

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^{me}. MOUSSA Hanane

En vue de l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT En Sciences

Spécialité : Physique

THÈME

*Investigation théorique des propriétés structurales
et optoélectroniques des Skuttérudites remplies de
type AFe_4X_{12} ($X=Sb, P$).*

Soutenue le 09 / 06 / 2022

Devant le Jury composé de :

Président	M. BAGHDAD Rachid	Professeur	Université de Tiaret
Directeur	M. BOUAFIA Hamza	Professeur	Université de Tiaret
Co-Directeur	M. SAHLI Belgacem	Professeur	Université de Tiaret
Examinatrice	M ^{me} . BOUDIA Keltouma	Professeur	Université de Tissemsilt
Examinatrice	M ^{me} . KHELFAOUI Friha	MCA	Université de Saida
Examineur	M. AKRICHE Ahmed	MCA	Université d'Ouargla

Année universitaire : 2021/2022

Remerciement

Un grand remerciement à Allah qui nous a donné la volonté, la puissance pour terminer ce modeste travail.

*Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire de Génie Physique à l'université Ibn Khaldoun de Tiaret sous la direction de Monsieur **Hamza BOUAFIA** professeur à l'université de Tiaret que je tiens à remercier de m'avoir fait confiance et de m'avoir guidé, encouragé, conseillé et d'avoir contribué par ses nombreuses remarques et suggestions à améliorer la qualité de ce travail et je lui en suis très reconnaissante.*

*Je veux remercier le Professeur **Belgacem SAHLI** Co-directeur de la thèse, pour avoir acceptés de tenter l'aventure avec moi en encadrant cette thèse.*

*Je tiens à exprimer mes sincères remerciements aux membres du jury de cette thèse: Monsieur **Rachid BAGHDAD** professeur à l'université de Tiaret qui a accepté de présider le jury de cette thèse, je le remercie vivement; Madame **Keltouma BOUDIA** professeur à l'université de Tissemsilt, Madame **Friha KHELFAOUI** maitre de conférence à l'université de Saida et Monsieur **Ahmed AKRICHE** maitre de conférence à l'université de Ouargla qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce travail.*

J'adresse mes vives reconnaissances à tous les membres de notre équipe du laboratoire de Génie Physique de l'université de Tiaret, où ce travail a été réalisé.

*Un grand merci à M^{elle} **SANA Bakhta** docteur pour son aide et son encouragement.*

Je suis profondément reconnaissante à tous les membres de ma famille qui n'ont pas cessé de m'encourager tous le long de mon cursus. Je voudrais enfin dire merci à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Merci à tous ...

Dédicence

Je dédie ce travail :

À mes très chers parents qui m'ont soutenu
tout au long de ma vie

À mon très cher mari et mes très chers
enfants.

À mes très chers frères

À toute ma famille.

À tous mes collègues et mes amis

Sommaire

CHAPITRE I : INTRODUCTION GENERALE

I.1.Introduction	1
I.2 Structure cristalline des Skutterudites	3
I.2.1. Structure cristalline des Skutterudites binaires	3
I.2.2. Structure cristalline des Skutterudites ternaires ou remplies	4
I.3. L'intérêt des matériaux skutterudites remplies	5
Références	

CHAPITRE II : THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

II.1. Introduction	7
II.2. L'équation de Schrödinger	8
II.3. Approximation de Born-Oppenheimer	9
II.4. Approximation de Hartree-Fock (1928-1930)	10
II.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	12
II.5.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	13
II.5.1.a Premier théorème de Hohenberg et Kohn	13
II.5.1.b Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn	14
II.6. Approche de Kohn-Sham 1965	15
II.7.Résolution des équations de kohn-sham	16
II.8. La fonctionnelle d'échange-corrélation	19
II.8.1. L'approximation de la densité locale (LDA)	20
II.8.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA)	22
II.8.3.Formalisme de la méthode LDA+U	22
Références	

CHAPITRE III : METHODES DE CALCUL

III.1. La méthode APW	24
III.2. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW)	26
III.2.1. Le rôle de la linéarisation	27
III.3. Développement en orbitales locales	28
III.3.1. La méthode LAPW+LO	28
III.3.2. La méthode APW+lo	29
III.4. Le concept de la méthode FP-LAPW	30
III.5. Le code de calcul WIEN2k	30
Références	

CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Paramètres d'entrée et initialisation des calculs	33
IV.2. Propriétés structurales	34
IV.3. Propriétés élastiques	40
IV.3.1. Anisotropie élastique	44
IV.4. Propriétés électroniques et magnétiques	54
IV.4.1. Estimation du paramètre d'interaction coulombienne effective "U_{eff}"	54
IV.4.2. Les structures des bandes et les densités d'états	56
IV.5. Propriétés optiques	67
Références	
<i>CONCLUSION GENERALE</i>	72

LISTE DES FIGURES

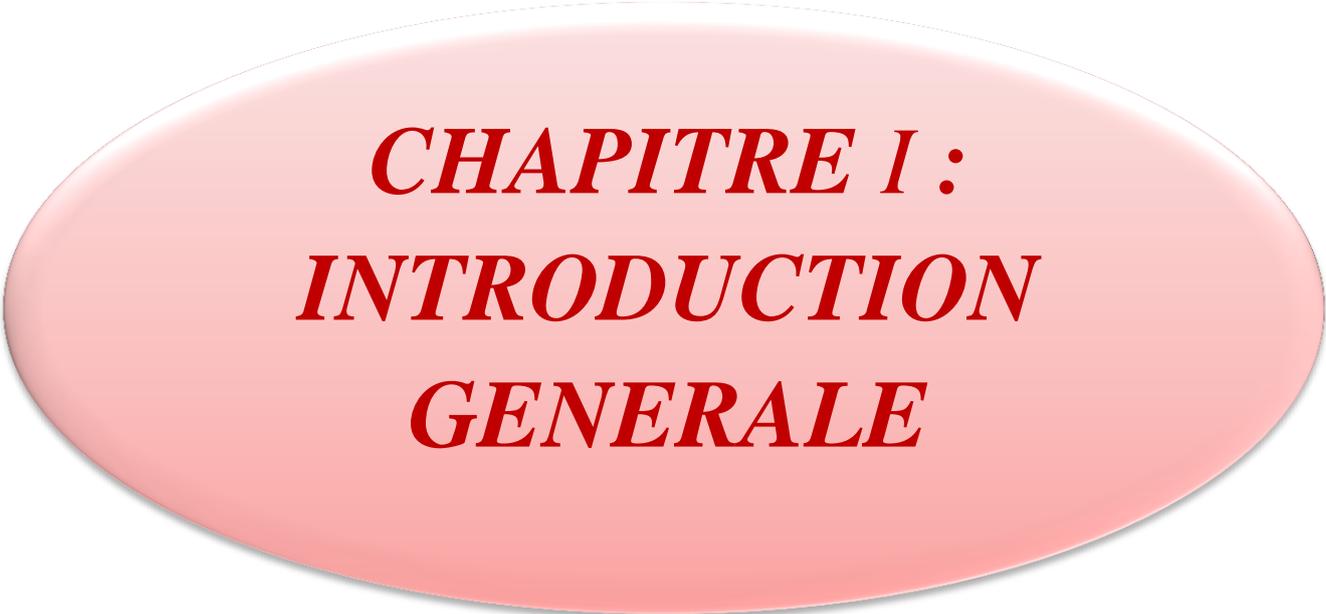
Figure I.1 : Maille de la structure skuttérodite remplie HoFe₄P₁₂	4
Figure II.1 : Diagramme pour la nième itération du traitement auto-cohérent (self-consistent) pour résoudre les équations de Hartree-Fock ou de Kohn-Sham.....	18
Figure III.1 : Potentiel «Muffin-Tin».....	25
Figure III.2 : les programmes du code Wien2k.....	32
Figure IV.1: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé BaFe₄Sb₁₂ obtenue par GGA.....	37
Figure IV.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé CaFe₄Sb₁₂ obtenue par GGA.....	37
Figure IV.3: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé SrFe₄Sb₁₂ obtenue par GGA.....	38
Figure IV.4: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé GdFe₄P₁₂ obtenue par GGA.....	38
Figure IV.5: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé SmFe₄P₁₂ obtenue par GGA.....	39
Figure IV.6: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé HoFe₄P₁₂ obtenue par GGA.....	39
Figure IV.7: La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « D_i » du composé BaFe₄Sb₁₂	48
Figure IV.8: La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « D_i » du composé CaFe₄Sb₁₂	49
Figure IV.9: La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « D_i » du composé SrFe₄Sb₁₂	49
Figure IV.10: La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « D_i » du composé GdFe₄P₁₂	50
Figure IV.11: La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « D_i » du composé SmFe₄P₁₂	50
Figure IV.12: La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « D_i » du composé HoFe₄P₁₂	51

Figure IV.13: Représentation 3D de la surface de la dépendance directionnelle du module de Young pour le composé BaFe₄Sb₁₂	51
Figure IV.14: Représentation 3D de la surface de la dépendance directionnelle du module de Young pour le composé CaFe₄Sb₁₂	52
Figure IV.15: Représentation 3D de la surface de la dépendance directionnelle du module de Young pour le composé SrFe₄Sb₁₂	52
Figure IV.16: Représentation 3D de la surface de la dépendance directionnelle du module de Young pour le composé GdFe₄P₁₂	53
Figure IV.17: Représentation 3D de la surface de la dépendance directionnelle du module de Young pour le composé SmFe₄P₁₂	53
Figure IV.18: Représentation 3D de la surface de la dépendance directionnelle du module de Young pour le composé HoFe₄P₁₂	54
Figure IV.19: La structure des bandes d'énergie du composé skutterudite BaFe₄Sb₁₂ obtenue par GGA et GGA+U.....	58
Figure IV.20: La structure des bandes d'énergie du composé skutterudite CaFe₄Sb₁₂ obtenue par GGA et GGA+U.....	59
Figure IV.21: La structure des bandes d'énergie du composé skutterudite SrFe₄Sb₁₂ obtenue par GGA et GGA+U.....	60
Figure IV.22: La structure des bandes d'énergie du composé skutterudite SmFe₄P₁₂ obtenue par GGA et GGA+U.....	61
Figure IV.23: La structure des bandes d'énergie du composé skutterudite GdFe₄P₁₂ obtenue par GGA et GGA+U.....	62
Figure IV.24: La structure des bandes d'énergie du composé skutterudite HoFe₄P₁₂ obtenue par GGA et GGA+U.....	63
Figure IV.25: La densité d'état partielle (spin majoritaire 'Up' et spin minoritaire 'Dn') du composés BaFe₄Sb₁₂ , CaFe₄Sb₁₂	64

Figure IV.26 : La densité d'état partielle (spin majoritaire 'Up' et spin minoritaire 'Dn') du composés SrFe₄Sb₁₂ et GdFe₄P₁₂	65
Figure IV.27: La densité d'état partielle (spin majoritaire 'Up' et spin minoritaire 'Dn') du composés SmFe₄P₁₂ et HoFe₄P₁₂	66
Figure IV.28: Variations des deux parties de la fonction diélectrique du composé skutterudite BaFe₄Sb₁₂	69
Figure IV.29: Variations des deux parties de la fonction diélectrique du composé skutterudite CaFe₄Sb₁₂	69
Figure IV.30: Variations des deux parties de la fonction diélectrique du composé skutterudite GdFe₄P₁₂	70
Figure IV.31: Variations des deux parties de la fonction diélectrique du composé skutterudite SrFe₄Sb₁₂	70
Figure IV.32: Variations des deux parties de la fonction diélectrique du composé skutterudite SmFe₄P₁₂	71
Figure IV.33: Variations des deux parties de la fonction diélectrique du composé skutterudite HoFe₄P₁₂	71

LISTE DES TABLEAUX

- Tableau IV.1:** Les valeurs des paramètres d'entrée « R_{MT} , K-Points, RK_{MAX} » pour les calculs des différentes propriétés physiques des skutterudites étudiées.....34
- Tableau IV.2:** Le paramètre de maille a_0 (Å), les paramètres internes u_y et u_z , le module d'élasticité à l'équilibre statique B_0 (GPa), sa pression dérivative B' et l'énergie totale E_0 (Ry) du composés: **BaFe₄Sb₁₂, CaFe₄Sb₁₂, SrFe₄Sb₁₂, SmFe₄P₁₂, GdFe₄P₁₂ et HoFe₄P₁₂**.....36
- Tableau IV.3 :** Les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} (GPa), le module d'élasticité à l'équilibre statique B_0 et le rapport B/G calculés pour les composés : **BaFe₄Sb₁₂, CaFe₄Sb₁₂, SrFe₄Sb₁₂, SmFe₄P₁₂, GdFe₄P₁₂ et HoFe₄P₁₂**....47
- 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: **BaFe₄Sb₁₂, CaFe₄Sb₁₂, SrFe₄Sb₁₂, SmFe₄P₁₂, GdFe₄P₁₂ et HoFe₄P₁₂**.....47
- Tableau IV.5 :** Les valeurs maximale E_{max} , minimales E_{min} et moyenne E_{moy} et celle de $(E_{min} + E_{max})/2$ calculés pour les composés **BaFe₄Sb₁₂, CaFe₄Sb₁₂, SrFe₄Sb₁₂, SmFe₄P₁₂, GdFe₄P₁₂ et HoFe₄P₁₂**.....48
- Tableau IV.6 :** Les valeurs du terme effectif d'interaction de Coulomb " U_{eff} " pour les atomes Fe, Sm Gd et Ho (eV) des composés **BaFe₄Sb₁₂, CaFe₄Sb₁₂, SrFe₄Sb₁₂, SmFe₄P₁₂, GdFe₄P₁₂ et HoFe₄P₁₂**.....55
- Tableau IV.7 :** les valeurs du moment magnétique total, partiel, Interstitial et polarization obtenues par GGA+U des composés **BaFe₄Sb₁₂, CaFe₄Sb₁₂, SrFe₄Sb₁₂, SmFe₄P₁₂, GdFe₄P₁₂ et HoFe₄P₁₂**.....57
- Tableau IV.8 :** Les valeurs obtenues de l'indice de réfraction statique $n(0)$ d'absorption pour les composés **BaFe₄Sb₁₂, CaFe₄Sb₁₂, SrFe₄Sb₁₂, SmFe₄P₁₂, GdFe₄P₁₂ et HoFe₄P₁₂**.....68

A large, light red oval with a subtle gradient and a thin white border, centered on a white background. Inside the oval, the text is written in a bold, red, italicized serif font.

CHAPITRE I :
INTRODUCTION
GENERALE

CHAPITRE I : INTRODUCTION GENERALE

I.1. Introduction:

Le développement technologique et industriel dans les différents domaines dépend fortement de l'avancement de la recherche en sciences des matériaux. Au début du vingtième siècle, la mécanique quantique est apparue, permettant ainsi de développer les propriétés théoriques de la matière par les méthodes de calcul.

Ces dernières se basent sur diverses formules mathématiques dont la nécessité de l'utilisation de l'équation de Schrödinger. Les difficultés de la résolution de cette équation a poussé les chimistes et les physiciens de développer plusieurs méthodes de calculs se basant sur des formalismes mathématiques: la résolution s'appuient fortement sur les techniques des approximations. Différentes méthodes ont été développées par les théoriciens, nous citons parmi elles : les méthodes empiriques, semi-empiriques et la méthode « ab-initio » [1]. Ces dernières reposent sur la théorie quantique fondamentale en utilisant les constantes atomiques comme paramètres d'entrées afin de résoudre l'équation de Schrödinger. Aujourd'hui, ces méthodes sont devenues un outil de base pour l'étude des propriétés physiques, électroniques, optiques, et thermodynamique de toutes sortes de molécules et matériaux. Elles sont des outils de choix pour l'étude de certaines expériences difficiles à réaliser ou même très coûteuses. La puissance des calculs « ab initio » est à l'origine du formalisme de Hartree-Fock, ou celui de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) [2,3], formulée par Hohenberg, Kohn et Sham, les fondateurs des calculs précis.

En DFT, l'énergie totale est décomposée en trois contributions, une énergie cinétique, une énergie classique de Coulomb (interactions électrostatiques entre particules chargées, et un terme appelé l'énergie d'échange-corrélation (interactions à plusieurs corps).

La méthode FP-LAPW (Full Potential – Linearized Augmented Plane Wave), est la méthode la plus précise actuellement, pour le calcul des propriétés structurales, électroniques

CHAPITRE I : INTRODUCTION GENERALE

et optiques des solides dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). D'où son code de calcul nommé Wien2k, doté de son interface graphique conviviale, regroupant ainsi de grands utilisateurs scientifiques.

Parmi les nouveaux matériaux ayant des propriétés thermoélectriques intéressantes dans le domaine de l'électricité, figurent les skuttérudites. Ce mot tient son nom d'un village de skutterud en Norvège, son lieu d'origine, découverts sous forme de cobalt CoAs_3 en 1845 [4]. Les skuttérudites sont une famille extrêmement riche, par leurs propriétés physiques connues à basse température. En effet, ces composés, sont des supraconducteurs [5-7], semi-conducteurs [8], comportement de fermions lourds [9], non liquide de Fermi [10], magnétique à longue distance [11].

Les skuttérudites se répartissent en composants binaires et ternaires, les éléments binaires possèdent la formule chimique MX_3 où M est un atome de métal de transition (Co, Rh et Ir) et X un atome de type pnictogène (P, As et Sb) [12]. La structure skuttérudite binaire comporte deux vides ou cages dans chaque cellule unitaire, assez grands pour accueillir une variété d'atomes. Les éléments ternaires sont formés en introduisant des atomes dans les cages vides des skuttérudites binaires.

En 1977, Jeitschko et al. [13] insérèrent pour la première fois une terre rare dans les cages des skuttérudites binaires pour former une Skuttérudite ternaire ou Skuttérudite remplie (filled Skutterudites) de formule chimique AM_4X_{12} (A = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb, U, Th, Sr ; M = Fe, Ru, Os et X = P, As, Sb). Depuis, plusieurs éléments peuvent être insérés dans la structure [14-20].

I.2. Structure cristalline des skuttérudites:

I.2.1. Structure cristalline des Skuttérudites binaires

La structure cristalline des Skuttérudites binaires MX_3 , a été établie en 1928 par

CHAPITRE I : INTRODUCTION GENERALE

Oftedal[4]. D'après Oftedal, l'arrangement atomique dans la Skuttérodite, a classifié le minéral CoAs_3 dans le groupe d'espace Im-3 (groupe numéro 204). 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 [21,22]. Elle se divise en huit sous-réseaux cubiques simples de côté $\frac{a}{2}$ (a étant le paramètre de maille), constitués par les atomes M où, viennent s'insérer les atomes X sous forme de complexes plans pratiquement carrés. Deux des huit petits cubes restent donc vides donnant lieu à deux cavités ou cages (dont le centre est à la position cristallographique 2a) par maille élémentaire [23].

La structure peut être décrite en plaçant l'atome M (site 8c) à l'origine de la maille, l'ensemble des positions prises par le métal de transition M constitue un réseau cubique simple.

I.2.2. Structure cristalline des skuttérodites ternaires ou remplies

Jeitschko et Braun [24] ont montré en 1977 qu'il est possible d'insérer une terre-rare dans le site 2a de la skuttérodite binaire pour former une skuttérodite ternaire de type {filled skutterudite} ou {skutterudite remplie}. Les skuttérodites remplies ont une structure cristallographique analogue à celle des skuttérodites binaires: elles cristallisent dans le groupe d'espace $\text{Im-3}(\#204)$ [25] avec l'ion électropositif en site 2a du groupe d'espace occupant la position (0, 0, 0), les quatre atomes du métal de transition M en site 8c avec les positions ($1/4, 1/4, 1/4$), ($3/4, 3/4, 1/4$), ($1/4, 1/4, 3/4$), ($1/4, 3/4, 3/4$) et les douze pnictogènes en site 24g avec les positions (0 y z), (0 y -z), (z 0 y), (-z 0 y), (y z 0), (y -z 0), (0 -y -z), (0 -y z), (-z 0 -y), (z 0 -y), (-y -z 0), (-y z 0) [24], la maille conventionnelle des skuttérodites remplies contient 34 atomes [26] avec une structure cubique de la forme cubique centrée, chaque ion A est entouré par douze atomes de X et huit atomes de M. (Figure I.1)

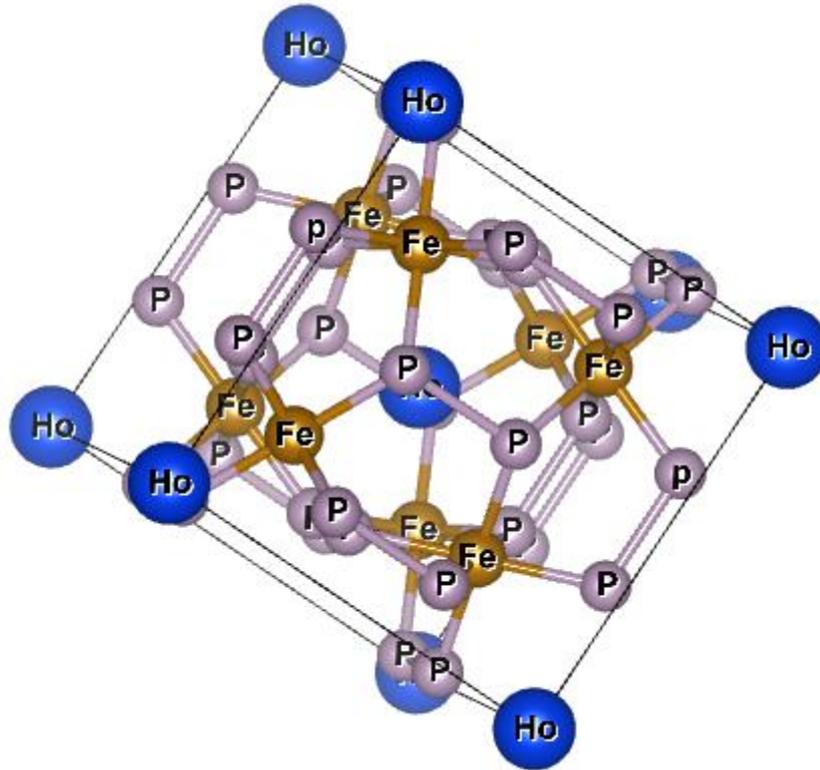


Figure I.1: Maille de la structure skuttérudite remplie $\text{HoFe}_4\text{P}_{12}$.

I.3. L'intérêt des matériaux skuttérudites remplies :

Les propriétés physiques des skuttérudites remplies à basse température présentent un intérêt considérable. Elles sont des composés très étudiés pour leurs propriétés thermoélectriques prometteuses et leurs propriétés magnétiques exotiques. L'intégration des atomes de remplissage dans la cage de la structure cristalline des skuttérudites exige une diminution rapide de la conductivité thermique du réseau. Cette diminution est due aux vibrations (oscillations anharmoniques) « rattling » des atomes de remplissage (A) qui manifestent plus que les autres atomes de la structure par rapport à leur position d'équilibre. L'ion électropositif (A) est faiblement lié à son environnement [27]. Ceci se traduit par une amplitude de vibration importante, et donc par des paramètres de déplacement thermique élevés qui sont environ trois fois plus élevés pour la terre-rare que pour le pnictogène ou le métal de transition. Ces vibrations des atomes de remplissages arrangent les phonons

CHAPITRE I : INTRODUCTION GENERALE

transportant la chaleur et par conséquent la conductivité thermique de ces types de solides se réduit [28].

