measurements, McGraw-Hill, New York, NY, 1973.
- [30] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, P. C. Schmidt, Intermetallics 11(2003) 23.
- [31] C. Zener, Elasticity and Anelasticity of Metals, University of Chicago Press, Chicago,1948.
- [32] S.I. Ranganathan and M. Ostoja-Starzewski. "Universal Elastic Anisotropy Index", Phys. Rev. Lett. 101, (2008), 055504.
- [33] J.F. Nye, Physical Properties of Crystals, Clarendon Press, Oxford, 1985.
- [34] J. Nordmann, M. Aßmus, H. Altenbach, Visualising elastic anisotropy: theoretical background and computational implementation, Continuum Mech. Thermodyn. 30 (2018) 689–708.
<https://doi.org/10.1007/s00161-018-0635-9>
- [35] <https://marcusassmus.github.io/visualising-elastic-anisotropy/>
- [36] H. Moussa, "Investigation théorique des propriétés structurales et optoélectroniques des Skuttérudites remplies de type AFe_4X_{12} ($X=Sb, P$)", Thèse de Doctorat, (2022).
- [37] G.K.H. Madsen, P. Novák, Europhys. Lett. 69 (2005) 777.
- [38] D. Oudrane et al., Materials Science in Semiconductor Processing, 142 (2022) 106455.

- [39] VI Anisimov, O. Gunnarsson, Phys. Rév. B 43 (1991) 7570.
- [40] B. Sana et coll., Optik 168 (2018) 196-207.
- [41] GKH Madsen, P. Novák, Euro phys. Lett. 69 (2005) 777.
- [42] N.V. Smith, Phys. Rev. B. 3, (1971) 1862.
- [43] Ehrenreich, H., Philips, H.R.: Phys. Rev. 128, 1622 (1962)
- [44] Wooten, F.: Optical properties of solids. Academic press, New York (1972)
- [45] Saha, S., Sinha, T.P.: And Abhijit Mookerjee. Phys. Rev. B. 62, 8828 (2000)
- [46] D. Kerroum, et al, Optik 139 (2017) 315–327.
- [47] M.A. Blanco, A. Martin Pendas, E. Francisco, J.M. Recio, and R. Franco, J. Molec. Struct. Theochem. 368 (1996) 245
- [48] M. Florez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, and A. Martin Pendas, Phys. Rev. B 66 (2002) 144112.
- [49] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco and A. Martin Pendas, J. Phys. Chem. 102.
- [50] E. Francisco, M.A. Blanco and G. Sanjurjo, Phys. Rev. B 63 (2001) 094107.
- [51] J.P. Poirier, Introduction to the Physics of the Earth's Interior, vol. 39, Cambridge University Press, Oxford, 2000.



Conclusion
générale



Conclusion Générale

Dans ce travail, plusieurs propriétés physiques des composés : $\text{FeCo}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{SnCo}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{CaCo}_4\text{Sb}_{12}$ et $\text{BaCo}_4\text{Sb}_{12}$ ont été étudiées pour la première fois. Ainsi, l'objectif de cette étude est de prédire les propriétés structurales, mécaniques, électroniques, optiques et thermodynamiques. Pour cela, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2k.

Les valeurs des propriétés structurales sont en bon accord avec celles trouvées antérieurement.

L'étude des constantes élastiques C_{ij} et l'analyse directionnelle du module de Young montre que tous les composés sont élastiquement stables et ont une anisotropie élastique. Nous avons constaté une absence presque totale des résultats théoriques et expérimentaux de comparaison.

Les structures de bandes électroniques et les densités d'états des différents matériaux étudiés ont clairement montré leurs comportements métalliques et non magnétiques, tandis que pour $\text{FeCo}_4\text{Sb}_{12}$, l'analyse de la structure de bandes et des courbes de densité d'états obtenues par GGA+U+SOC a révélé, pour la première fois un comportement presque demi-métallique et ferromagnétique. Les faibles valeurs de U_{eff} obtenues par cDFT montrent une faible corrélation entre les électrons des sous-couches d de Fe et de Co, ce qui peut être expliqué par leur forte délocalisation.

D'après nos résultats, l'étude des propriétés optiques a confirmé le fort caractère métallique des composés $\text{FeCo}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{SnCo}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{CaCo}_4\text{Sb}_{12}$ et $\text{BaCo}_4\text{Sb}_{12}$.