Les skuttérudites en général et les skuttérudites remplies ou partiellement remplies en particulier sont récemment devenues un sujet brûlant, en raison de leurs comportements physiques sensibles aux changements dans leurs remplissages [29] et aux changements de température et de pression [30,31]. Le grand nombre de leurs études montrent qu'elles possèdent des propriétés fascinantes telles que des propriétés optiques [32], thermoélectriques [33], magnétiques [34] ... etc. Les skuttérudites magnétiques remplies ont attiré l'attention des chercheurs pendant plusieurs années, ce qui a augmenté le nombre de synthèses, par conséquent, élargi leurs utilisations dans plusieurs domaines d'application [31, 35,36]. Tous ces avantages sont motivés par leurs fascinantes et très variées propriétés physiques [37], en particulier leur comportement thermoélectrique, leur supraconductivité, leur métallicité [38], leurs propriétés électriques et magnétiques [39], transition métal-isolant [40],.....etc.

Les skuttérudites remplies à base de Fe ont fait l'objet de plusieurs travaux qui ont montré que ces matériaux possédaient des propriétés magnétiques et électroniques importantes [46]. En plus de leurs nombreuses propriétés connues telles que le ferromagnétisme et les comportements supraconducteurs [41,42] ainsi que la transition métal-isolant [43], le comportement thermoélectrique est le plus fascinant [44], ce qui justifie que les skuttérudites sont parmi les plus étudiées et exploitées dans leur famille [45].

L'objectif de cette étude est l'investigation des propriétés structurales (constante de réseau, le module d'élasticité à l'équilibre statique, sa dérivée de pression et les paramètres internes de l'atome **P,Sb**), propriétés élastiques (stabilité mécanique et isotropie élastique), propriétés magnétiques et électroniques ainsi qu'une analyse détaillée des propriétés optoélectroniques des composées **BaFe₄Sb₁₂**, **CaFe₄Sb₁₂**, **SrFe₄Sb₁₂**, **GdFe₄P₁₂**, **HoFe₄P₁₂** et **SmFe₄P₁₂**.

CHAPITRE I : INTRODUCTION GENERALE

Cette thèse est composée de quatre chapitres, répartis comme suit :

- Dans le premier chapitre, nous donnerons des généralités sur les matériaux skuttérudites remplies en décrivant leur structure cristalline.
- Le deuxième chapitre est destiné au fondement de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).
- Le troisième chapitre, est consacré à la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel total (FP-LAPW).
- Le quatrième, englobe nos travaux effectués ainsi que les résultats obtenus.
- Nous clôturons par une conclusion générale sur l'ensemble des résultats obtenus.

Références:

- [1] Pisani, Cesare, Roberto Dovesi, and Carla Roetti. Hartree-Fock ab initio treatment of crystalline systems. Vol. 48. Springer Science & Business Media, 2012.
- [2] Hohenberg, P., and W. J. P. R. Kohn. "Density functional theory (DFT)." *Phys. Rev* 136 (1964): B864.
- [3] Kohn, W., and L. J. Sham. "Phys. Rev. 140, A1133." (1965).
- [4] Oftedal, I. "The crystal structure of skutterudite and smaltite-chloanthite." *Z. Kristallogr. A* 66 (1928): 517-546.
- [5] Meisner, G. P. "Superconductivity and magnetic order in ternary rare earth transition metal phosphides." *Physica B+ C* 108.1-3 (1981): 763-764.
- [6] Shirovani, Ichimin, et al. "Superconductivity of filled skutterudites $\text{LaRu}_4\text{As}_{12}$ and $\text{PrRu}_4\text{As}_{12}$." *Physical Review B* 56.13 (1997): 7866..
- [7] BAGHDAD, SEHOUL. Contribution à l'étude des propriétés physiques des matériaux à base de terre rares méthode de premier principe. Diss. 2019.
- [8] Shirovani, Ichimin, et al. "Electrical and Magnetic Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Ru}_4\text{P}_{12}$ and $\text{CeOs}_4\text{P}_{12}$ with the Skutterudite Structure." *Journal of Solid State Chemistry* 142.1 (1999): 146-151.
- [9] Bauer, E. D., et al. "Kondo insulating behaviour in the filled skutterudite compound $\text{CeOs}_4\text{Sb}_{12}$." *Journal of Physics: Condensed Matter* 13.20 (2001): 4495.
- [10] Takeda, N., and M. Ishikawa. "The effect of La substitution and magnetic field on non-Fermi-liquid behaviour in $\text{CeRu}_4\text{Sb}_{12}$." *Journal of Physics: Condensed Matter* 13.26 (2001): 5971.
- [11] Torikachvili, M. S., et al. "Low temperature specific heat and magnetoresistance of the ferromagnetic semiconductor $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$." *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 54 (1986): 365-366..
- [12] Kjekshus, A. R. N. E., et al. "Compounds with the skutterudite type crystal structure. III. structural data for arsenides and antimonides." *Acta Chem. Scand. A* 28 (1974): 99-103.

- [13] Jeitschko, W., and D. Braun. "LaFe₄P₁₂ with filled CoAs₃-type structure and isotopic lanthanoid-transition metal polyphosphides." *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 33.11 (1977): 3401-3406.
- [14] Stetson, Ned T., Susan M. Kauzlarich, and Håkon Hope. "The synthesis and structure of two filled skutterudite compounds: BaFe₄Sb₁₂ and BaRu₄Sb₁₂." *Journal of Solid State Chemistry* 91.1 (1991): 140-147.
- [15] Evers, Christoph BH, Ludger Boonk, and Wolfgang Jeitschko. "Alkaline Earth Transition Metal Antimonides AT₄Sb₁₂ (A= Ca, Sr, Ba; T= Fe, Ru, Os) with LaFe₄P₁₂-Structure." *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 620.6 (1994): 1028-1032.
- [16] AMARI Malika. Contribution à l'étude des propriétés structurales, élastiques, électroniques et thermodynamiques de l'alliage Skutterudite SrFe₄Sb₁₂: Méthode de premier principe. Diss. 2018.
- [17] Galvan, Donald H. "Electronic Properties of NdOs₄Sb₁₂." *Research Letters in Materials Science* 2007 (2007).
- [18] Leithe-Jasper, A., et al. "Erratum: Ferromagnetic Ordering in Alkali-Metal Iron Antimonides: NaFe₄Sb₁₂ and KFe₄Sb₁₂ [*Phys. Rev. Lett.* 91, 037208 (2003)]." *Physical Review Letters* 93.8 (2004): 089904.
- [19] Sales, B. C., B. C. Chakoumakos, and D. Mandrus. "Thermoelectric properties of thallium-filled skutterudites." *Physical Review B* 61.4 (2000): 2475.
- [20] Hébert, Sylvie. "La recherche de nouveaux matériaux thermoélectriques." *Reflète de la physique* 41 (2014): 18-22.
- [21] RUNDQVIST, STIG. "Structure and bonding in skutterudite-type phosphides." *Ark. Kem.* 30 (1968): 103-114.
- [22] 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.
- [23] Chubilleau, Caroline. Influence d'inclusions de PbTe ou de ZnO sur les propriétés thermoélectriques de matériaux skutterudites. Diss. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2010.

- [24] Jeitschko, W., and D. Braun. "LaFe₄P₁₂ with filled CoAs₃-type structure and isotopic lanthanoid–transition metal polyphosphides." *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 33.11 (1977): 3401-3406.
- [25] RUNDQVIST, STIG. "Structure and bonding in skutterudite-type phosphides." *Ark. Kem.* 30 (1968): 103-114.
- [26] Laoufi, Samir Mustapha, et al. "Structural, electronic, elastic and thermodynamic properties of XFe₄P₁₂ (X= Tb and Dy) filled skutterudite using FP-LMTO method." *Optik* 127.18 (2016): 7382-7393.
- [27] Bérardan, David. *Etude de skutterudites de terres-rares (R) et de métaux d (M) du type RM₄Sb₁₂: de nouveaux matériaux thermoélectriques pour la génération d'électricité.* Diss. Université Paris XII Val de Marne, 2004.
- [28] Tritt, Terry M., ed. *Thermal conductivity: theory, properties, and applications.* Springer Science & Business Media, 2005.
- [29] Nakanishi, Yoshiki, et al. "Ultrasonic study of the ferromagnetic heavy fermion system SmFe₄P₁₂." *Journal of the Physical Society of Japan* 75.Suppl (2006): 192-194.
- [30] T. Ikeno, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 310 (2007) e298–e300.
- [31] E. Bauer, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 226–230 (2001) 674–676.
- [32] M. Matsunami, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 272–276 (2004) e41–e42.
- [33] Y. Lei, et al., *J. Alloys Compd.* 806 (2019) 537–542.
- [34] T.D. Matsuda, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 226–230 (2001) 66–67.
- [35] Nekous, M., et al. "Chemical bonding, magnetic and electronic properties, mechanical and dynamical stabilities of DyOs₄P₁₂ filled-skutterudite: DFT and QTAIM insight." *Materials Chemistry and Physics* 278 (2022): 125684.
- [36] Boudia, Keltouma, et al. "Investigations of structural, elastic, electronic and thermodynamic properties of lutetium filled skutterudite LuFe₄P₁₂ under pressure effect: FP-LMTO method." *Materials Science-Poland* 33.4 (2015): 867-878.
- [37] Yadav, Suchitra, Sujeet Chaudhary, and Dinesh K. Pandya. "Enhancing thermoelectric properties of p-type CoSb₃ skutterudite by Fe doping." *Materials Science in Semiconductor Processing* 127 (2021): 105721.
- [38] T. Yamada, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 310 (2007) 252–254.

- [39] M.B. Maple, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 310 (2007) 182–187.
- [40] C. Sekine, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 310 (2007) 229–231.
- [41] Sato, H., et al. "Anomalous transport properties in the filled skutterudites." *Journal of magnetism and magnetic materials* 258 (2003): 67-72.
- [42] N. Takeda, M. Ishikawa, *J. Magn. Magn. Mater.* 272–276 (2004) 64–65.
- [43] H. Sugawara, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 226–230 (2001) 48–50.
- [44] K. Takegahara, H. Harima, *J. Magn. Magn. Mater.* 310 (2007) 861–863.
- [45] Ch Paul, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 272–276 (2004) e373–e374.
- [46] R. Viennois, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 272–276 (2004) e113–e114.

***CHAPITRE II :
THEORIE DE LA
FONCTIONNELLE
DE LA DENSITE***

CHAPITRE II : THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

Nous présentons dans ce chapitre les fondements théoriques de la méthode ab initio utilisée dans ce travail. Nous commençons tout d'abord par les approximations quantiques fondamentales introduites pour résoudre l'équation de Schrödinger pour un système complexe, à savoir l'approximation de Born-Oppenheimer et l'approximation de Hartree-Fock. Nous introduisons par la suite le concept de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est basé principalement sur les théorèmes d'Hohenberg et Kohn (1964) et l'approche de Kohn et Sham (1965). Nous expliquons comment le potentiel d'échange-corrélation peut être traité à travers différentes approximations (LDA, GGA). Ensuite nous décrivons les différents choix possibles pour la base des fonctions d'ondes et pour la forme du potentiel, plus particulièrement les Ondes Planes Augmentées Linéarisées + Orbitales Locales (LAPW+IO) couplée au Potentiel Total (FP), qui sont implémentées dans le code WIEN2k que nous avons utilisé.

II.1. Introduction :

La compréhension des différentes propriétés physiques des matériaux consiste à étudier le système d'électrons en interaction entre eux et avec les ions. L'état de base du système N d'électron dans le cristal est extrêmement difficile, car chaque particule interagit avec toutes les autres particules. L'équation de Schrödinger devient à cause de ce fait insoluble en mathématiques. Plusieurs approximations ont été faites pour pallier à cette situation difficile. L'une des méthodes utilisées est la théorie fonctionnelle de la Densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn [1]. La DFT est le moyen le plus efficace de calculer les structures des bandes pour les solides, c'est pourquoi nous allons l'utiliser dans cette étude.

II.2. L'équation de Schrödinger :

L'équation de Schrödinger est l'équation fondamentale de la physique quantique comme la loi de Newton en physique classique. Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons. Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Mais dans ce cas, la mécanique classique s'avère être insuffisante et il faut faire appel à la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de Schrödinger qui s'écrit sous la forme [2] :

$$H\Psi = E\Psi \tag{II-1}$$

Où H représente l'hamiltonien du système cristallin, ψ sa fonction propre et E l'énergie propre. La fonction d'onde ψ dépend de toutes les particules du cristal.

L'hamiltonien H contient différentes formes d'énergie :

$$H = T_e + T_n + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} \tag{II-2}$$

Où :

L'énergie cinétique des électrons :

$$T_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \tag{II-3}$$

L'énergie cinétique des noyaux :

$$T_n = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_i^2 \tag{II-4}$$

L'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux :

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \tag{II-5}$$

CHAPITRE II : THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

L'énergie potentielle d'attraction noyaux _ électrons :

$$V_{n-e} = - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \quad (\text{II-6})$$

L'énergie potentielle de répulsion entre les électrons :

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II-7})$$

Donc, on peut écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante [2] :

$$H\Psi = \left[- \sum_i^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_I^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_I^2 - \sum_{I,i} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \quad (\text{II-8})$$

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (II-1) n'est possible que pour les systèmes hydrogénoïdes mais dans la plupart des cas, il faut faire recours à des approximations, en particulier à celle de Born-Oppenheimer.

II.3. Approximation de Born-Oppenheimer :

Les noyaux sont très lourds comparés aux électrons (1836 fois pour l'hydrogène), par conséquent, leur vitesse est plus faible. Born et Oppenheimer (1927) ont proposé un schéma qui permet de séparer le mouvement des noyaux de celui des électrons. En effet, lorsque le noyau se meut, les électrons vont répondre instantanément à ce mouvement en occupant toujours les états de cœur de leurs configurations nucléaires. Les positions des noyaux peuvent donc être considérées comme « figées » et deviennent invariables. Dans ce contexte, leur énergie cinétique peut être négligée dans un premier temps et leur énergie potentielle répulsive devient une constante.

Ce découplage de la dynamique électronique et nucléaire est connu sous le nom d'approximation adiabatique ou approximation de Born-Oppenheimer [3] [Born (1927)]. Le terme « adiabatique » se rapporte au fait que les mouvements des noyaux sont considérés suffisamment lents pour ne pas induire de transitions électroniques ; par

CHAPITRE II : THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

conséquents les deux sous-ensembles « électrons » et « noyaux » n'échangent pas d'énergie dans le cadre de cette approximation. Pour plus de détails [4].

L'Hamiltonien de l'équation (II-2), en tenant compte de cette approximation, devient ce qu'on appelle l'Hamiltonien électronique :

$$H = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II-9})$$

Le problème de n électrons devient ainsi plus simple, mais reste encore impossible à résoudre. Cependant, d'autres approximations sont nécessaires.

II.4. Approximation de Hartree-Fock (1928-1930) :

L'approximation de Hartree-Fock (AHF) (1928) [5] est basée sur le modèle à électrons indépendants, c'est-à-dire que chaque électron se déplace seul dans le champ moyen généré par les noyaux et d'autres électrons, c'est-à-dire que notre problème passe d'un grand nombre d'électrons à un seul électron, donc :

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{II-10})$$

alors que :

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (\text{II-11})$$

où :

$$U_i(r_i) = - \sum_K \frac{Z_K e^2}{4\pi|r_i - R_K|} \quad \text{Représente le potentiel de l'électron } i \text{ dans le champ}$$

des noyaux K .

$$V_i(r_i) = - \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0|r_i - r_j|} \quad \text{Représente le potentiel effectif de Hartree.}$$

Donc la fonction d'onde électronique du système est alors le produit direct des fonctions d'ondes mono-électroniques $\varphi_i(r_i)$:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_{i=1}^N \varphi_i(r_i) \quad (\text{II-12})$$

L'énergie totale du système est décrite comme la somme des énergies approuvées pour chaque cas électronique :

CHAPITRE II : THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

$$E = \sum_i \varepsilon_i \quad (\text{II-13})$$

L'équation de Schrödinger pour les électrons devient :

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \varphi_i(r_i) = \varepsilon_i \varphi_i(r_i) \quad (\text{II-14})$$

En 1930, Fock [6] a montré que les solutions de l'hamiltonien (II.2) violent le principe d'exclusion de Pauli, car elles ne sont pas antisymétriques par rapport à l'échange de deux électrons quelconques. L'antisymétrisation de la fonction d'onde électronique s'écrit, en permutant deux électrons par exemple :

$$\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_{Ne}) = -\varphi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_{Ne}) \quad (\text{II-15})$$

Une telle description obéit donc au principe d'exclusion de Pauli qui impose à deux électrons de mêmes nombres quantiques de ne pouvoir occuper simultanément le même état quantique, ainsi qu'à l'indiscernabilité des électrons. Or, dans la formulation de Hartree de la fonction d'onde, cela n'est pas le cas, car l'électron i occupe précisément l'état i . Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le Principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un « *déterminant de Slater* » des fonctions d'ondes mono-électroniques.

$$\varphi(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1, \vec{r}_2 \vec{\sigma}_2, \dots, \vec{r}_{Ne} \vec{\sigma}_{Ne}) = \frac{1}{\sqrt{Ne!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_1(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) \dots \dots & \varphi_1(\vec{r}_{Ne} \vec{\sigma}_{Ne}) \\ \varphi_2(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_2(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) \dots \dots & \varphi_2(\vec{r}_{Ne} \vec{\sigma}_{Ne}) \\ \dots & \dots & \dots \\ \varphi_{Ne}(\vec{r}_1 \vec{\sigma}_1) & \varphi_{Ne}(\vec{r}_2 \vec{\sigma}_2) \dots \dots & \varphi_{Ne}(\vec{r}_{Ne} \vec{\sigma}_{Ne}) \end{vmatrix} \quad (\text{II-16})$$

Où \mathbf{r} et $\boldsymbol{\sigma}$ sont les variables d'espace et de spin, respectivement.

Ecrit sous cette nouvelle forme, la fonction d'onde électronique totale est antisymétrique par rapport à une permutation de deux électrons. Les équations de Hartree-Fock s'écrivent sous la forme suivante :

CHAPITRE II : THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r) + V_x(r) + V_H(r) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II-17})$$

Où $V_x(r)$ est le potentiel non linéaire et non local d'échange introduit par Fock, il est défini par son action sur une fonction d'onde $\varphi_i(r)$:

$$V_x(r) \varphi_i(r) = \sum_{j \neq i}^{N_e} \int dr' \frac{\varphi_j^*(r') \varphi_i(r)}{|r - r'|} \varphi_j(r) \quad (\text{II-18})$$

Ces équations de Hartree-Fock sont difficiles à résoudre quand le système étudié comporte un grand nombre d'électrons. Les interactions électrons-électrons produisent des termes d'énergie supplémentaires en plus de ceux de l'approximation de Hartree-Fock (AHF), qui sont appelés termes d'énergie de corrélation selon Wigner [7].

Toute une catégorie de méthodes, dites d'interaction de configurations s'est construite sur cette base. Leur objectif est d'aboutir à une solution exacte de l'équation de Schrödinger. Malheureusement le nombre de configurations croît rapidement avec le nombre d'électrons mis en jeu, ce qui limite la portée des calculs à de tous petits systèmes.

En principe l'AHF pose un problème du fait du caractère non local du potentiel d'échange. De plus, cette méthode ne tient pas compte des effets de corrélation entre électrons de spins antiparallèles.

II.5. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT):

L'idée principale de la DFT est de décrire un système d'électrons en interaction à travers sa densité et non pas à travers la fonction d'onde de chaque électron. Dans la DFT, les états des N électrons du système sont déterminés en appliquant le principe variationnel à une fonctionnelle, c.-à-d. une fonction d'une autre fonction, la première étant l'énergie totale et la deuxième la densité électronique $\rho(r)$.

La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) est l'une des techniques les plus couramment utilisées dans les domaines relatifs à la physique computationnelle de la matière

CHAPITRE II : THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

condensée, qui a été inventée et développée à l'origine par Kohn, Hohenberg et Sham (Hohenberg et Kohn, 1964 [1] ; Kohn et Sham, 1965) [4], elle a fourni une approche moderne pour étudier les propriétés de l'état fondamental des atomes, des molécules et des solides. Hohenberg et Kohn ont réduit les nombreux problèmes corporels de N électrons avec des coordonnées spatiales 3N par les moyens suivants employant le concept de fonctionnel de la densité d'électrons:

$$\rho(\mathbf{r}) \geq 0 \quad \text{Avec} \quad \rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{II-19})$$

$$\int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_e \quad (\text{II-20})$$

II.5.1. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de base de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg-Kohn (1964) [8]. Cette approche s'applique pour tout système à plusieurs particules en interaction évoluant dans un potentiel externe. Elle repose sur deux théorèmes :

II.5.1.a Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

« *L'énergie totale de l'état fondamental E est une fonctionnelle unique de la densité des particules $\rho(\mathbf{r})$ pour un potentiel externe $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ donné.* » Ce théorème met en évidence une correspondance unique entre le potentiel extérieur et la densité électronique. Puisque celle-ci fixe le nombre d'électrons, alors elle détermine aussi de manière unique la fonction d'onde et les propriétés électroniques du système. Ainsi, pour un système donné, l'énergie s'écrit comme suit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II-21})$$

$$\Rightarrow E[\rho(\mathbf{r})] = F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II-22})$$

CHAPITRE II : THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

Avec $F_{HK} = T_e[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)]$, qui est la fonctionnelle de Hohenberg-Kohn contenant l'énergie cinétique et l'énergie potentielle dues à l'interaction répulsive électron-électron.

II.5.1.b Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Le deuxième théorème fondateur de la DFT s'énonce : « L'énergie atteint son minimum pour la densité réelle. Par conséquent, la densité de l'état fondamental peut être obtenue à partir du principe variationnel » Ce deuxième théorème découle du fait que, la fonctionnelle de l'énergie totale de tout système à plusieurs particules possède un minimum qui correspond à l'état fondamental. La densité de particules de l'état fondamental vérifie :

$$E[\rho_0] = \text{Min } E[\rho] \quad (\text{II-23})$$

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

Cependant, comme l'état fondamental est concerné, il est possible de remplacer la fonction d'onde du système ($3 N_e$ dimensions dans l'espace de Hilbert) par la densité de charge électronique (3 dimensions dans l'espace réel), qui par conséquent devient la quantité fondamentale du problème. En principe, le problème se résume à minimiser l'énergie totale du système en respectant les variations de la densité régie par la contrainte sur le nombre de particules $\int \rho(\vec{r}) d^3 r = N_e$, à ce stade la DFT permet de reformuler le problème, pas de le résoudre compte tenu de la méconnaissance de la forme de la fonctionnelle $F_{HK}[\rho]$.

II.6. Approche de Kohn-Sham 1965 :

En 1965, Kohn et sham [9] ont développé une approche (basée sur la DFT) dans laquelle ils ramènent le système réel composé de N électrons interagissant à un système fictif de N électrons indépendants de même densité électronique que le système réel. En effet, l'intérêt vient du fait que les expressions de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle, pour un système sans interaction sont connues.

Pour le système fictif, les théorèmes de Hohenberg et Kohn s'appliquent également. La fonctionnelle de la densité $E[\rho]$ pour le système interactif peut être exprimée par l'expression suivante :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \quad \text{(II-24)}$$

Où :

$T_0[\rho(\vec{r})]$ → L'énergie cinétique du système d'électrons sans interaction.

$E_H[\rho(\vec{r})]$ → Le terme de Hartree.

$E_{XC}[\rho(\vec{r})]$ → Le terme qui comprend les effets de l'échange et corrélation

$V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ → L'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le choix de Kohn et Sham de se référer à un système fictif de N électrons sans interaction implique la résolution de N équations de Schrödinger « mono électroniques ». Cela nous amène à réécrire le problème sous la forme de trois équations interdépendantes. Les équations de Kohn et Sham sont les suivantes :

➤ La première donne la définition du potentiel effectif ressenti par les électrons :

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{ext} + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC}[\rho(\vec{r})] \quad \text{(II-25)}$$

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

$$V_{XC}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad \text{(II-26)}$$

CHAPITRE II : THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

- La seconde équation utilise le potentiel V_{eff} estimé dans les N équations de Schrödinger afin d'obtenir les φ_i :

$$H_{KS}\varphi_{i(\vec{r})} = \left[\frac{-\hbar^2}{2m_e} + V_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \varphi_{i(\vec{r})} = \varepsilon_i \varphi_{i(\vec{r})} \quad i=1,\dots,N \quad (\text{II-27})$$

- La troisième équation donne l'expression de la densité électronique en fonction des N fonctions d'onde φ_i obtenues :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_{i(\vec{r})}|^2 \quad (\text{II-28})$$

Vu leur interdépendance, ces trois équations doivent être résolues de manière auto-cohérente. En débutant à partir d'une certaine densité initiale, un potentiel V_{eff} est obtenu pour lequel l'équation (II-27) est résolue et une nouvelle densité électronique est alors déterminée. A partir de cette nouvelle densité, un nouveau potentiel effectif peut être calculé. Ce processus est répété de façon auto-cohérente jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, *i.e.* jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente (correspondant au critère de convergence fixé).

II.7. Résolution des équations de Kohn-Sham :

Les équations de Hartree-Fock et Kohn-Sham étant similaires, les mêmes techniques mathématiques peuvent être utilisées pour trouver leurs solutions. Dans ce cas, on peut mettre les orbitales de Kohn-Sham sous la forme :

$$\Psi_{i(\vec{r})} = \sum C_{ij} \varphi_{j(\vec{r})} \quad (\text{II-29})$$

Où $\varphi_{j(\vec{r})}$ sont les fonctions de base et C_{ij} les coefficients du développement. La solution de l'équation de Kohn-Sham est obtenue en trouvant les coefficients C_{ij} qui optimisent l'énergie. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

CHAPITRE II : THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{II-30})$$

H: hamiltonien de Kohn-Sham.

S : matrice de recouvrement (chevauchement).

Ensuite, la nouvelle densité de charge ρ_{out} est construite avec les vecteurs propres de cette équation séculaire en utilisant la densité de charge totale qui peut être obtenue par une sommation sur toutes les orbitales occupées. Si les calculs ne concordent pas, on mélange les deux densités ρ_{in} et ρ_{out} de la manière suivante :

$$\rho_{out}(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II-31})$$

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II-32})$$

Où i est le numéro de l'itération et α un coefficient ou paramètre de mélange. Les fonctions d'ondes $\varphi_i(\vec{r})$ connues sous le nom d'orbitales de Kohn-Sham. Comme mentionné ci-dessus, la résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent illustré par l'organigramme de la **Figure II.1**.

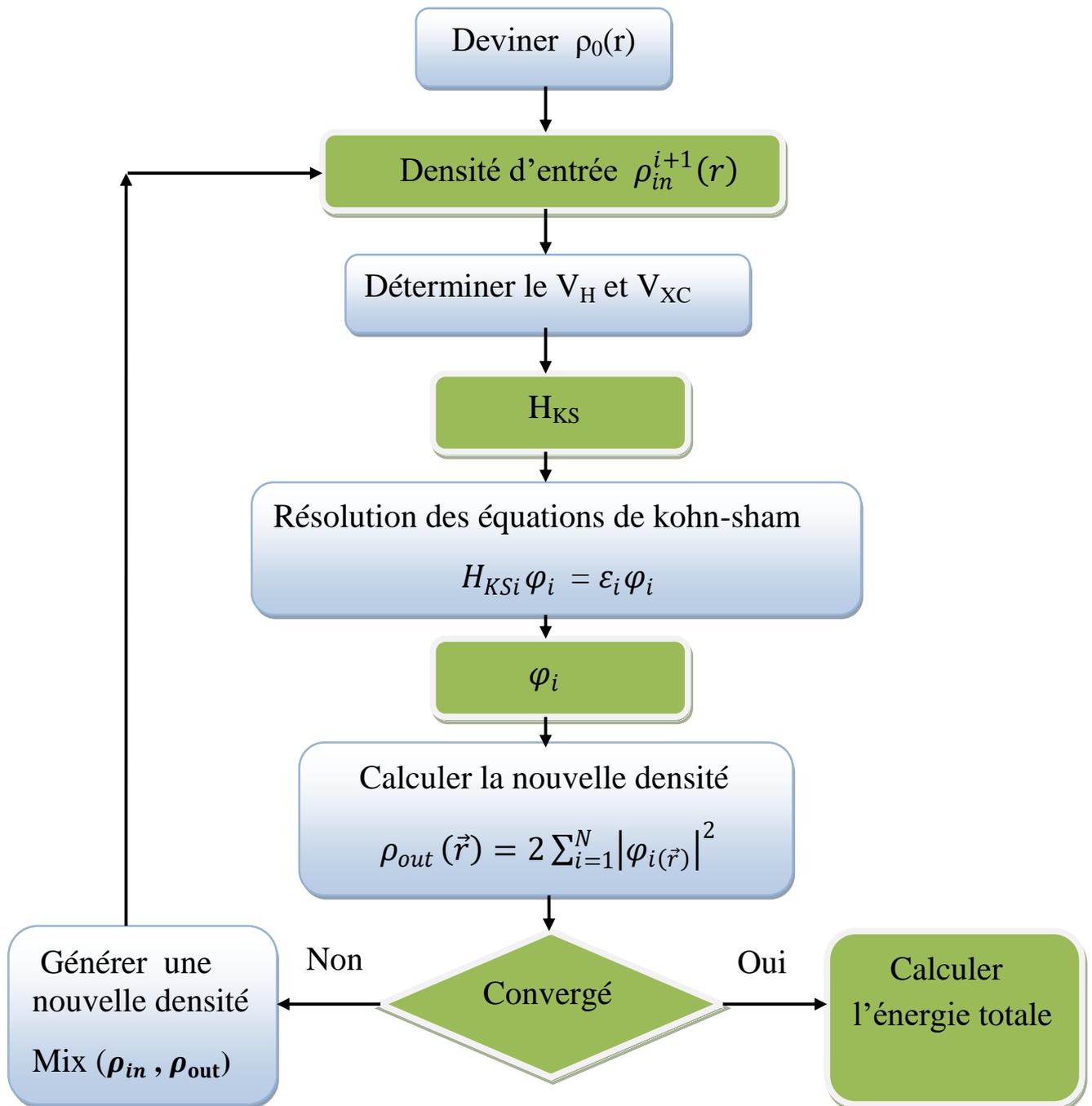


Figure II.1 : Diagramme pour la nième itération du traitement auto-cohérent (self-consistent) pour résoudre les équations de Hartree-Fock ou de Kohn-Sham.

II.8. La fonctionnelle d'échange-corrélation :

Le fait que la DFT ne donne aucune information sur la forme de la fonctionnelle échange-corrélation, l'approximation introduite pour sa détermination doit être applicable pour différents systèmes. Les effets qui résultent des interactions entre les électrons sont de trois catégories :

❖ **L'effet d'échange**, encore appelé corrélation de fermi, résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit. Cet effet est directement relié au principe de Pauli et ne fait absolument pas intervenir la charge de l'électron. L'approximation de **Hartree-Fock** [10] le prend en compte de manière naturelle, à cause de l'antisymétrie du déterminant de Slater représentant la fonction d'onde Φ .

❖ **La corrélation de coulomb** est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\left| \frac{1}{r-r'} \right|$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin. Cet effet est négligé par la théorie de **Hartree-Fock**.

❖ **La correction de "self interaction"**, le troisième effet provient du fait que les fonctions d'onde électroniques sont formulées en termes de particules indépendantes, et doit conduire à un comptage correct du nombre de paires d'électrons. L'approche de *Kohn-Sham* [11] impose au terme d'échange-corrélation de prendre en charge, en plus de tout cela, la correction du terme d'énergie cinétique. En effet, même si la densité du système fictif considéré est la même que celle du système réel, l'énergie cinétique déterminée est différente de l'énergie réelle, à cause de l'indépendance artificielle des fonctions d'onde.

Le calcul de l'énergie et du potentiel d'échange-corrélation repose sur un certain nombre d'approximations.

II.8.1. Approximation de la densité locale (LDA) :

La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation. Ils ont utilisé l'approximation locale dite « LDA » [12, 13,14], cette dernière stipule qu'en première approximation la densité peut être considérée comme étant localement constante. On peut donc définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho \varepsilon_{xc}(r) d^3r \quad \text{(II-33)}$$

Où $\varepsilon_{xc}(r)$ est la contribution à l'énergie d'échange corrélation par électron dans un gaz homogène. Notons qu'elle est fonction de r d'où la localité contrairement à l'échange non local dans HF. La LDA consiste à considérer $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ comme une fonctionnelle locale de la densité électronique $\rho(r)$, c'est-à-dire qu'elle dépend de la densité en r :

$$\varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_{hom}[\rho(r)] \quad \text{(II-34)}$$

La généralisation de la LDA au cas où une polarisation des spins est prise en compte conduit naturellement à la LSDA où S désigne le spin électronique. Introduire le spin consiste à considérer deux population $\rho(\uparrow)$ et $\rho(\downarrow)$ dans la matrice de densité et à formuler le potentiel dépendant du spin (α) pour l'échange et à la corrélation $v_{xc}^\alpha(r)$, avec $\alpha = \uparrow$ ou \downarrow . Le système est décrit par deux fonctions dans un espace à dimensions. ε_{xc} est maintenant fonction des deux spins $\varepsilon_{xc}(\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r))$ ainsi définit en l'approximation de la LSDA à l'énergie d'échange - corrélation de la manière suivant :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow] = \int d^3r \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) \quad \text{(II-35)}$$

Où $\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow)$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz d'électrons homogène. L'équation d'onde est réécrite pour les deux canaux de spins :

CHAPITRE II : THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

$$\nabla^2 + v_{eff}^\uparrow(\vec{r}) - \varepsilon_i^\uparrow(\vec{r}) = 0 \quad (\text{II-36})$$

$$\nabla^2 + v_{eff}^\downarrow(\vec{r}) - \varepsilon_i^\downarrow(\vec{r}) = 0 \quad (\text{II-37})$$

Dans les deux équations (II-36) et (II-37) le potentiel effectif ne montre pas une dépendance en spin pour ses composantes de potentiel extérieur et d'interaction électrostatique, mais uniquement pour la contribution d'échange - corrélation :

$$v_{eff}^\downarrow(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \frac{E_{xc}(\uparrow,\downarrow)}{dp^\uparrow(\vec{r})} \quad (\text{II-38})$$

$$v_{eff}^\uparrow(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \frac{E_{xc}(\uparrow,\downarrow)}{dp^\downarrow(\vec{r})} \quad (\text{II-39})$$

On a vu tout le long de cette section que dans son expression la DFT est exacte mais le potentiel effectif comprend le terme v_{ext} qui est loin d'être connu. Dans ce terme l'échange peut être connu exactement car il découle du principe de Pauli mais la corrélation ne peut être obtenue que par la paramétrisation des résultats de calculs de type Monte-Carlo [15] ou dynamique moléculaire. C'est ce type de paramétrisation pour $\varepsilon_{xc}[\rho^\uparrow, \rho^\downarrow]$ tels que ceux anciens de Dirac [15], et Wigner [16] ou d'autres plus récents, ex. Von Barth et Hedin [17], et Vosko, Wilk et Nusair (VWN) [18]. Ils conduisent tous à des résultats similaires et obtenus avec une précision numérique de ε_{xc} tel que le calcul du terme E_{xc}^{LSDA} suffisamment fiable.

Dans la pratique, la méthode LDA se montre plus performante que les calculs Hartree-Fock. On constate cependant qu'en général cette approximation a tendance à raccourcir les longueurs de liaison dans les molécules et, par conséquent, à surestimer les énergies de liaison. De plus, il est très fréquent que les barrières d'activation des réactions chimiques soient largement sous-estimées. Les fréquences de vibration sont par contre généralement en bon accord avec l'expérience (l'écart étant souvent inférieur à 5 %).

CHAPITRE II : THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

Depuis 1985 d'énormes efforts ont contribué à l'amélioration des fonctionnelles d'échange-corrélation. Ces travaux ont débouché sur une deuxième génération de fonctionnelles incluant l'inhomogénéité de la densité électronique : ces fonctionnelles prennent donc en compte la densité électronique ainsi que son gradient.

II.8.2. L'approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres, elle a été moins exacte avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée de tenir en compte les variations locales de la densité.

Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA (Généralise Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et de son gradient :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|] d^3\vec{r} \quad (\text{II-40})$$

Où $\varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuelle de densité non uniforme.

L'utilisation des fonctionnelles de type GGA permet d'accroître de façon significative la précision des calculs en comparaison avec la description fournie par la LDA en particulier pour l'énergie de liaison des molécules. Ce qui est à l'origine de l'utilisation massive de la DFT par les chimistes dans les années 90.

II.8.3. Formalisme de la méthode LDA+U :

L'idée principale de la méthode LDA+U est la même que pour le modèle d'impureté d'Anderson ou le modèle de Hubbard: séparer les électrons en deux sous-systèmes les électrons **d** localisés pour lesquels l'interaction de Coulomb **d - d** est prise en compte via un

CHAPITRE II : THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

terme de Hubbard, et les électrons (\mathbf{s} , \mathbf{p}) délocalisés décrit par un potentiel à un électron indépendant de l'orbitale (LDA). Il s'agit donc de modifier la partie de l'énergie LDA qui est responsable de l'interaction entre les électrons localisés en se basant sur un Hamiltonien modèle de type Hubbard. On introduit donc une correction pour les états localisés et la fonctionnelle de l'énergie devient

$$E[\rho, \rho_i] = E^{LDA}[\rho] + \Delta E_{cor}[\rho_i] \quad (\text{II-41})$$

Où ρ est la densité de charge totale et ρ_i l'ensemble des occupations des orbitales des états localisés. ΔE_{cor} , est de la forme :

$$\Delta E_{cor}[\rho_i] = -E_{dd}^{LDA}[\rho_d] + E^H[\rho_i] \quad (\text{II-42})$$

où E_{dd}^{LDA} est l'interaction électron-électron pour les états localisés en LDA et qui ne dépend que du nombre total d'électron $\rho_d = \sum_i \rho_i$. Cette dépendance n'est évidemment pas satisfaisante si l'on veut respecter les règles de Hund. Ce terme est donc soustrait à l'énergie totale LDA et d'un autre côté nous ajoutons une expression de Hartree pour l'interaction $\mathbf{d} - \mathbf{d}$ avec un paramètre de Coulomb U . Dans un souci de compréhension nous omettons pour l'instant l'interaction d'échange et la non-sphéricité des termes d'interaction. L'énergie d'interaction de Hartree entre les orbitales \mathbf{d} est fonction de l'occupation particulière de chacune des orbitales

$$E^H[\rho_i] = \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} \rho_i \rho_j \quad (\text{II-43})$$

En revanche l'énergie de Hartree prise en compte en LDA, ne dépend pas de l'occupation particulière de chaque orbitale, mais de l'occupation totale des orbitales $\rho_d = \sum_i \rho_i$

$$E_{dd}^{LDA} = \frac{U}{2} \rho_d (\rho_d - 1) \quad (\text{II-44})$$

La correction $\Delta E_{cor}[\rho_i]$ à apporter à la LDA s'écrit donc sous la forme suivante :

$$\Delta E_{cor}[\rho_i] = -\frac{U}{2} \rho_d (\rho_d - 1) + \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} \rho_i \rho_j \quad (\text{II-45})$$

CHAPITRE II : THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE

La méthode LDA+U dépasse le cadre de l'approximation LSDA et permet de restaurer la discontinuité du potentiel d'échange-corrélation à la traversée de la bande interdite, c'est-à-dire lorsque l'on passe du système à N électrons, au système à $N+1$ électrons. Nous avons montré dans la section précédente que ceci était rendu possible par l'introduction d'une nouvelle fonctionnelle énergie totale de la densité :

$$E^{\text{LDA+U}} = E^{\text{LSDA}} + E^{e-e} - E_{\text{dc}}^{\text{LSDA}} \text{ avec } E_{\text{dc}}^{\text{LSDA}} = \frac{U}{2}\rho(\rho - 1) - \frac{J}{2}\sum_{\sigma}\rho^{\sigma}(n\rho^{\sigma} - 1) \quad (\text{II-46})$$

Dans laquelle les corrélations pour les électrons des états localisés étaient prises en compte de manière explicite. Dans cette nouvelle expression de la fonctionnelle énergie totale, les effets d'échange, de non-sphéricité des orbitales \mathbf{d} , ainsi que l'invariance du système par rapport au système d'axes choisi sont inclus. Cependant le problème de cette correction est la détermination des valeurs de U de l'interaction électron-électron intra-site et de l'interaction d'échange J . La valeur de U généralement utilisée est obtenue à partir des calculs où on peut l'extraire à partir des résultats expérimentaux.

Références :

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 136. 864 (1969).
- [2] in Bitbol, Michel et Darrigol, Olivier (eds.), Erwin Schrödinger. Philosophy and the birth of quantum mechanics. Philosophie et naissance de la mécanique quantique, Editions Frontières, Paris, 1993, p.161-190
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physik., 84, (1927) 457.
- [4] KOHANOF J, Electronic Structure calculations for solids and molecules, (Cambridge university press 2006, pages 6-9).
- [5] D.B. Meadowcraft, P.G. Meier, A.C. Warren, Energy Convers. 12 (1972) 145.
- [6] V. Z. Fock, Phys. Rev. 61, 126 (1930).
- [7] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864, (1964).
- [9] W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev. B 140, (1965) 1133.
- [10] E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1001 (1934).
- [11] W. Kohn L.J. Sham, Phys. Rev.140, A1133 (1965).
- [12] J. C. Slater, Phys. Rev. 81,385 (1951).
- [13] J. Callaway and N. H. March, Solid State Physics 38, 135 (1984).
- [14] R. M. Dreizler and J. da Provincia, Density Functional Methods in Physics (Plenum, New York) (1985).
- [15] D. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 4264 (1980).
- [16] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Philos. Soc. 26, 376 (1930).
- [17] E. Wigner, Phys. Rev. 46, 1002 (1934).
- [18] U. V. Barth, L. Hedin, J. Phys. C 5,1629 (1972). L. Hedin, B. I. Lundqvist. J. Phys.C4, 2064(1971).

CHAPITRE III :
METHODES DE
CALCUL

CHAPITRE III : METHODES DE CALCUL

Nous avons donc maintenant une approximation nous permettant de calculer l'énergie totale d'un système grâce à l'approche de Kohn et Sham de la DFT. Pour résoudre les équations de Kohn et Sham, on utilise le développement des fonctions d'onde sur une base d'ondes planes. Les ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) constituent une méthode de calcul plus précise pour estimer les propriétés physiques d'un matériau. Cette méthode a été développée par Andersen, après avoir amélioré la méthode dite des ondes planes augmentées (APW) élaborée par Slater.

III.1. La méthode APW :

En 1937, J.C. Slater [1] a introduit l'approximation muffin-tin pour décrire le potentiel cristallin. Il a développé une nouvelle méthode la méthode des ondes planes augmentées (APW) [2,3]. Après cette approximation, on a deux régions dans la maille d'unité, des sphères muffin-tin (MT) près des noyaux atomiques et de rayons R_α , et une région interstitielle restante. Le potentiel et les fonctions d'onde entre les atomes sont considérés comme étant lisses, ce potentiel est de symétrie sphérique et les fonctions d'onde sont des fonctions radiales, solutions de l'équation radiale de Schrödinger. (Figure II.1)

La fonction d'onde est donnée par la relation suivante :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{(III-1)}$$

Où R_α est le rayon de la sphère MT, Ω le volume de la cellule, C_G et A_{lm} les coefficients du développement en harmoniques sphériques Y_{lm} .

La fonction $U_l(\mathbf{r})$ est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale qui s'écrit sous la forme :

CHAPITRE III : METHODES DE CALCUL

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

Avec $\mathbf{V}(\mathbf{r})$ représente le potentiel Muffin-Tin et E_l l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par l'équation (III-2) sont automatiquement orthogonales, qui disparaissent en limite de sphère [1] comme le montre l'équation de Schrödinger suivante :

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

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

Pour continuer sur les limites des sphères, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes. Ces coefficients sont ainsi exprimés par l'expression suivante :

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

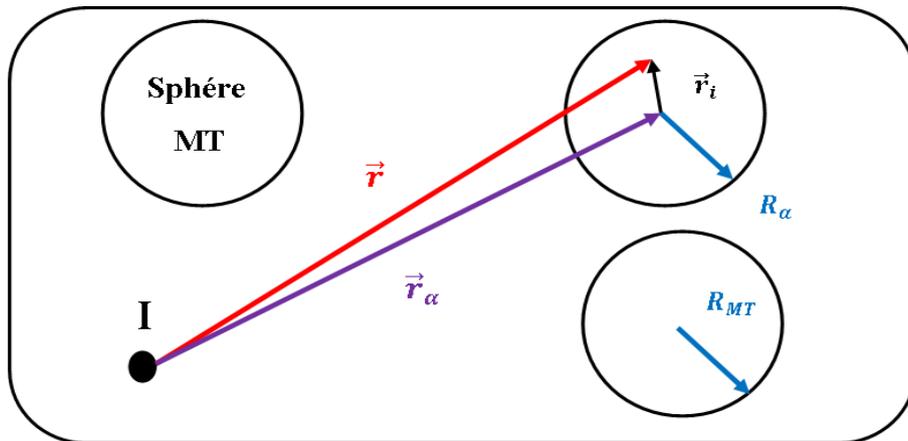


Figure III.1 : Potentiel «Muffin-Tin».

CHAPITRE III : METHODES DE CALCUL

La méthode APW ainsi construite présente quelques difficultés liées à la fonction radiale $U_l(\mathbf{R}_\alpha)$ qui apparaît au dénominateur de l'équation (III-4): Le problème principal est que la valeur de $U_l(\mathbf{R}_\alpha)$ peut devenir nulle à la surface de la sphère MT, ce qui conduit à une séparation des fonctions radiales par rapport aux fonctions d'ondes planes. Pour résoudre ce problème, *Koelling* [4] et *Andersen* [5] ont suggéré une modification consistant à représenter la fonction d'onde $\Phi(\mathbf{r})$ à l'intérieur des sphères par un ensemble linéaire de fonctions radiales $U_l(r)$ et leurs dérivées par rapport à l'énergie ($\dot{U}_l(r)$); donnant naissance à la méthode FP-LAPW.