Les propriétés thermiques permettent d'avoir une idée globale sur l'effet de la température et de la pression sur certaines grandeurs telle que le module de compressibilités, le volume, la capacité calorifique. On peut remarquer que toutes les variations C_v pour les

Conclusion Générale

différentes pressions augmentent avec un comportement linéaire jusqu'à 100 k. Alors qu'à haute température elles deviennent proportionnelles à T^3 . À très hautes températures toutes les variations convergent vers la limite Dulong-Petit.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى إجراء دراسة تكملية ومقارنة للخصائص البنيوية والميكانيكية والإلكترونية والبصرية والديناميكية الحرارية لمواد السكوتيروديت الممتلئة $\text{FeCo}_4\text{Sb}_{12}$ و $\text{SnCo}_4\text{Sb}_{12}$ و $\text{CaCo}_4\text{Sb}_{12}$ و $\text{BaCo}_4\text{Sb}_{12}$. تعد هذه المواد كهروحرارية ذات إمكانات عالية، وتستخدم على نطاق واسع في المجالات التكنولوجية والصناعية. وللتنبؤ نظرياً بخصائص هذه المواد، استخدمنا طريقة FP-LAPW المطبقة ضمن برنامج WIEN2k. أظهرت نتائج الخصائص البنيوية توافقاً جيداً مع النتائج المنشورة سابقاً، وتُظهر قيم ثوابت المرونة والتحليل الاتجاهي لمعامل يونغ أن جميع المركبات مستقرة مرناً وتتمتع بخاصية التباين المرن. كما تؤكد تراكيب الحزم الإلكترونية وكثافات الحالات للمواد المختلفة المدروسة سلوكها المعدني وغير المغناطيسي، في حين أن مادة $\text{FeCo}_4\text{Sb}_{12}$ تكاد تكون نصف معدنية وذات طبيعة فرومغناطيسية. وقد أكدت دراسة الخصائص البصرية الطابع المعدني القوي لمركبات $\text{SnCo}_4\text{Sb}_{12}$ و $\text{CaCo}_4\text{Sb}_{12}$ و $\text{BaCo}_4\text{Sb}_{12}$. أما السعة الحرارية مع حجم ثابت (C_v) للمواد المختلفة المدروسة فتزداد بشكل خطي تقريباً، ثم تصبح متناسبة مع T^3 مع ارتفاع درجة الحرارة. الكلمات الرئيسية: skutterudites، FP-LAPW، WIEN2k، ملئبة.

Abstract

This work aims in particular to conduct a complementary and comparative study of the structural, mechanical, electronic, optical and thermodynamic properties of the filled skutterudite materials $\text{FeCo}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{SnCo}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{CaCo}_4\text{Sb}_{12}$ and $\text{BaCo}_4\text{Sb}_{12}$. These high-potential thermoelectric materials are widely used in technological and industrial fields. To theoretically predict the properties of these materials, we use the FP-LAPW method implemented in the WIEN2k code.

The results of the structural properties are in good agreement with those found previously and the values of the elastic constants and the directional analysis of Young's modulus show that all the compounds are elastically stable and have elastic anisotropy. The band structures and the densities of states of the different materials studied confirm their metallic and non-magnetic behaviors while $\text{FeCo}_4\text{Sb}_{12}$ is an almost half-metallic and ferromagnetic material. The study of the optical properties confirmed the strong metallic character of $\text{SnCo}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{CaCo}_4\text{Sb}_{12}$ and $\text{BaCo}_4\text{Sb}_{12}$ compounds. The constant volume heat capacity C_v of the different materials studied increases with a quasi-linear behavior and then it becomes proportional to T^3 when the temperature increases.

Key words : WIEN2k, FP-LAPW, Filled Skutterudite.

Résumé

Ce travail vise notamment à mener une étude complémentaire et comparative des propriétés structurales, mécaniques, électroniques, optiques et thermodynamiques des matériaux skutterudites remplies $\text{FeCo}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{SnCo}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{CaCo}_4\text{Sb}_{12}$ et $\text{BaCo}_4\text{Sb}_{12}$. Ces matériaux thermoélectriques à fort potentiel sont largement utilisés dans les domaines technologiques et industriels. Pour prédire théoriquement les propriétés de ces matériaux, nous utilisons la méthode FP-LAPW implémentée dans le code WIEN2k.

Les résultats des propriétés structurales sont en bon accord avec ceux trouvés antérieurement et les valeurs des constantes élastiques et l'analyse directionnelle du module de Young montrent que tous les composés sont élastiquement stables et ont une anisotropie élastique. Les structures de bandes et les densités d'états des différents matériaux étudiés confirment leurs comportements métalliques et non magnétiques tandis que le matériau $\text{FeCo}_4\text{Sb}_{12}$ est presque demi-métallique et ferromagnétique. L'étude des propriétés optiques a confirmé le fort caractère métallique des composés $\text{SnCo}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{CaCo}_4\text{Sb}_{12}$ et $\text{BaCo}_4\text{Sb}_{12}$. La capacité calorifique à volume constant C_v des différents matériaux étudiés augmente avec un comportement quasi linéaire puis il devient proportionnel à T^3 lorsque la température augmente.

Mots clés : WIEN2k, FP-LAPW, skutterudites remplies.