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

La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW) est une amélioration de la méthode des ondes planes augmentées (APW) de Slater. Cette amélioration est réalisée en divisant la maille unitaire en sphères atomiques non chevauchées centrées sur les sites atomiques.

Les fonctions U_l sont définies comme dans la méthode APW (III-3) et la fonction $\dot{U}_l(\mathbf{r})Y_{lm}(\mathbf{r})$ doit satisfaire la condition suivante :

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

Les fonctions d'onde ainsi augmentées deviennent les fonctions de base (LAPW) de la méthode FP-LAPW :

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{K})\mathbf{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{(III-6)}$$

Où les coefficients B_{lm} correspondent à la fonction $\dot{U}_l(\mathbf{r})$ et sont de même nature que

CHAPITRE III : METHODES DE CALCUL

les coefficients A_{lm} . Par conséquent, la fonction U_l peut être développée en fonction de sa dérivée \dot{U}_l et de l'énergie E_l .

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

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

Par contre la méthode LAPW est assurée par la continuité de la fonction d'onde à la surface de la sphère MT.

La méthode APW reproduit correctement les fonctions d'onde. Le passage vers la méthode LAPW introduit des erreurs de l'ordre de $(E - E_l)^2$ sur la fonction d'onde et des erreurs de l'ordre de $(E - E_l)^4$ sur l'énergie de bande. 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.

III.2.1. Le rôle de la linéarisation :

Nous avons cité précédemment que les erreurs sur la fonction d'onde sont de l'ordre de $(E - E_l)^2$ et celles sur les énergies de bande sont de l'ordre de $(E - E_l)^4$, ce qui indique qu'il faut choisir un paramètre E_l près du central de la bande, c'est pour assurer des résultats raisonnables et d'utiliser l'ordre connu des erreurs pour optimiser le choix de E_l , et pour calculer l'énergie totale du système.

Dans chaque cas du cœur, les deux fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ sont orthogonales, sauf lorsque les états du cœur n'ont pas le même état.

L'effet de cette orthogonalité imprécise dans la méthode (FP-LAPW) est sensible aux

CHAPITRE III : METHODES DE CALCUL

choix de E_l , car il y a un chevauchement entre les bases (FP-LAPW) et les états de base du cœur dans le spectre d'énergie ces états sont appelés bandes imaginaires. Pour éliminer les bandes fantômes du spectre, le paramètre d'énergie E_l peut être fixé égal à l'énergie de l'état de base.

III.3. Développement en orbitales locales :

La méthode LAPW permet d'obtenir des calculs bien précis pour une bande au voisinage des énergies de linéarisation E_l [6]. Mais il y a des matériaux pour lesquels cette condition n'est pas valable, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f [7,8] et les métaux de transition [9,10]. Pour résoudre ce problème, on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales.

III.3.1. La méthode LAPW+LO :

En 1991, Singh [11] a introduit l'idée des orbitales locales (LO), pour éviter l'utilisation de plusieurs fenêtres, en utilisant une troisième catégorie de fonctions de base. Cette idée est 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 des de ces fonctions.

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(r, E_l) + B_{lm}U_l(r, E_l) + C_{lm}U_l(r, E_l)]Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{(III-8)}$$

Où les coefficients C_{lm} sont de la même nature que les coefficients A_{lm} et B_{lm} définis précédemment.

Les orbitales locales peuvent être utilisées après traitement des états du semi-cœur pour améliorer la base par rapport aux bandes de conduction. Cette amélioration de la

CHAPITRE III : METHODES DE CALCUL

méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarité basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originale à une classe de composés beaucoup plus large.

III.3.2. La méthode APW+lo :

Sjösted, Nordström et Singh [12] 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 suivantes :

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

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

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

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad \text{(III-10)}$$

Dans le 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 [13].

CHAPITRE III : METHODES DE CALCUL

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

Dans la méthode des ondes planes améliorées linéaires à plein potentiel (FP-LAPW) [2], aucune approximation de la forme potentielle ou de la densité de charge ne se produit. Pour cela, ils ont été développés en harmoniques de réseau dans chaque sphère atomique, et en série de Fourier dans les régions interstitielles. C'est l'origine du nom Plein-Potentiel. Par conséquent, cette méthode assure la continuité des potentiels à la surface de la bille MT et son évolution comme suit :

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

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

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

III.5. Le code de calcul WIEN2K :

La méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (LAPW), est implémentée dans le code de calcul Wien2k développé par Blaha et ses collaborateurs [14], dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

La méthode LAPW Wien2K consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHELL SCRIPT.

L'initialisation consiste à faire fonctionner des petits programmes auxiliaires qui génèrent :

- **NN** : Un programme qui donne les distances entre plus proches voisins, qui aident à déterminer le rayon atomique de la sphère.

CHAPITRE III : METHODES DE CALCUL

- **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** : 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** : Génère une maille k dans la zone de Brillouin.
- **DSTART** : Génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans **LSTART**. Alors un cycle self consistant est initialisé et répété jusqu'à ce que le critère de convergence soit atteint. Ce cycle s'inscrit dans les étapes suivantes :
- **LAPW0** : Génère le potentiel pour 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.
- **MIXER** : Mélange les densités d'entrée et de sortie.

CHAPITRE III : METHODES DE CALCUL

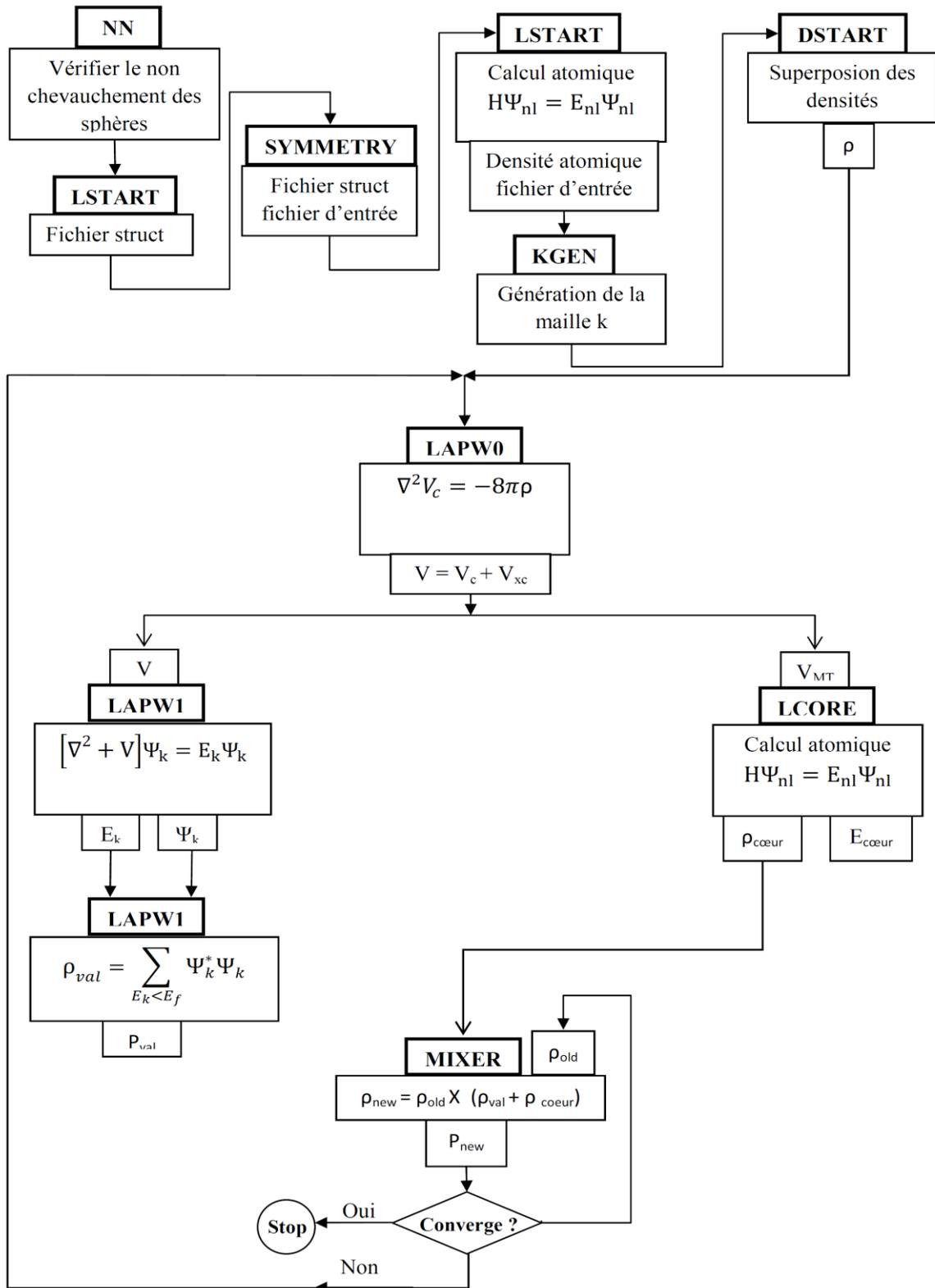
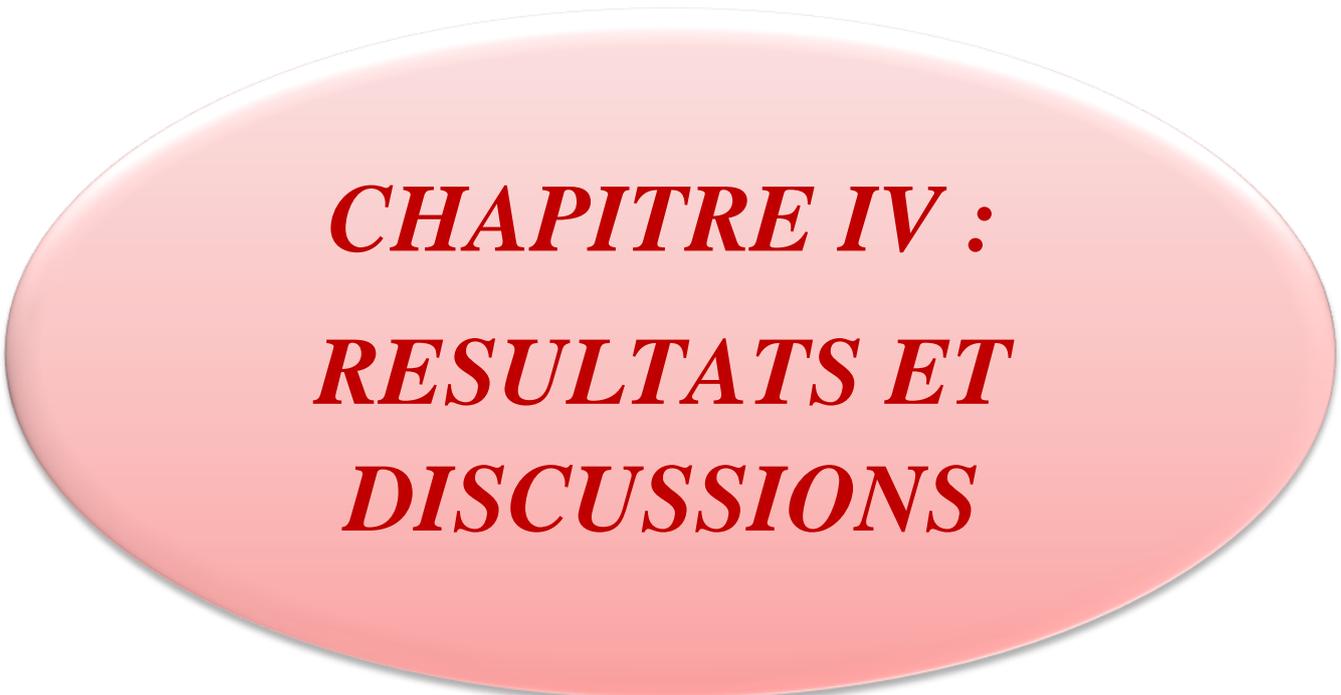


Figure III.2 : les programmes du code Wien2k.

Références :

- [1] J. C. Slater, *Advances in Quantum Chemistry* 1, 35, 1964
- [2] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51, 846 (1937)
- [3] R.M.Martin, "Electronic Structure" (Cambridge university press, 2004)
- [4] J. Koringa, *Physica* 13, 392 (1947).
- [5] F.S. Ham, B. Segall, *Phys. Rev.* 124, 1786 (1961).
- [6] T. Takeda and J. Kubler, *J. Phys. F* 5, 661 (1979).
- [7] D. Singh, *Phys. Rev. B* 43, 6388 (1991).
- [8] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42, 8858 (1990).
- [9] E.Sjösted, L. Nordström and D. J. Singh, *Solid State Commun.* 114, 15 (2000).
- [10] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordström, *Phys. Rev. B.* 64, 195134(2001).
- [11] D. R Hamann, *Phys. Rev. Lett.* 212, 662 (1979).
- [12] P.Blaha, K.Schwarz, P.Sorantin, and S.B.Trickey, in *Comput. Phys. Commun.*59 ,
- [13] D. J. Singh, K Schwarz and P. Blaha, *Phys. Rev. B* 46, 5849 (1992).
- [14] A pseudo-potential plane waves program (pwscf) and some case studies, volume 67.Lecture Notes in Chemistry, 1996.

A large, light red oval with a subtle gradient and a thin white border, centered on a white background. It contains the chapter title in red, italicized text.

CHAPITRE IV :
RESULTATS ET
DISCUSSIONS

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS.

IV.1. Paramètres d'entrée et initialisation des calculs :

L'objectif de notre travail est de réaliser une étude complémentaire et comparative des propriétés structurales, la vérification de la stabilité mécanique et les propriétés optoélectroniques des composées **BaFe₄Sb₁₂**, **CaFe₄Sb₁₂**, **SrFe₄Sb₁₂**, **SmFe₄P₁₂**, **GdFe₄P₁₂** et **HoFe₄P₁₂** par la méthode FP-(L)APW+lo [1,2] qui est implémentée dans le code Wien2k [3,4,5].

Comme toute méthode basée sur les calculs ab-initio, le choix des paramètres d'entrée doit être optimal, basé sur les fondements de la méthode utilisée pour assurer d'une part, une précision adéquate des résultats obtenus et d'autre part, l'obtention des résultats dans un temps raisonnable selon les capacités des machines de calcul utilisées.

L'initialisation des calculs basés sur la méthode utilisée dans ce travail commence obligatoirement par la définition de la structure cristalline et le choix des rayons muffin-tin R_{MT} . Ces derniers représentent une limite qui sépare la région interstitielle de la région muffin-tin décrites dans la méthode FP-LAPW, où les fonctions d'ondes et les potentiels sont décrits de façons différentes. Les valeurs des R_{MT} des différents atomes des différents composés sont montrées dans le **Tableau IV.1**. Pour les composés étudiés, une valeur de 8.5 a été choisie pour RK_{max} qui est proche de la valeur limite maximale de valeur 9. Ce dernier paramètre limite le nombre d'ondes planes : plus il est large, plus leur nombre et la précision sont plus élevés. Le maillage de la zone de Brillouin irréductible (IBZ) est aussi important pour lequel on a choisi, pour notre calcul, un maillage de $14 \times 14 \times 14$ k-points après un test de convergence. Les différents résultats de ce travail ont été adoptés après une convergence de l'énergie avec une limite de 10^{-5} Ry. Nous notons que GGA Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [6] a été choisie pour le potentiel d'échange-corrélation. Ce dernier choix est motivé

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

principalement par le succès de cette fonctionnelle semi-locale pour la prédiction des propriétés structurales et mécaniques des matériaux solides.

Tableau IV.1 : les valeurs des paramètres d'entrée « R_{MT} , K-Points et $R.K_{MAX}$ » pour les calculs des différentes propriétés physiques des skutterudites étudiées.

AFe_4X_{12}																		
	$BaFe_4Sb_{12}$			$CaFe_4Sb_{12}$			$SrFe_4Sb_{12}$			$GdFe_4P_{12}$			$HoFe_4P_{12}$			$SmFe_4P_{12}$		
	Ba	Fe	Sb	Ca	Fe	Sb	Sr	Fe	Sb	Gd	Fe	P	Ho	Fe	P	Sm	Fe	P
R_{MT}	2.3	2.2	2.2	2.3	2.2	2.2	2.3	2.2	2.2	2.25	2.2	1.7	2.2	1.9	1.7	2.3	2.25	1.7
K-Points	3000																	
$R.K_{MAX}$	8.5																	

IV.2. Propriétés structurales :

Malgré le manque d'information sur beaucoup de comportements physiques des skutterudites remplies étudiées, plusieurs travaux expérimentaux ont mesuré leurs paramètres de maille, et ils ont déterminé les détails de leurs structures skutterudites remplies. D'autre part, il a été déjà montré expérimentalement que ces composés étudiés ont un comportement ferromagnétique [7→10]. En se basant sur ces informations, et dans le but d'accomplir l'investigation sur les propriétés structurales de ces composés, on a estimé, en plus du paramètre de maille a_0 , plusieurs autres paramètres structuraux qui demeurent toujours inconnus, tels que le module d'élasticité isostatique B_0 , sa pression dérivative B' et les paramètres internes des atomes P et Sb des composés étudiés. Nous rappelons que la détermination de ces grandeurs structurales est basée, premièrement, sur la détermination des paramètres internes « u_y et u_z » par une relaxation de la cellule élémentaire en utilisant le module mixer [11], ils représentent les positions des atomes $P||Sb$ selon les directions y et z respectivement. Leurs valeurs optimales sont ensuite adoptées pour effectuer une variation de

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

l'énergie de la maille élémentaire en fonction de son volume $E=F(V)$. Les différentes grandeurs structurales envisagées dans ce travail peuvent être obtenues par l'ajustement de la variation $E=F(V)$ par l'équation 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 $B_0 = V_0 \frac{d^2 E}{dV^2}$ où B_0 et B' représentent respectivement le module d'élasticité à l'équilibre statique et sa pression dérivative tandis-que V_0 étant le volume de la maille élémentaire à l'équilibre statique.

Toutes les variations $E=F(V)$ pour les différentes skutterudites étudiées dans ce travail sont montrées dans les **Figures (IV.1→IV.6)**. Toutes les valeurs obtenues des paramètres internes \mathbf{u}_y et \mathbf{u}_z , le paramètre de maille (\mathbf{a}_0), le module d'élasticité à l'équilibre statique (\mathbf{B}_0), sa pression dérivative (\mathbf{B}') et l'énergie totale E_0 sont énumérées dans le **Tableau IV.2**.

À partir des résultats trouvés de tous les composés étudiés, on peut constater que les valeurs obtenues de paramètre de maille (\mathbf{a}_0) et les paramètres internes (\mathbf{u}_y et \mathbf{u}_z) sont généralement en très bon accord avec ceux de comparaison trouvée tandis qu'on note l'absence totale des résultats de comparaison pour le module d'élasticité à l'équilibre statique ainsi que sa dérivée par rapport à la pression et l'énergie totale.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau IV.2: Le paramètre de maille a_0 (Å), les paramètres internes u_y et u_z , le module d'élasticité à l'équilibre statique B_0 (GPa), sa pression dérivative B' et l'énergie totale E_0 (Ry) totale des composés: $BaFe_4Sb_{12}$, $CaFe_4Sb_{12}$, $SrFe_4Sb_{12}$, $SmFe_4P_{12}$, $GdFe_4P_{12}$ et $HoFe_4P_{12}$.

Matériaux	Références	a_0	B_0	B'	E_0	u_y	u_z
<i>BaFe₄Sb₁₂</i>	Ce travail	9.2503	82.6826	4.8578	-182068.69	0.1633	0.33811
	Expérimental	9.2058 ^a	--	--	--	0.1613 ^a	0.3409 ^a
	Autres calculs	9.3454 ^b 9.2470 ^c	-- --	-- --	-- --	0.1640 ^b 0.1654 ^c	0.3397 ^b 0.3385 ^c
<i>CaFe₄Sb₁₂</i>	Ce travail	9.2056	84.1467	4.7598	-167150.70	0.1614	0.3345
	Expérimental	9.1631 ^a	--	--	--	0.1596 ^a	0.3367 ^a
	Autres calculs	9.1854 ^c	--	--	--	0.1626 ^c	0.3342 ^c
<i>SrFe₄Sb₁₂</i>	Ce travail	9.2271	83.4833	4.8112	-172149.63	0.1623	0.3363
	Expérimental	9.1810 ^a	--	--	--	0.1600 ^a	0.3380 ^a
	Autres calculs	9.2029 ^c	--	--	--	0.1640 ^c	0.3347 ^c
<i>SmFe₄P₁₂</i>	Ce travail	7.8259	154.0142	4.6583	-39263.13	0.1501	0.3519
	Expérimental	7.8029 ^e	--	--	--	--	--
	Autres calculs	--	--	--	--	--	--
<i>GdFe₄P₁₂</i>	Ce travail	7.8080	159.2345	4.5602	-40954.728	0.1506	0.3522
	Expérimental	7.8079 ^f	--	--	--	--	--
	Autres calculs	7.7949 ^d	--	--	--	0.14919 ^d	0.3527 ^d
<i>HoFe₄P₁₂</i>	Ce travail	7.787	157.0179	4.55	-6530139.7	0.1508	0.3522
	Expérimental	7.7854 ^{g,h,i}	--	--	--	--	--
	Autres calculs	--	--	--	--	--	--

^aRef[13], ^bRef[14], ^cRef[15], ^dRef[16], ^eRef[17], ^fRef[18], ^gRef[19], ^hRef[7], ⁱRef[8].

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

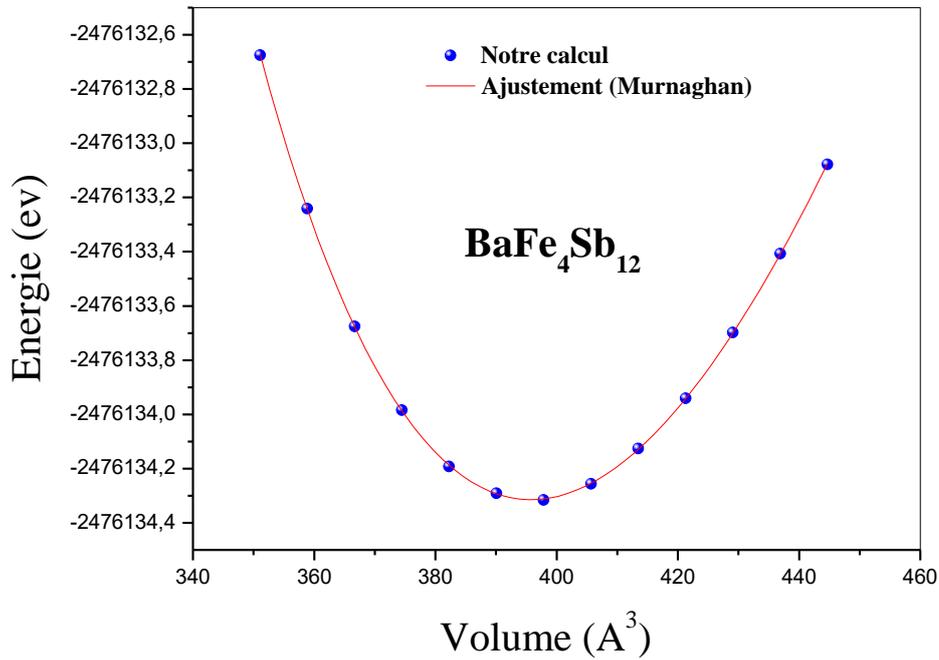


Figure IV.1: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé **BaFe₄Sb₁₂** obtenue par **GGA**.

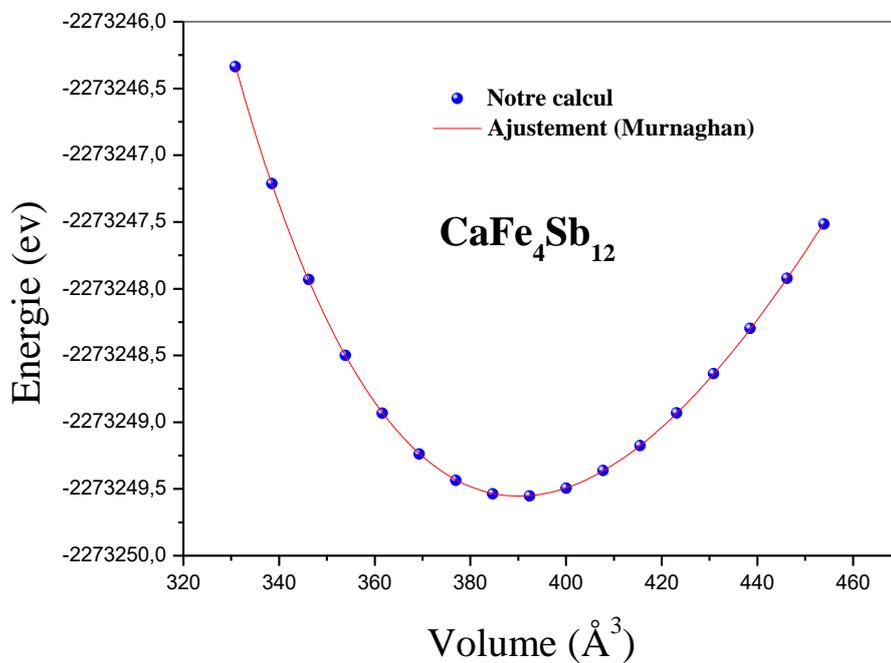


Figure IV.2: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé **CaFe₄Sb₁₂** obtenue par **GGA**.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

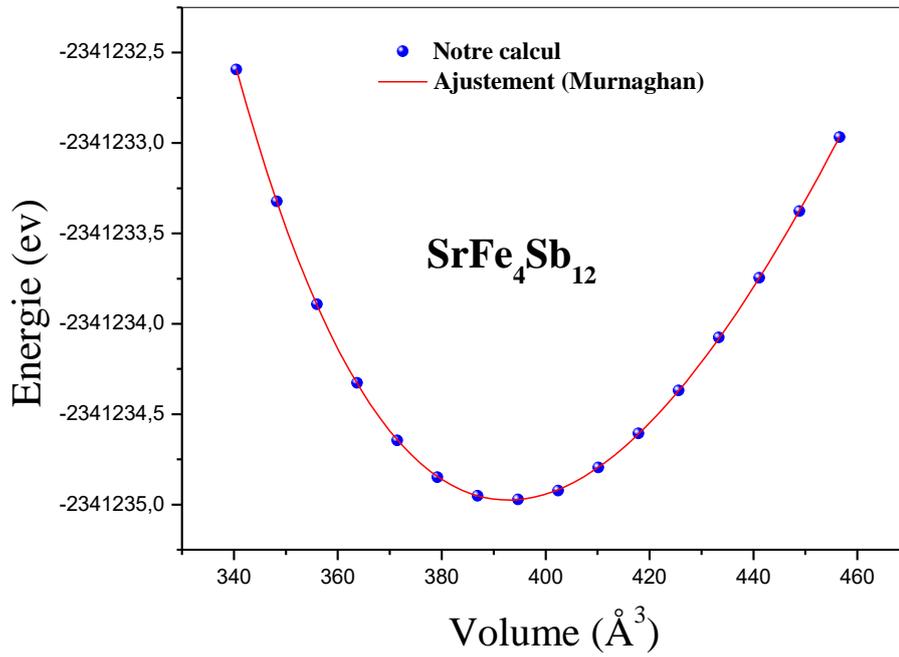


Figure IV.3: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $\text{SrFe}_4\text{Sb}_{12}$ obtenue par GGA.

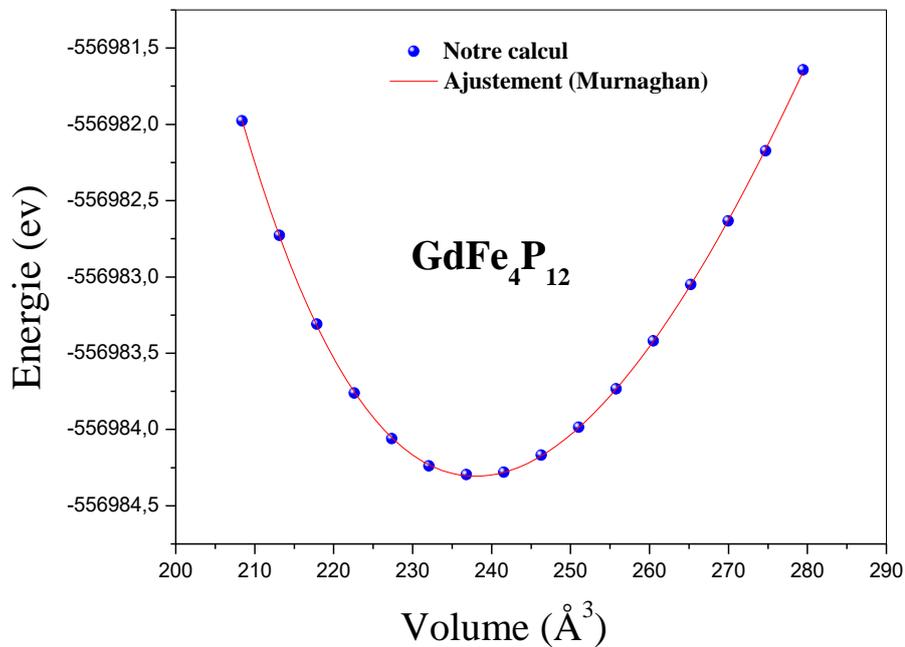


Figure IV.4: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé $\text{GdFe}_4\text{P}_{12}$ obtenue par GGA.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

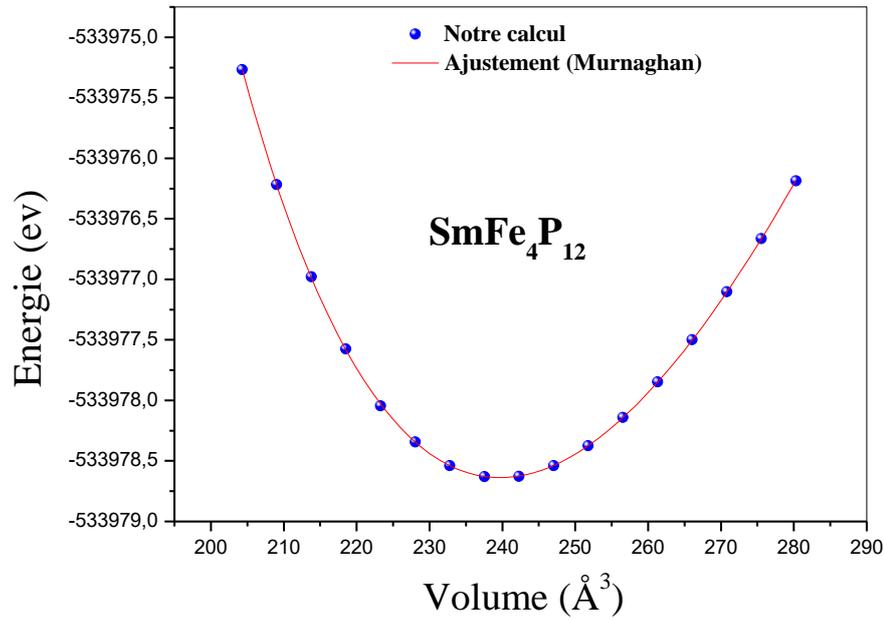


Figure IV.5: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé **SmFe₄P₁₂** obtenue par GGA.

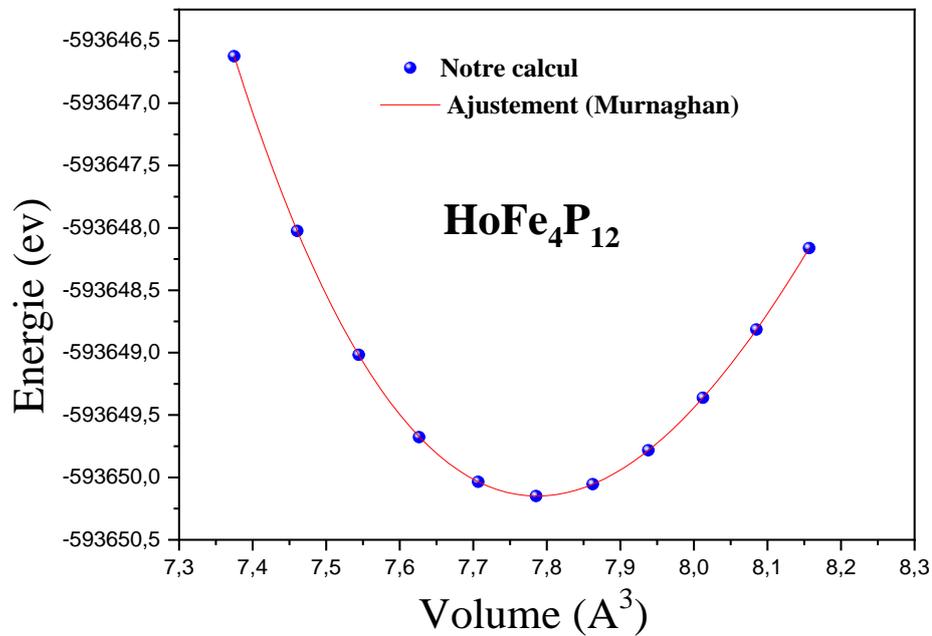


Figure IV.6: Variation de l'énergie totale en fonction du volume du composé **HoFe₄P₁₂** obtenue par GGA.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.3. Propriétés élastiques :

L'étude de l'élasticité des solides est très importante car elle nous permet d'analyser et de comprendre leurs comportements structuraux quand ils sont soumis à de légères contraintes. Cette étude nous permet aussi la prédiction de la stabilité mécanique des structures cristallines. Toutes ces informations sont basées sur la connaissance des constantes élastiques C_{ij} . Pour les matériaux étudiés dans ce travail, à cause de la symétrie très élevée de leur structure cubique, cette dernière possède trois constantes élastiques notés : C_{11} , C_{12} et C_{44} .

Nous rappelons que l'objectif de cette partie de notre travail est de vérifier la stabilité mécanique des composés étudiés qui est basée sur la connaissance des constantes élastiques selon la condition de la stabilité mécanique de Born [20,21], d'où, pour qu'un matériau de structure cubique soit stable mécaniquement, ses constantes élastiques C_{ij} doivent satisfaire les conditions suivantes [22] :

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

De ce fait, la détermination des constantes élastiques est incontournable pour atteindre cet objectif. Pour notre travail, leur détermination a été effectuée en utilisant le modèle théorique implémenté dans le package IRelast [23,24] qui est compatible avec le code Wien2k. Dans ce modèle théorique, et pour la détermination des constantes élastiques d'un composé de structure cubique « C_{11} , C_{12} et C_{44} », trois déformations « D_i , $i=1,2$ et 3 » sont appliquées qui sont représentées par les matrices de distorsion suivantes:

➤ La matrice de distorsion D_I est donnée par :

$$D_1 = \begin{bmatrix} 1+\delta & 0 & 0 \\ 0 & 1-\delta & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1-\delta^2} \end{bmatrix} \quad (\text{IV-3})$$

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Cette matrice de distorsion garde le volume de la maille élémentaire inchangé mais la symétrie cristalline cubique des composés étudiés devient orthorhombique. Cette déformation permet la détermination de C_{11} - C_{12} par l'étude de la variation de l'énergie E totale des mailles élémentaires des skutterudites remplies en fonction du taux de la contrainte appliquée δ . Cette variation est ajustée polynomialement et l'équation d'ajustement est identifiée avec celle du modèle théorique utilisé [23,24], d'où pour D_1 , elle est donnée par :

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

Avec V , E_0 et V_0 représentent respectivement, le volume de la maille élémentaire déformée par D_1 avec une contrainte δ , l'énergie totale de la maille élémentaire non-déformée et son volume. Tandis que $O(\delta^4)$ étant un terme négligeable d'ordre δ^4 .

➤ La matrice de distorsion D_2 est donnée par :

$$D_2 = \begin{bmatrix} 1 + \delta & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \delta & 0 \\ 0 & 0 & 1 + \delta \end{bmatrix} \quad (\text{IV-5})$$

Cette distorsion préserve la symétrie cubique de la maille élémentaire mais son volume change relativement en fonction de la contrainte appliquée. Elle permet la détermination de $C_{11}+2C_{12}$ par la même procédure utilisée précédemment. L'équation du modèle théorique utilisé pour la détermination de $C_{11}+2C_{12}$ est donnée par :

$$E_{D_2}(\delta) = E_0 + V_0 \delta[\tau_1 + \tau_2 + \tau_3] + V_0 [(3/2)(C_{11}+2C_{12})\delta^2 + O(\delta^3)] \quad (\text{IV-6})$$

Avec : τ_1 , τ_2 et τ_3 représentant trois paramètres liés à la déformation D_2 .

Ces deux déformations (D_1 et D_2) permettent ensemble la détermination des constantes élastiques C_{11} et C_{12} par la résolution d'un système de deux équations à deux inconnus (C_{11} et C_{12}).

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

➤ La matrice de distorsion D_3 est donnée par :

$$D_3 = \begin{bmatrix} 1 & \delta & 0 \\ \delta & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1-\delta^2} \end{bmatrix} \quad (\text{IV-7})$$

Cette matrice de déformation garde le volume de la maille élémentaire inchangé mais la symétrie cristalline cubique des composés étudiés devient monoclinique. Elle permet la détermination de la constante C_{44} en utilisant l'équation suivante :

$$E_{D_3}(\delta) = E_0 + V_0 [(2C_{44}) \delta^2 + O(\delta^4)] \quad (\text{IV-8})$$

Les **Figures (IV.7→12)** représentent les variations $E_{D_i}(\delta)$ de l'énergie totale de la cellule élémentaire des composés skutterudites remplies AFe_4X_{12} étudiés « **BaFe₄Sb₁₂**, **CaFe₄Sb₁₂**, **SrFe₄Sb₁₂**, **SmFe₄P₁₂**, **GdFe₄P₁₂** et **HoFe₄P₁₂** » en fonction des contraintes appliquées δ selon les déformations D_i . Nous notons qu'une valeur maximale de la contrainte de $\delta=2\%$ a été choisie avec un pas de 1% pour assurer que les déformations soient légères et que les matériaux restent dans le domaine de l'élasticité. Toutes les valeurs obtenues des constantes élastiques sont illustrées dans le **Tableau IV.3**. Par conséquent, on peut confirmer que la vérification de la stabilité mécanique de tous les composés étudiés est possible d'après les résultats obtenus, d'où, on remarque que toutes les valeurs des constantes élastiques satisfont les critères de la stabilité mécanique de Born, ce qui nous permet de constater que tous les composés étudiés dans ce travail sont stables mécaniquement dans leur structure cubique skutterudite remplie.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

La précision de nos résultats peut être aussi justifiée par l'estimation de la valeur du module d'élasticité à l'équilibre statique B_0 qui est basée sur les valeurs des constantes élastiques, en utilisant la relation suivante [25] :

$$B_0 = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3} \quad (\text{IV-9})$$

On note que pour un matériau cubique, le module d'élasticité à l'équilibre statique est le même selon les approximations de Reuss et de Voigt et par conséquent de Hill : $B_0 = B_R = B_V = B_H$.

Les valeurs du module d'élasticité à l'équilibre statique B_0 qui ont été calculées par la relation (IV-9), en utilisant le fonctionnelle (GGA) sont regroupée dans le **Tableau IV.3**. À partir de ces résultats, on peut constater que les valeurs obtenues pour cette grandeur mécanique sont très proches des valeurs qui sont obtenues dans la partie structurale par l'ajustement des courbes $E=F(V)$ par l'équation de Murnaghan « voir le **Tableau IV.2** ». Ces résultats représentent une autre preuve de la précision de nos résultats et des performances du modèle théorique adopté.

La détermination de la ductilité ou bien la fragilité des skutterudites remplies étudiées est aussi possible par le calcul du rapport B/G . S.F. Pugh [26] a proposé une valeur limite pour ce rapport qui sépare la ductilité de la fragilité qui est de 1.75. Si un matériau possède un rapport B/G supérieur à cette valeur limite, alors il est ductile sinon il est fragile pour toute valeur inférieure. Le rapport B/G pour les composés **BaFe₄Sb₁₂**, **CaFe₄Sb₁₂**, **SrFe₄Sb₁₂**, **HoFe₄P₁₂** est inférieur à la valeur limite ce qui indique qu'ils sont fragiles, tandis que, pour **GdFe₄P₁₂**, **SmFe₄P₁₂** les valeurs sont supérieures par rapport à la valeur limite, donc, ils sont ductiles.

La connaissance des constantes élastiques permet de prédire d'autres grandeurs mécaniques liées, telles que le module de Young E et le module de cisaillement G . De ce fait,

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

on a utilisé les trois approximations de Reuss, Voigt et Hill [27→31] pour les déterminer.

Leurs expressions correspondantes sont respectivement données par :

$$G_V = \frac{C_{11} - C_{12} + 3C_{44}}{5} \quad (\text{IV-10})$$

et

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

et

$$G_H = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (\text{IV-12})$$

$$E_{HVR} = \frac{9G_{HVR}B}{G_{HVR} + 3B} \quad (\text{IV-13})$$

$$\nu = \frac{3B - E}{6B} \quad (\text{IV-14})$$

Les différentes valeurs obtenues par les trois approximations (Reuss, Voigt et Hill) pour le module de cisaillement G , le module de Young E et le coefficient de Poisson ν sont présentées dans le **Tableau IV.4**. On note l'absence des résultats de comparaison pour ces grandeurs mécaniques. D'autre part, nous signalons une légère différence entre les valeurs trouvées par les trois approximations (Reuss, Voigt et Hill) pour les composées **BaFe₄Sb₁₂**, **SrFe₄Sb₁₂**, **CaFe₄Sb₁₂**, **GdFe₄P₁₂**, **SmFe₄P₁₂** ce qui montre que ces composés sont élastiquement anisotropes mais cette dernière est relativement faible. Pour le matériau **HoFe₄P₁₂**, la similarité entre les valeurs trouvées du module de Young ou bien celles du cisaillement, par les trois approximations (Reuss, Voigt et Hill), indique sa faible anisotropie (ou bien l'isotropie) élastique. Ces constatations seront confirmées dans la partie suivante de ce travail.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.3.1. Anisotropie élastique :

L'anisotropie élastique est une propriété élastique importante car elle nous informe sur l'invariance des propriétés élastiques dans les trois directions de l'espace. Dans ce travail, nous avons étudié l'anisotropie élastique des skutterudites remplies étudiées par l'estimation du facteur d'anisotropie de Zener « A^Z » [32] et l'indice universel d'anisotropie A^U [33] qui ont été calculés à l'aide des expressions suivantes :

$$A^Z = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad \text{(IV-15)}$$

$$A^U = \frac{5G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad \text{(IV-16)}$$

Nous notons qu'une valeur proche de l'unité du facteur d'anisotropie de Zener ou bien une valeur proche de zéro de l'indice universel d'anisotropie indique l'isotropie élastique du matériau étudié tandis que toutes valeurs loin de ces valeurs limites indiquent son anisotropie élastique. Les différentes valeurs obtenues pour le facteur d'anisotropie A^Z ainsi que l'indice universel d'anisotropie A^U , sont présentées dans le **Tableau IV.4**. On note aussi l'absence des résultats de comparaison pour ces deux grandeurs mécaniques. D'autre part, on constate que toutes les valeurs de A^Z (A^U), sauf pour **HoFe₄P₁₂**, sont différentes de l'unité (sont différentes de zéro), ce qui indique que ces composés sont élastiquement anisotropie tandis que **HoFe₄P₁₂** est élastiquement isotrope.

Pour une étude plus détaillée, et pour confirmer ces résultats, nous avons également étudié la dépendance directionnelle du module de Young en utilisant l'approche théorique de J. F. Nye [34], qui indique que pour un matériau élastiquement isotrope, le module de Young ne varie pas avec la variation des directions de l'espace, donc, selon les différentes directions de l'espace (en 3D), cette variation constitue une surface d'une sphère dont le rayon est la

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

valeur de son module. Pour un matériau cubique, cette surface est déterminée par l'équation

$$\frac{1}{E} = S_{11} - 2(S_{11} - S_{12} - \frac{1}{2}S_{44})(l_1^2 l_2^2 + l_2^2 l_3^2 + l_3^2 l_1^2) \quad (\text{IV-17})$$

Où S_{ij} et l_i représentent respectivement les constantes de souplesse élastique et les cosinus directeurs.

En utilisant cette expression, nous avons tracé, dans les **Figures (IV.13→18)**, les surfaces directionnelles du module de Young pour les skutterudites remplies étudiées. D'après ces figures, on ne constate que les surfaces directionnelles du module de Young des matériaux : **BaFe₄Sb₁₂**, **SrFe₄Sb₁₂**, **CaFe₄Sb₁₂** et **SmFe₄P₁₂** ont presque la même forme qui est déformée par rapport à la forme sphérique, ce qui confirme que ces matériaux sont élastiquement anisotropes. Le composé **GdFe₄P₁₂** a aussi une surface déformée qui a une forme proche de celle d'un cube, ce qui indique qu'il a une anisotropie élastique moins large. La surface du composé **HoFe₄P₁₂** est presque sphérique, ce qui indique que ce composé est élastiquement isotrope (ou bien qu'il ait une faible anisotropie élastique).

En analysant les données de ces surfaces, nous pouvons également déterminer la valeur maximale E_{\max} (zones rouges) et la valeur minimale E_{\min} (zones bleues) du module de Young, qui sont également données dans le **Tableau IV.5**, d'où nous pouvons voir une large différence entre elles pour les composées **BaFe₄Sb₁₂**, **SrFe₄Sb₁₂**, **CaFe₄Sb₁₂**, **GdFe₄P₁₂**, **SmFe₄P₁₂**, ce qui confirme leur anisotropie élastique, et pour **HoFe₄P₁₂**, la valeur minimale est proche de celle maximale, ce qui montre encore une fois l'isotropie élastique (presque parfaite) de ce composé. Les valeurs moyennes trouvées E_a pour tous les composés sont très proches de celles obtenues précédemment par les trois approximations (Voigt, Reuss et Hill), ce qui confirme la précision du modèle théorique adopté pour cette étude. Ces résultats confirment parfaitement les constatations faites par l'analyse du facteur d'anisotropie de Zener A^Z et l'indice universel d'anisotropie A^U , ce qui témoigne de la précision de cette étude.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

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 : $BaFe_4Sb_{12}$, $CaFe_4Sb_{12}$, $SrFe_4Sb_{12}$, $SmFe_4P_{12}$, $GdFe_4P_{12}$ et $HoFe_4P_{12}$.

Matériaux	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B	B/G
$BaFe_4Sb_{12}$	208.091	22.241	63.350	84.191	1.13
$CaFe_4Sb_{12}$	216.839	19.250	62.316	85.113	1.13
$SrFe_4Sb_{12}$	208.351	20.164	60.722	82.893	1.14
$SmFe_4P_{12}$	218.444	114.197	37.734	148.946	3.46
$GdFe_4P_{12}$	230.491	121.2353	69.069	157.653	2.50
$HoFe_4P_{12}$	324.288	79.7100	123.099	161.236	1.31

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: $BaFe_4Sb_{12}$, $CaFe_4Sb_{12}$, $SrFe_4Sb_{12}$, $SmFe_4P_{12}$, $GdFe_4P_{12}$ et $HoFe_4P_{12}$.

	$BaFe_4Sb_{12}$	$CaFe_4Sb_{12}$	$SrFe_4Sb_{12}$	$SmFe_4P_{12}$	$GdFe_4P_{12}$	$HoFe_4P_{12}$
G_V	75.180	76.966	74.070	43.489	63.292	122.774
G_R	72.592	73.115	70.760	42.418	62.464	122.773
G_H	73.886	75.616	72.415	42.953	62.878	122.773
E_V	173.805	177.312	171.213	118.895	167.467	293.760
E_R	179.158	178.518	165.257	116.221	165.530	293.758
E_H	171.491	173.934	168.258	117.558	166.498	293.759
ν_V	0.555	0.152	0.155	0.366	0.322	0.196
ν_R	0.165	0.166	0.167	0.369	0.325	0.196
ν_H	0.160	0.159	0.161	0.368	0.323	0.196
A^U	0.178	0.263	0.233	0.126	0.066	0.00004
A^Z	0.681	0.630	0.645	0.723	1.264	1.0066

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau IV.5: Les valeurs maximales E_{max} , minimales E_{min} et moyennes E_{moy} et celle de $(E_{min}+E_{max})/2$ calculés pour les composés $BaFe_4Sb_{12}$, $CaFe_4Sb_{12}$, $SrFe_4Sb_{12}$, $SmFe_4P_{12}$, $GdFe_4P_{12}$ et $HoFe_4P_{12}$.

Matériaux	Reference	E_{min}	E_{max}	E_{moy}	$E_a=(E_{min}+ E_{max})/2$
$BaFe_4Sb_{12}$	Ce travail	151.9437	203.7967	174.7604	177.8702
$CaFe_4Sb_{12}$	Ce travail	150.2761	213.7008	177.6183	181.9885
$SrFe_4Sb_{12}$	Ce travail	146.4165	204.7930	171.7296	175.60481
$SmFe_4P_{12}$	Ce travail	104.3891	140.0352	120.0735	122.2122
$GdFe_4P_{12}$	Ce travail	146.9154	180.8022	163.2120	163.8588
$HoFe_4P_{12}$	Ce travail	292.8343	294.3805	293.6280	293.6074

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

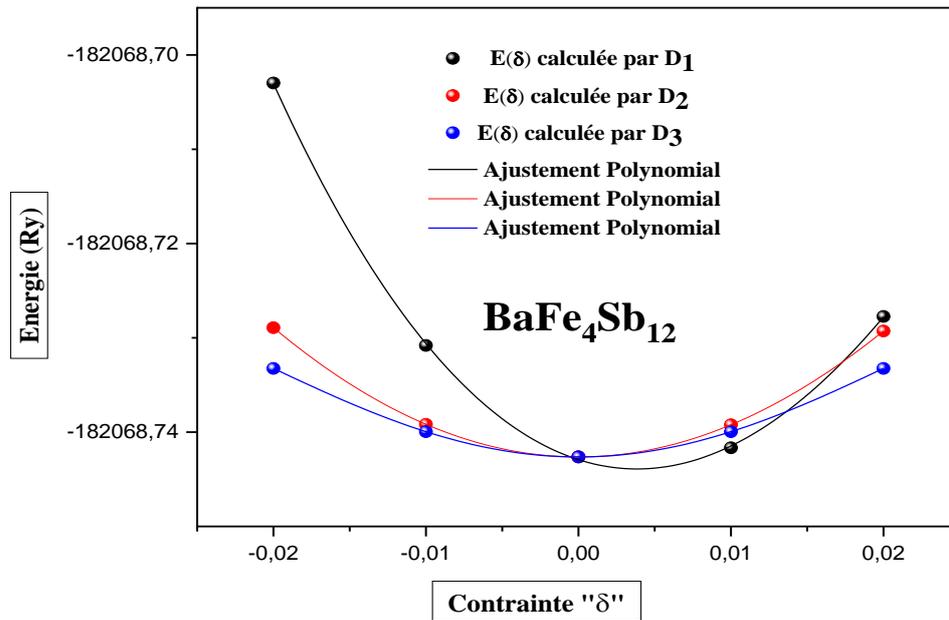


Figure IV.7: La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « D₁ » du composé BaFe₄Sb₁₂.

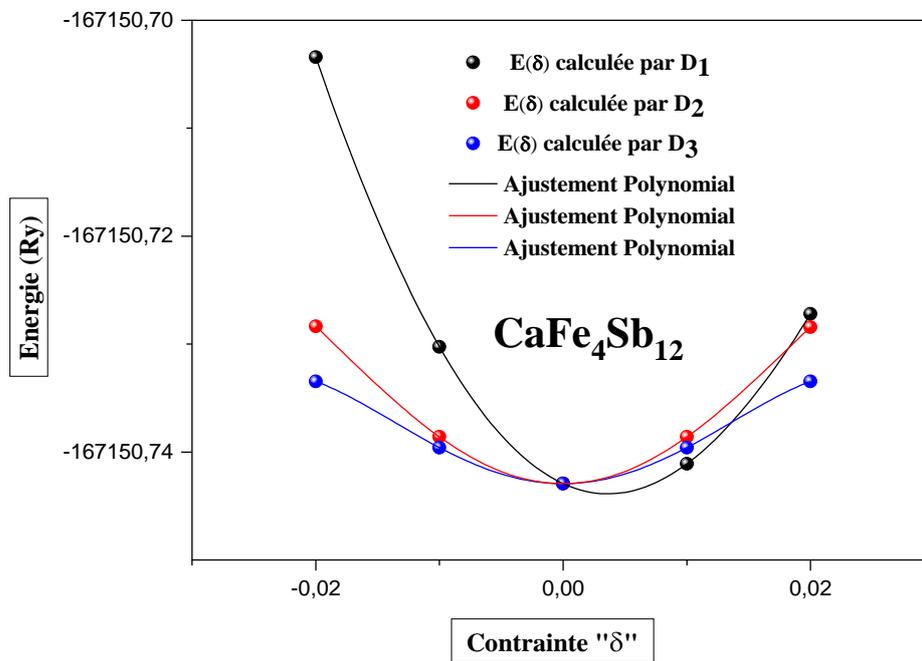


Figure IV.8: La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « D₁ » du composé CaFe₄Sb₁₂.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

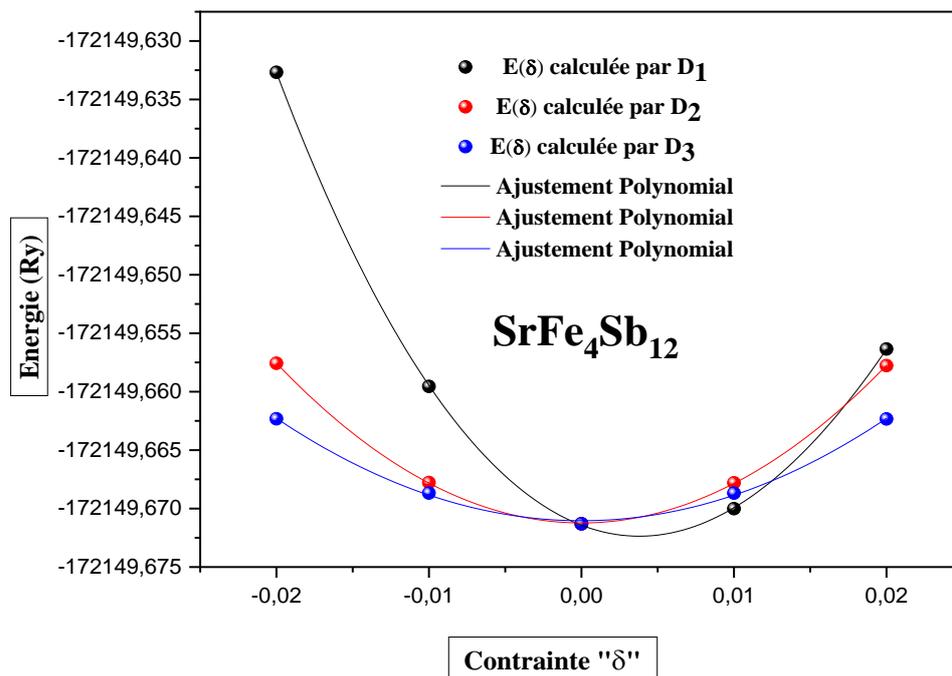


Figure IV.9: La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « D_i » du composé $SrFe_4Sb_{12}$.

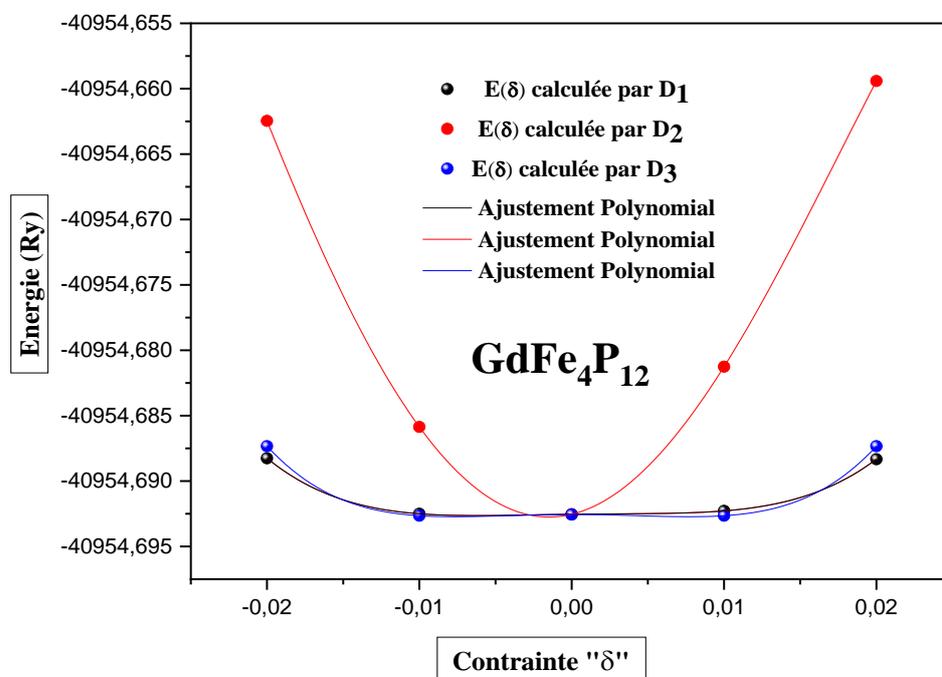


Figure IV.10: La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « D_i » du composé $GdFe_4P_{12}$.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

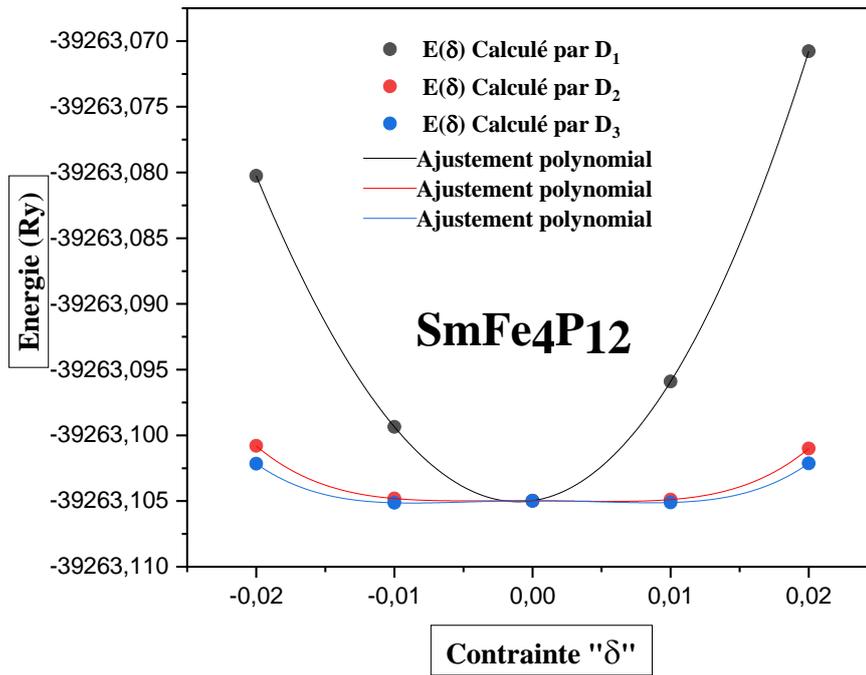


Figure IV.11: La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « D_i » du composé $\text{SmFe}_4\text{P}_{12}$

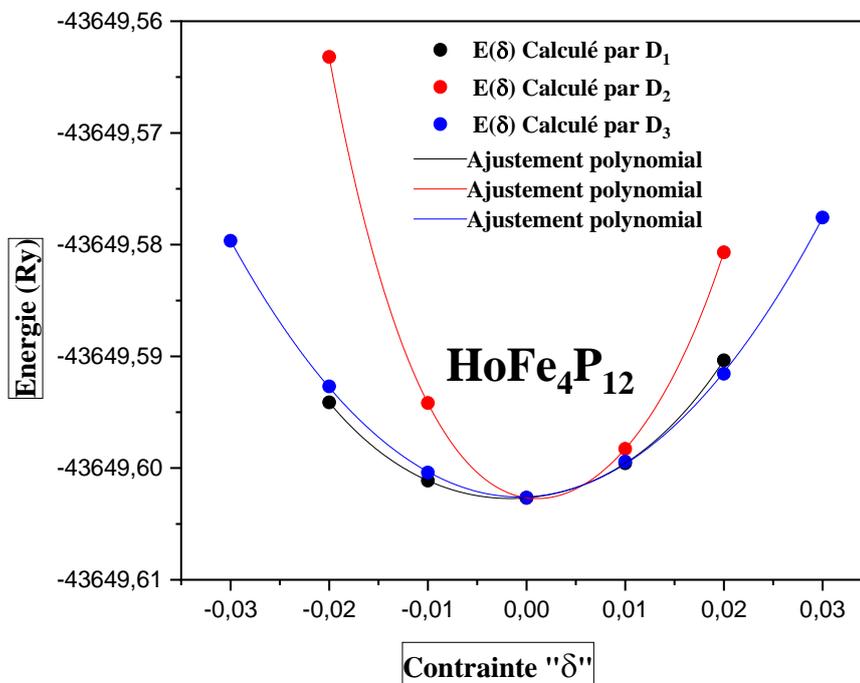


Figure IV.12: La variation de l'énergie totale en fonction des déformations « D_i » du composé $\text{HoFe}_4\text{P}_{12}$.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

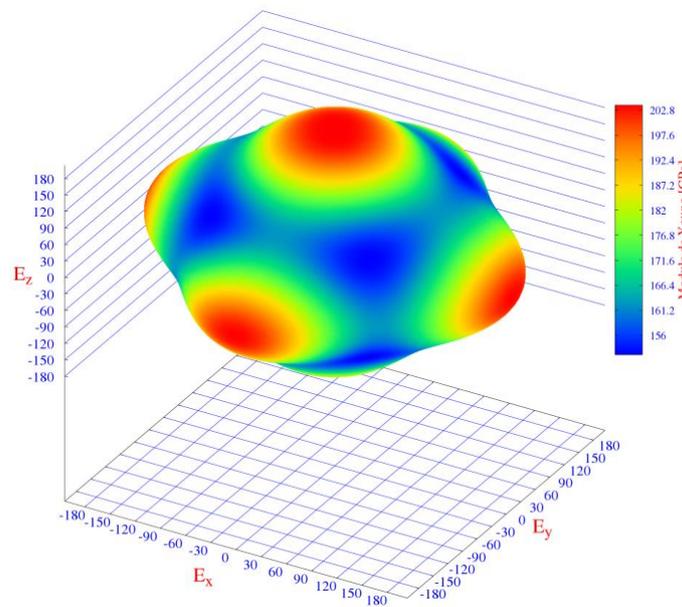


Figure IV.13: Représentation 3D de la surface directionnelle du module de Young pour le composé $\text{BaFe}_4\text{Sb}_{12}$.

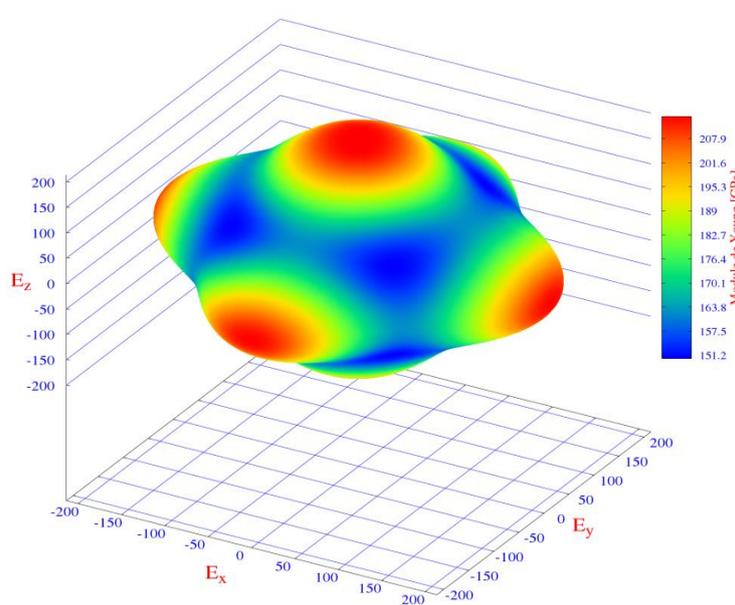


Figure IV.14: Représentation 3D de la surface directionnelle du module de Young pour le composé $\text{CaFe}_4\text{Sb}_{12}$.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

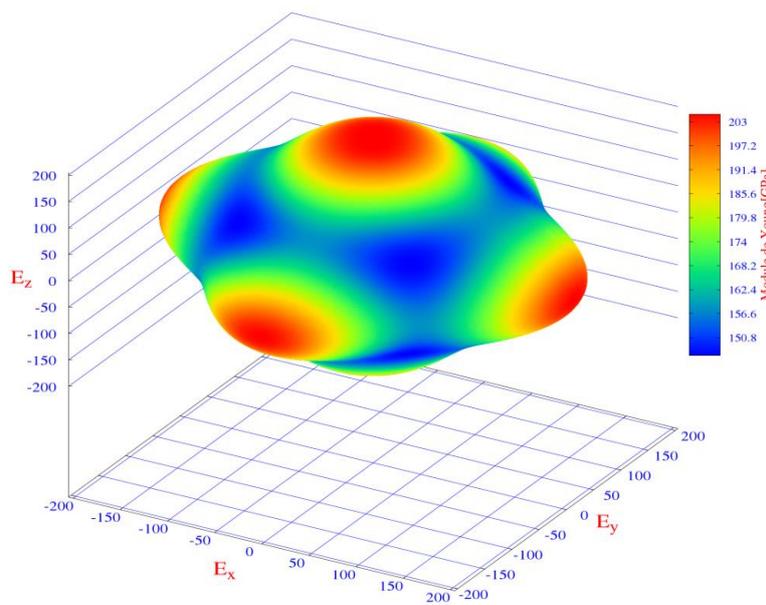


Figure IV.15: Représentation 3D de la surface directionnelle du module de Young pour le composé $\text{SrFe}_4\text{Sb}_{12}$.

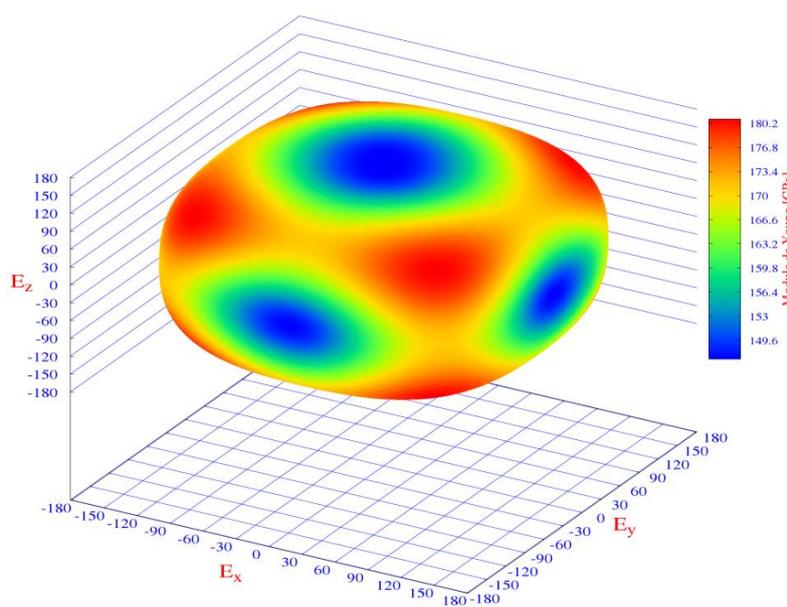


Figure IV.16: Représentation 3D de la surface directionnelle du module de Young pour le composé $\text{GdFe}_4\text{P}_{12}$.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

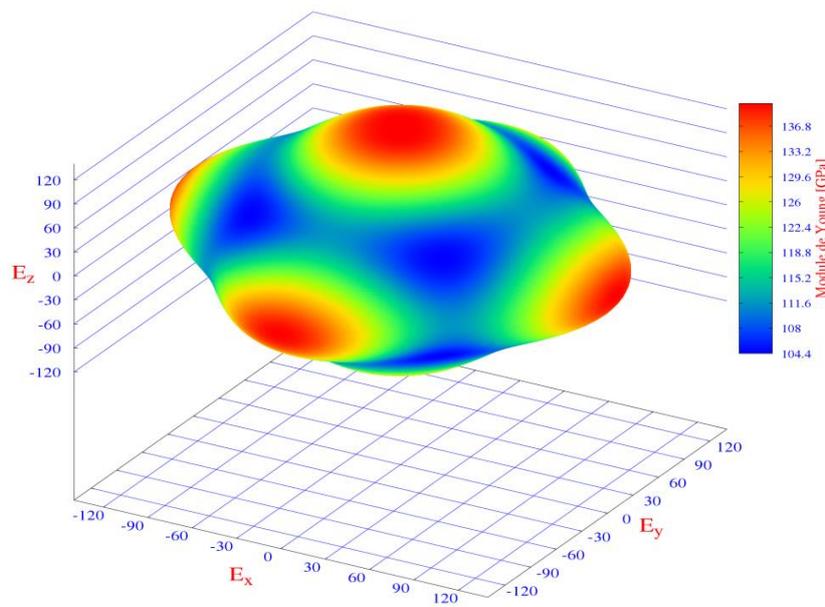


Figure IV.17: Représentation 3D de la surface directionnelle du module de Young pour le composé $\text{SmFe}_4\text{P}_{12}$.

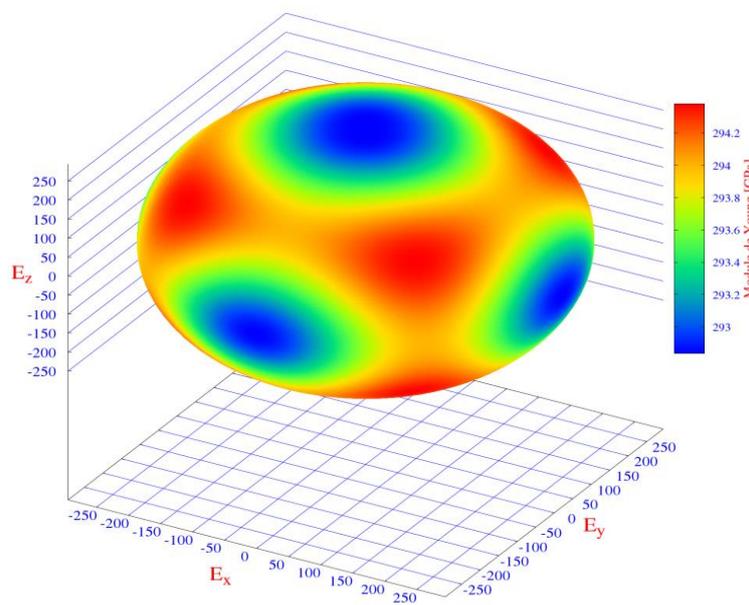


Figure IV.18: Représentation 3D de la surface directionnelle du module de Young pour le composé $\text{HoFe}_4\text{P}_{12}$.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.4. Propriétés électroniques et magnétiques :

IV.4.1. Estimation du paramètre d'interaction coulombienne effective "U_{eff}" :

La technologie actuelle est trop basée sur les comportements magnétiques et électroniques des matériaux, ce qui motive les chercheurs de se focaliser leurs projets de recherche sur ces comportements physiques. Il est bien connu que les fonctionnelles basées sur GGA||LDA ne prennent pas en compte de la forte corrélation entre les électrons des sous-couches **d**||**f** partiellement remplies. D'autre part, ces fonctionnelles sous-estiment largement la valeur de l'énergie de gap [35, 36,37]. Ces deux problèmes majeurs sont l'origine des faux comportements électroniques et magnétiques obtenus par ces fonctionnelles. Dans ce travail, et puisque les travaux expérimentaux ont montré que les différents composés étudiés sont des métaux [38→42], seul le problème de la forte corrélation entre les électrons des sous-couches **f** et **d** est corrigés. Cette correction a été effectuée par le terme d'interaction coulombienne effective d'Hubbard «U_{eff}» [43] qui a été estimé dans ce travail, pour les différents composés, par la méthode LDA-contrainte (cLDA) [44,45]. Ce paramètre n'est pas transférable d'un système à l'autre [48,49], car il dépend du transfert de charge et de l'hybridation entre les couches **d**/**f** avec les autres orbitaux des autres atomes [48], ainsi que sur le degré d'oxydation (ionicité) des atomes magnétiques [45]. En utilisant la méthode cLDA, on considère un atome magnétique (**Fe**, **Sm**, **Gd** et **Ho**) d'une supercellule de la maille des skutterudites remplies (maille conventionnelle de ce cas) comme impureté, la valeur du terme effectif d'interaction de Coulomb "U_{eff}" peut être obtenue par le calcul de la différence entre les valeurs propres des états de spin-up (**Fe**, **Sm**, **Gd** et **Ho**) des atomes magnétiques relativement à l'énergie de Fermi **E_F** correspondante, et ceci après l'application d'une contrainte sur l'occupation électroniques de l'atome impureté suivant la relation [43]:

$$U_{\text{eff}}^{\text{cLDA}} = \varepsilon_{f||d\uparrow} \left(+\frac{1}{2}e \right) - \varepsilon_{f||d\uparrow} \left(-\frac{1}{2}e \right) - E_{\text{F}} \left(+\frac{1}{2}e \right) + E_{\text{F}} \left(-\frac{1}{2}e \right) \quad (\text{IV-18})$$

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Les valeurs du terme effectif d'interaction de Coulomb " U_{eff} " estimées, pour les différents matériaux magnétiques, par la méthode cLDA sont regroupées dans le **Tableau IV.6**.

Tableau IV.6 : Les valeurs du terme effectif d'interaction de Coulomb " U_{eff} " pour les atomes **Fe, Sm Gd et Ho** (eV) des composés **BaFe₄Sb₁₂, CaFe₄Sb₁₂, SrFe₄Sb₁₂, SmFe₄P₁₂, GdFe₄P₁₂ et HoFe₄P₁₂**.

Composé	<i>BaFe₄Sb₁₂</i>	<i>CaFe₄Sb₁₂</i>	<i>SrFe₄Sb₁₂</i>	<i>SmFe₄P₁₂</i>	<i>GdFe₄P₁₂</i>	<i>HoFe₄P₁₂</i>
Orbital	Fe (3d)	Fe (3d)	Fe (3d)	Fe (3d) Sm (4f)	Fe (3d) Gd (4f)	Fe (3d) Ho (4f)
U_{eff}	2.20	1.51	1.72	1.66 0.78	4.21 1.94	3.05 7.93

Pour bien expliquer le comportement magnétique des composés étudiés, nous allons tout d'abord commencer par l'analyse des valeurs du moment magnétiques totale et partielles des différents atomes qui sont regroupées dans le **Tableau IV.7**. Toutes les valeurs du moment magnétique total qui sont obtenues par GGA+U sont loin de zéro, ce qui indique la forte présence d'un comportement magnétique (ferromagnétiques) des différents composés étudiés. On remarque aussi que les contributions les plus dominantes dans les valeurs des moments magnétiques totaux sont celles des atomes qui ont des sous couches **f||d** partiellement remplies (**Fe, Sm, Gd et Ho**). On note aussi que pour **HoFe₄P₁₂**, les deux moments magnétiques des atomes **Ho** et **Fe** sont de signes différents (antiparallèles), ce qui indique la présence d'un comportement ferrimagnétique du composé **HoFe₄P₁₂** qui est proche de celui ferromagnétique à cause de la faible valeur du moment magnétique de l'atome de **Fe**. Ces résultats sont en accord avec les travaux expérimentaux antérieurs. Malgré cet accord, la valeur du moment magnétique totale trouvée est largement sous-estimée par rapport à celle estimée en se basant sur des données expérimentales. Pour les autres composés, leur comportement est ferromagnétique.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.4.2. Les structures des bandes et des densités d'états:

Dans les **Figures IV.19→ IV.24**, on a tracé les structures des bandes des deux spins qui sont obtenues respectivement, pour chaque matériau, par GGA et GGA+U. D'après ces figures, on remarque que, pour tous les matériaux, et pour les deux spins, le niveau de Fermi est situé en-dessus et loin du haut de la bande de valence, ce qui caractérise le comportement métallique de ces composés ce qui confirme une autre fois les résultats expérimentaux trouvés. On note aussi que pour tous les composés étudiés, sauf **HoFe₄P₁₂**. GGA a donné des résultats avec une présence d'un léger chevauchement entre les bandes du haut de la bande de valence et celles du bas de la bande de conduction qui devient très profond avec la correction d'Hubbard (GGA+U). Ces résultats indiquent que la correction d'Hubbard augmente le comportement métallique des composés étudiés qui est caractérisé par le chevauchement profond des bandes dû au claquage des bandes par cette correction.

Pour la contribution des atomes dans les différentes bandes, on peut constater d'après les courbes des densités d'états partielles (**Figures IV.25→ IV.27**) que le caractère métallique, pour les différents composés étudiés, est à cause des bandes de valence situées en dessus du niveau de Fermi qui sont dominé principalement par les états **d-Fe** des deux spins avec une faible contribution des états **p-(P,Sb)** et **p-Fe** et une très faible contribution des états **s** de tous les éléments. Le bas de la bande de valence est aussi dominé principalement par les états **d** de **Fe, Ho, Sm** et **Gd**. La grande différence (non-symétrie) entre les états des deux spins confirme le fort comportement magnétique et métallique des différents composés étudiés.

On peut confirmer le caractère métallique des différents composés étudiés en calculons la polarisation de spin 'P' basée sur la densité d'états totale au niveau de Fermi

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

obtenue par les deux spins majoritaire et minoritaire et qui est donnée par l'expression suivante :

$$P = \frac{\rho\uparrow(\varepsilon_F) - \rho\downarrow(\varepsilon_F)}{\rho\uparrow(\varepsilon_F) + \rho\downarrow(\varepsilon_F)} \quad \text{(IV-19)}$$

Avec : $\rho\uparrow(\varepsilon_F)$ et $\rho\downarrow(\varepsilon_F)$ étant les densités d'états totales pour le spin Up et Dn au voisinage du niveau de Fermi.

Les valeurs trouvées pour les différents composés sont loin de zéro et loin de 100 %, ce qui confirme l'asymétrie et la contribution non nul des états des deux spins au niveau de Fermi, ce qui confirme le comportement métallique et ferromagnétique des différents matériaux étudiés.

Tableau IV.7: les valeurs du moment magnétique total, partiel, Interstitial et polarization pour les composés **BaFe₄Sb₁₂**, **CaFe₄Sb₁₂**, **SrFe₄Sb₁₂**, **SmFe₄P₁₂**, **GdFe₄P₁₂** et **HoFe₄P₁₂**.

AFe₄X₁₂		μ_A	μ_{Fe}	μ_X	$\mu_{Interstitial}$	μ_{Total}	P %
BaFe₄Sb₁₂	Ce travail	0	2.91	0	0.59	12.21	2.87%
	Autres calculs	0 ^a	1.5 ^a	0 ^a	--	--	--
CaFe₄Sb₁₂	Ce travail	0	2.79	0	0.41	12.20	9.84%
	Autres calculs	0 ^b	1.5 ^b	0 ^b	--	--	--
SrFe₄Sb₁₂	Ce travail	0	2.95	0	0.54	12.28	6.82%
	Autres calculs	0 ^b	0.35 ^b	0 ^b	--	--	--
SmFe₄P₁₂	Ce travail	5.52	3.05	0	0.98	18.85	3.82%
GdFe₄P₁₂	Ce travail	7.05	2.17	0	0.22	15.94	31.41%
	Autres calculs	7.8 ^c	8.19 ^c	0 ^c	--	--	--
HoFe₄P₁₂	Ce travail	3.92	-0.21	0	0.09	3.19	76.97%
	Expérimental	--	--	--	--	10.43 ^{d, e}	--

^aRef[41], ^bRef[42], ^cRef[49], ^dRef[7], ^eRef[8].

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

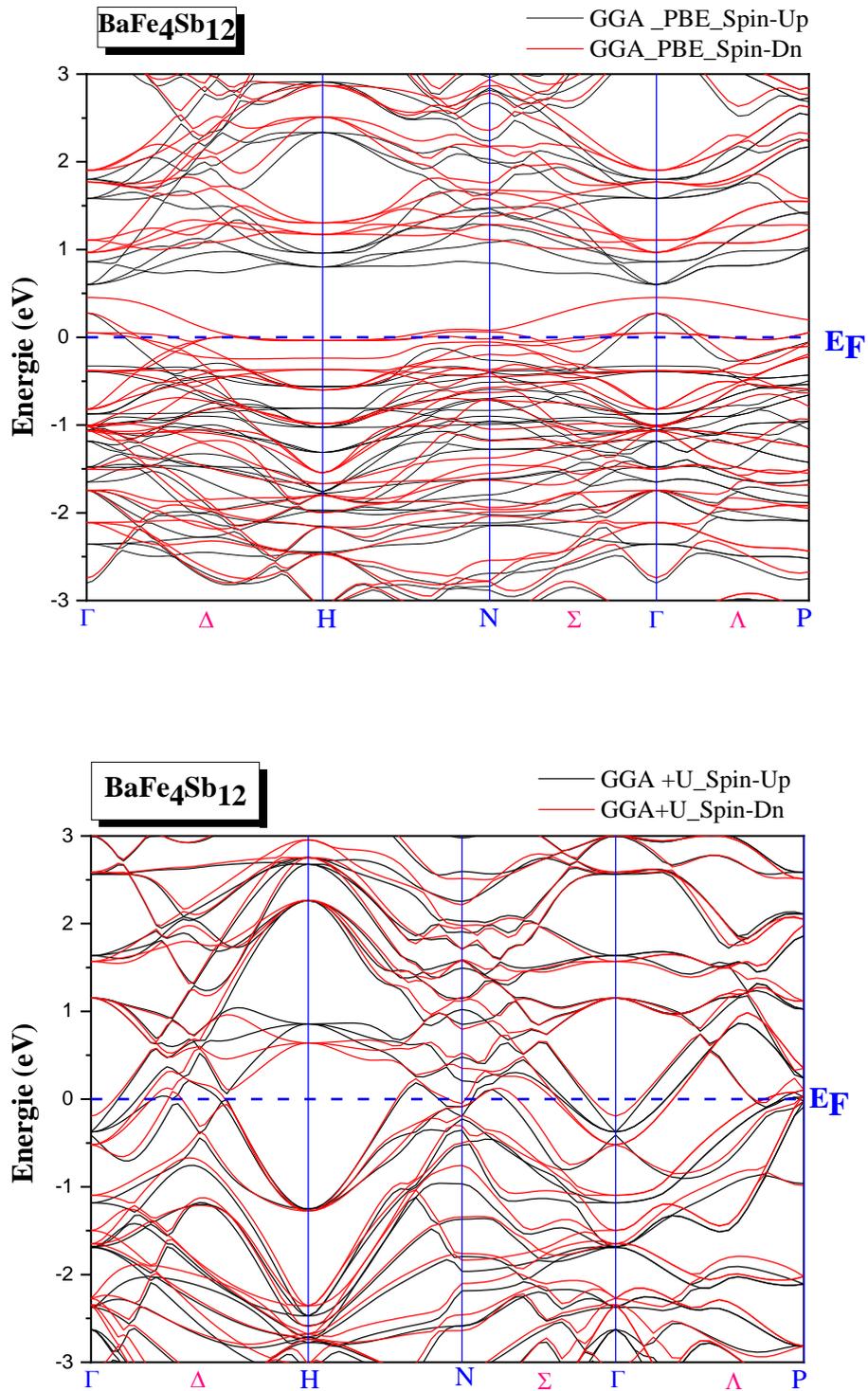


Figure IV.19: La structure des bandes d'énergie du composé skutterudite $\text{BaFe}_4\text{Sb}_{12}$ obtenue par GGA et GGA+U

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

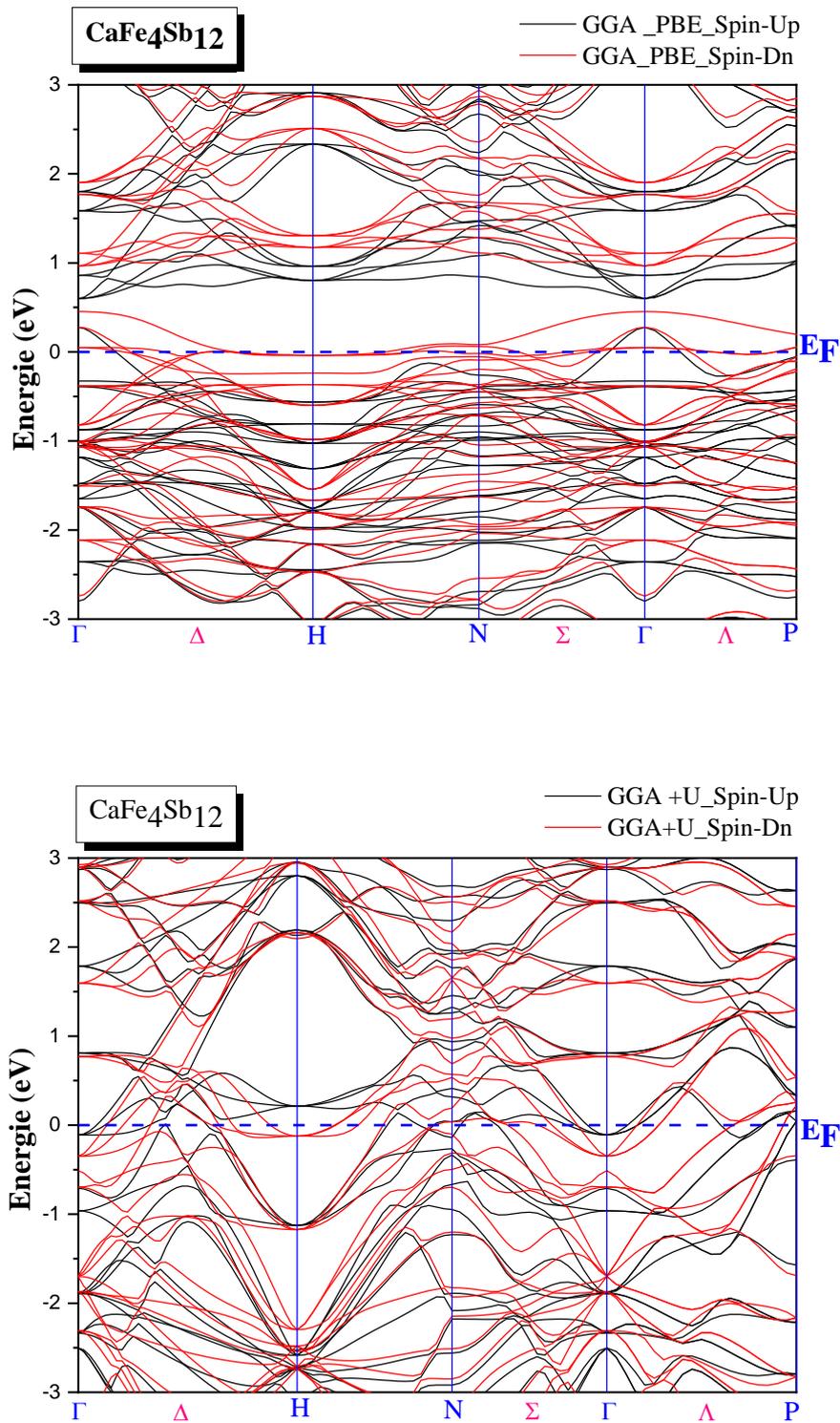


Figure IV.20: La structure des bandes d'énergie du composé skutterudite $\text{CaFe}_4\text{Sb}_{12}$ obtenue par GGA et GGA+U

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

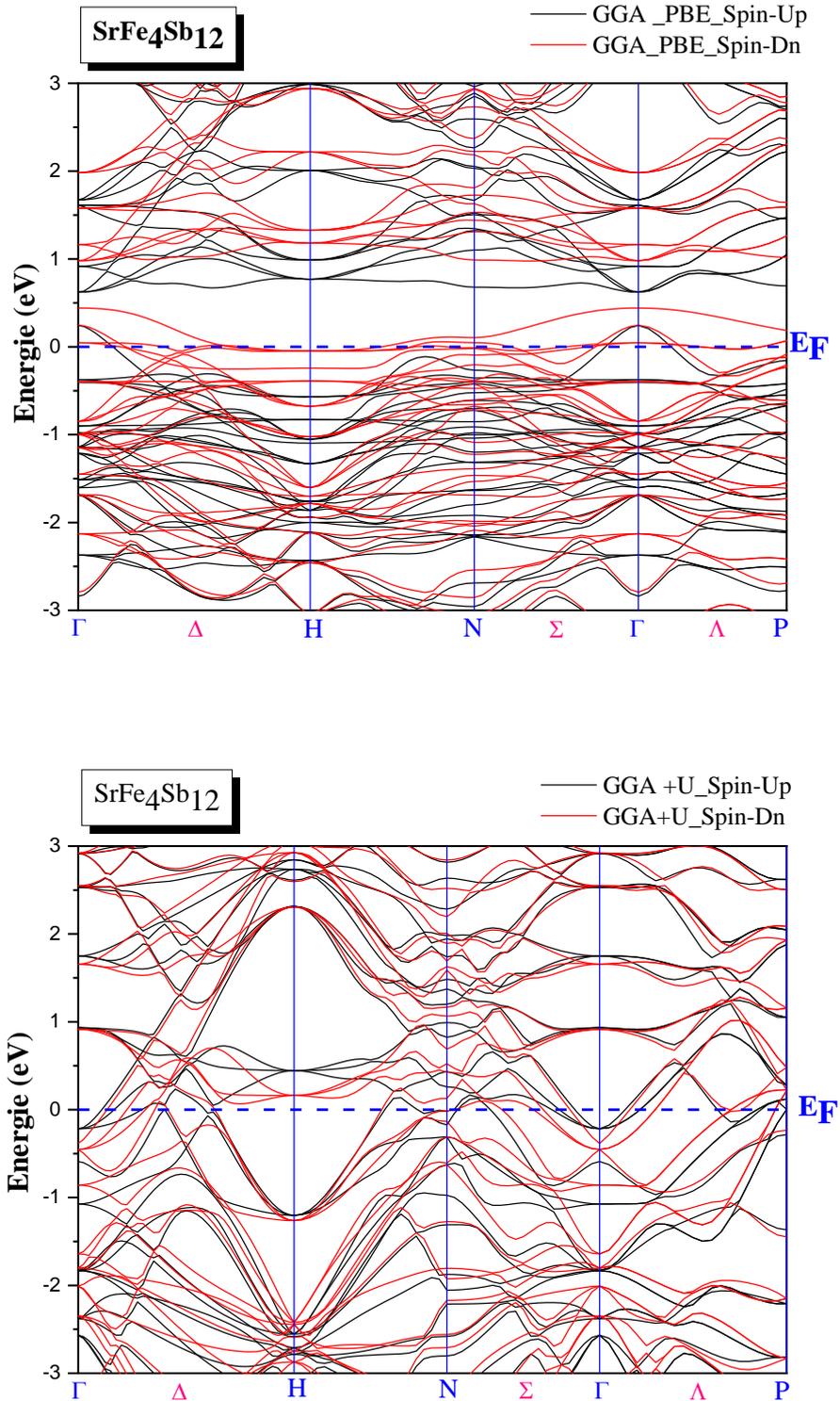


Figure IV.21: La structure des bandes d'énergie du composé skutterudite $\text{SrFe}_4\text{Sb}_{12}$ obtenue par GGA et GGA+U

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

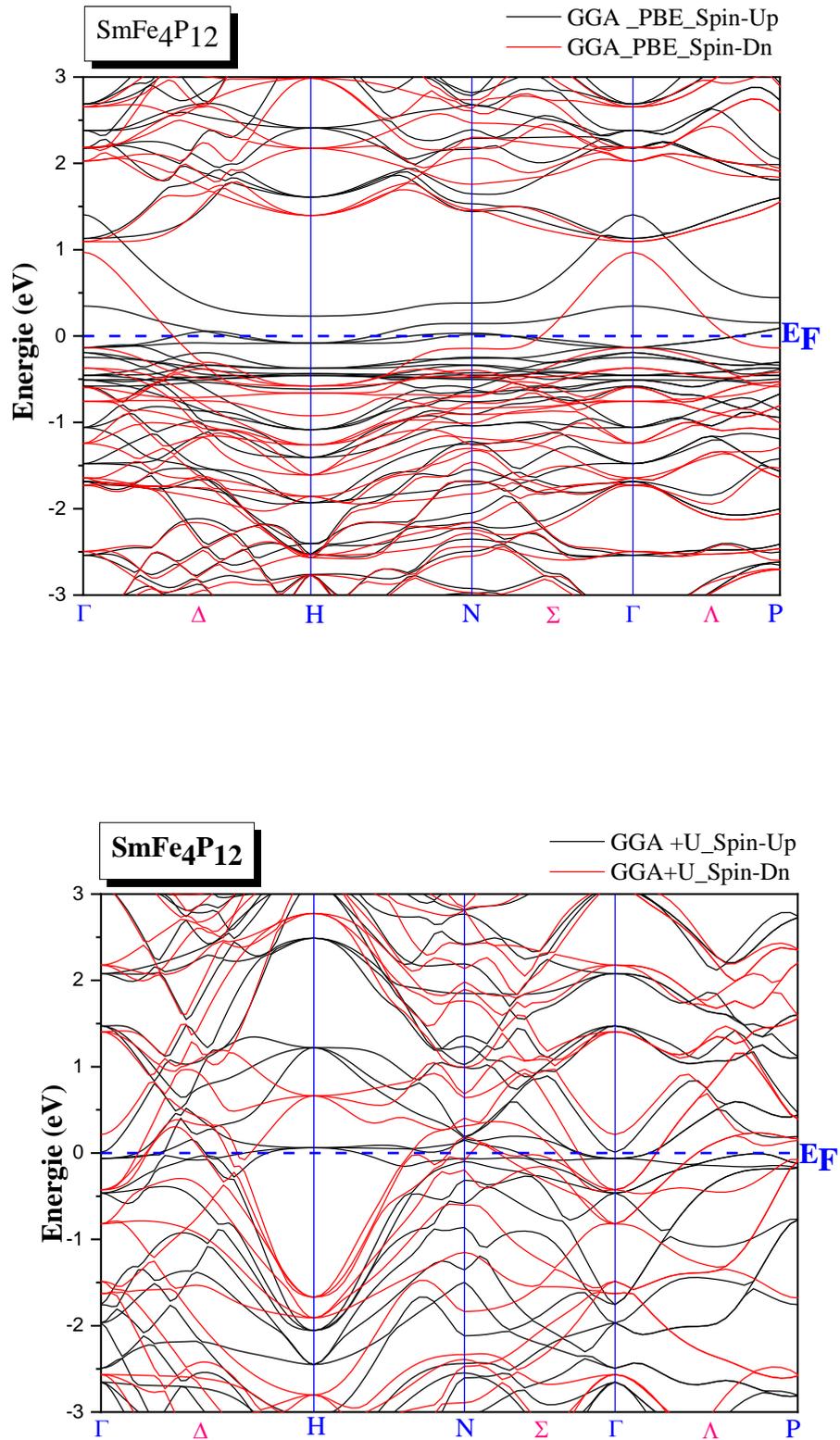


Figure IV.22: La structure des bandes d'énergie du composé skutterudite $\text{SmFe}_4\text{P}_{12}$ obtenue par GGA et GGA+U

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

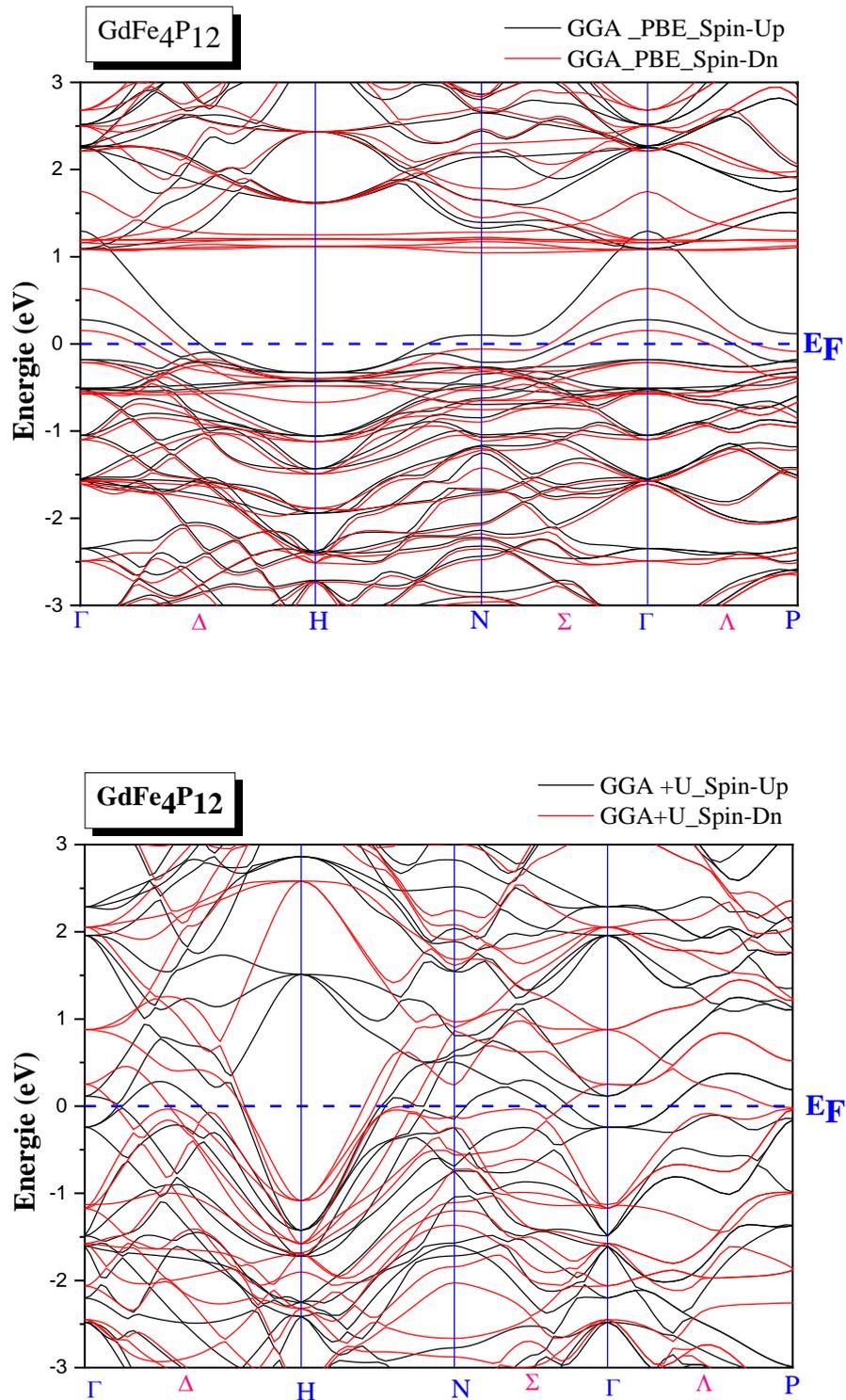


Figure IV.23: La structure des bandes d'énergie du composé skutterudite $\text{GdFe}_4\text{P}_{12}$ obtenue par GGA et GGA+U

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

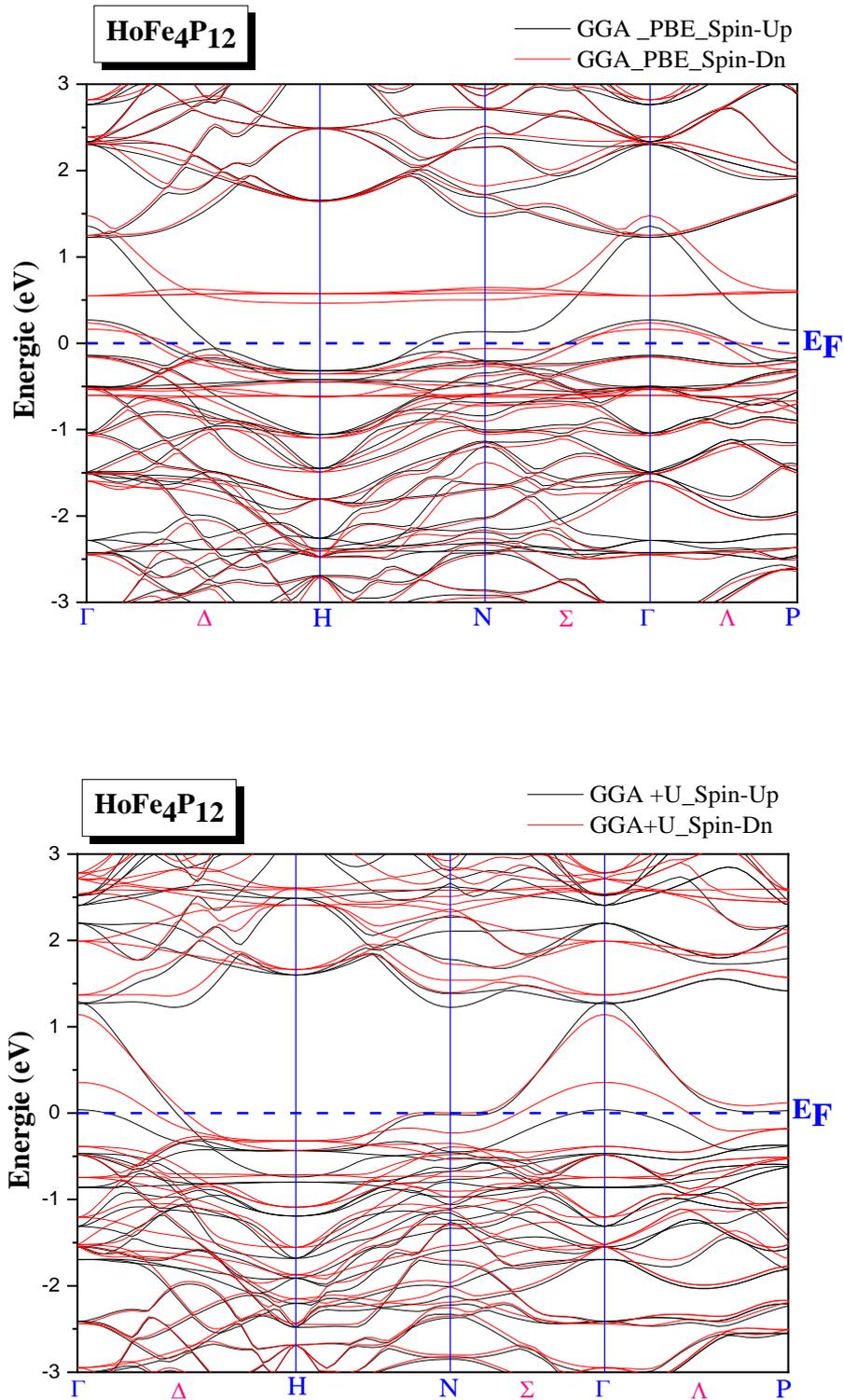


Figure IV.24: La structure des bandes d'énergie du composé skutterudite $\text{HoFe}_4\text{P}_{12}$ obtenue par GGA et GGA+U

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

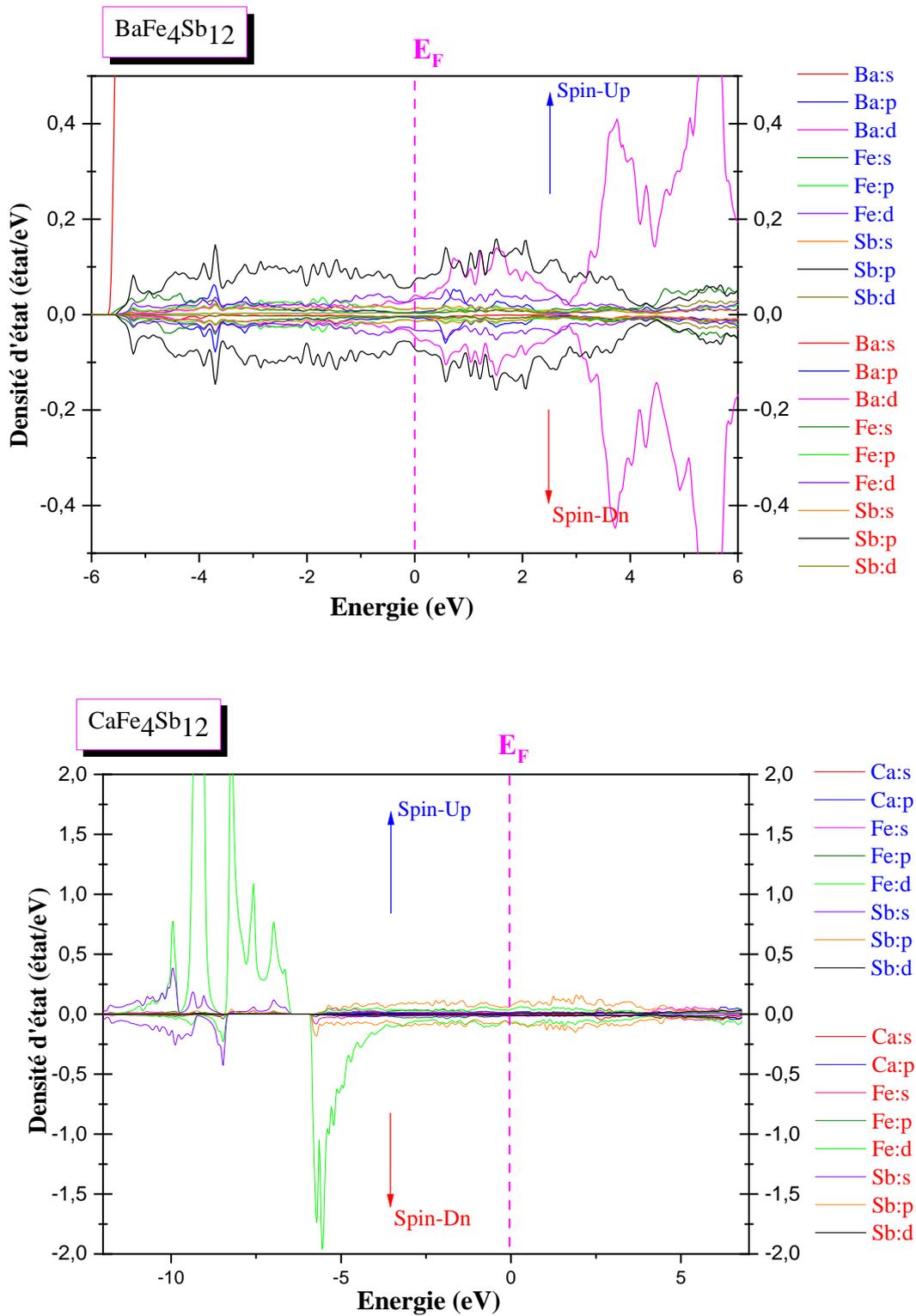


Figure IV.25: La densité d'état partielle (spin majoritaire 'Up' et spin minoritaire 'Dn') du composés $\text{BaFe}_4\text{Sb}_{12}$ et $\text{CaFe}_4\text{Sb}_{12}$.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

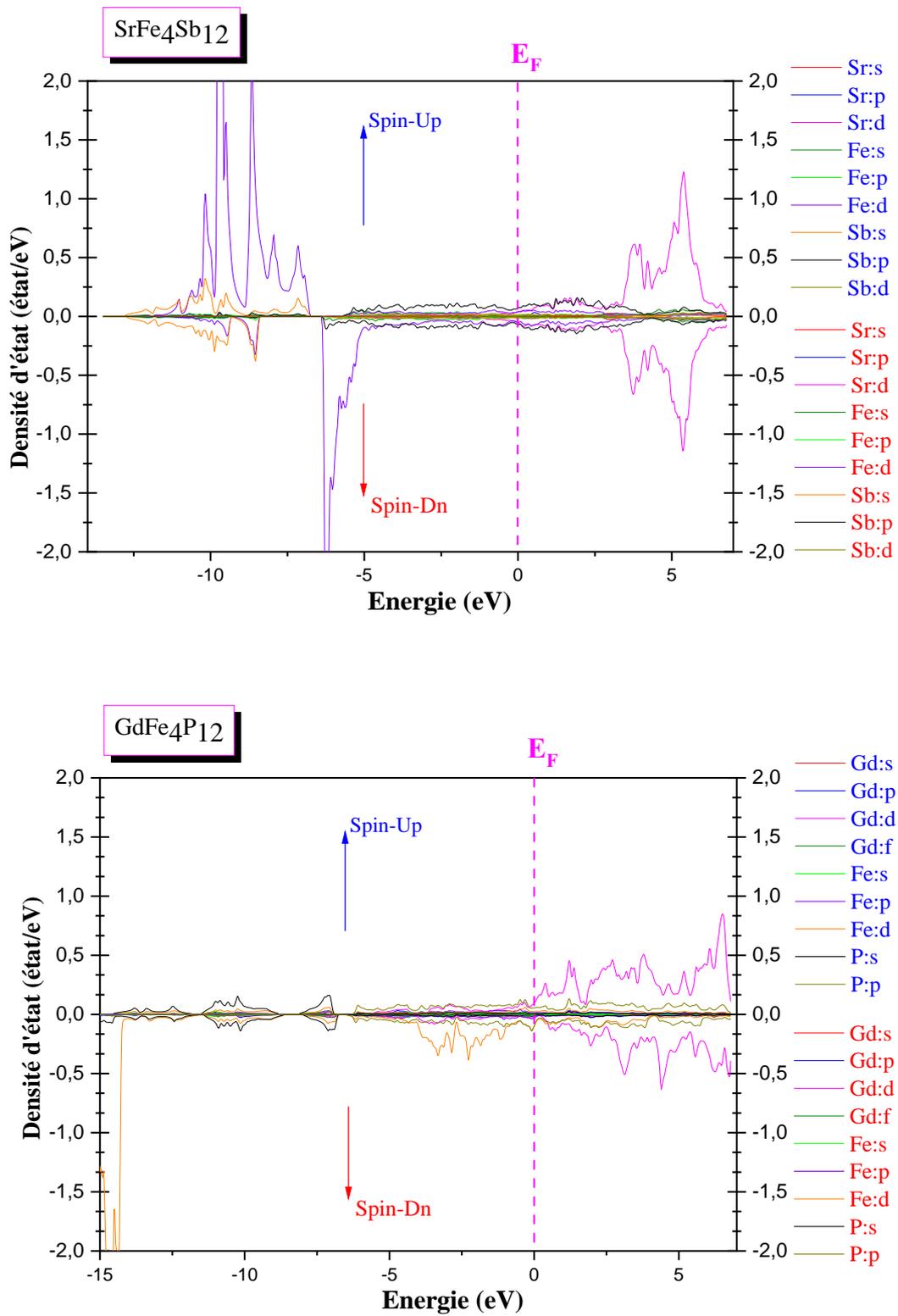


Figure IV.26 : La densité d'état partielle (spin majoritaire 'Up' et spin minoritaire 'Dn') du composés $\text{SrFe}_4\text{Sb}_{12}$ et $\text{GdFe}_4\text{P}_{12}$.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

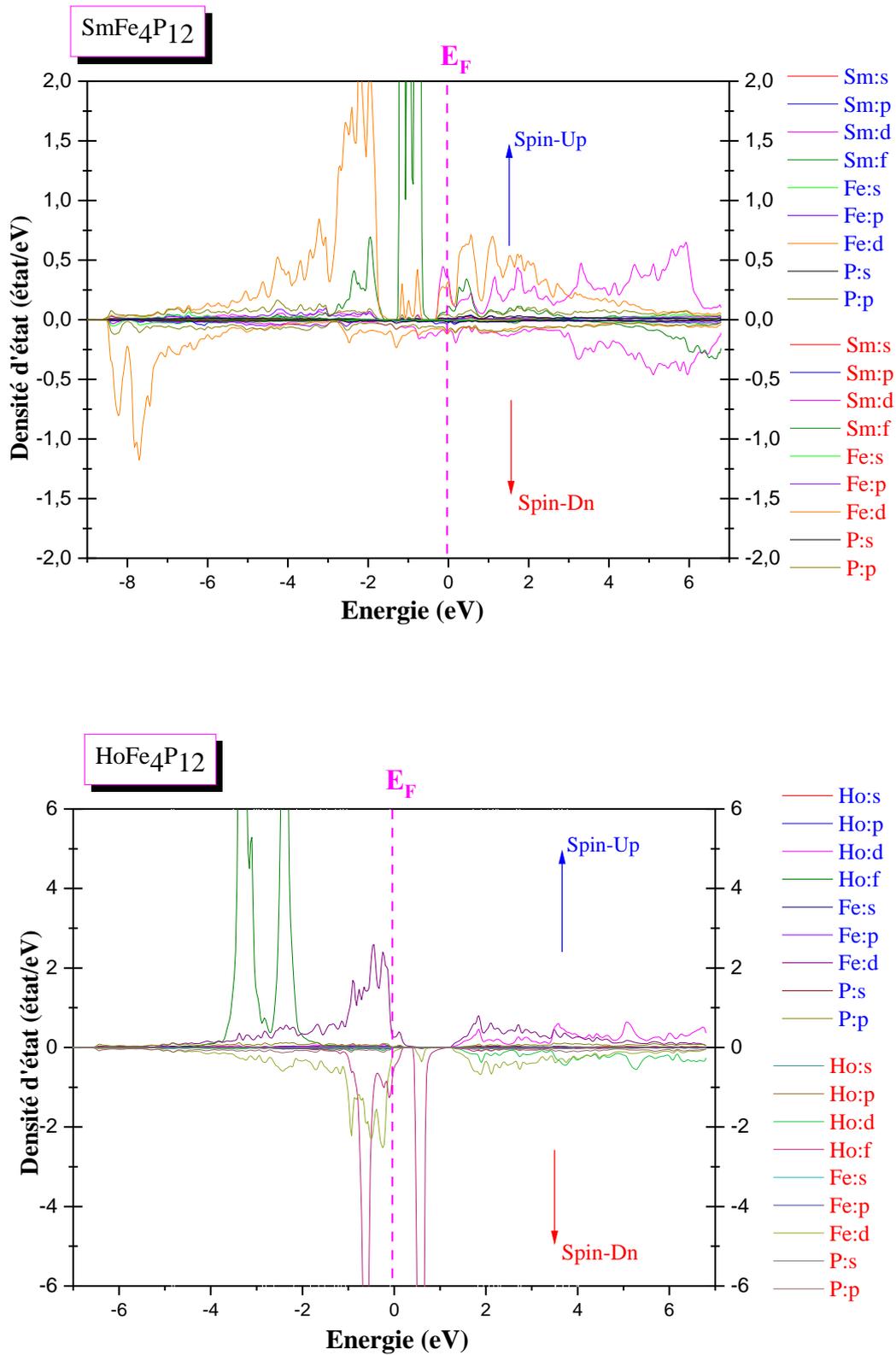


Figure IV.27: La densité d'état partielle (spin majoritaire 'Up' et spin minoritaire 'Dn') des composés $\text{SmFe}_4\text{P}_{12}$ et $\text{HoFe}_4\text{P}_{12}$.

IV.5. Propriétés optiques :

Dans cette partie de ce travail, on va étudier le comportement optique des différents composés dans leur structure skuttérodite remplie. Nous rappelons, que cette étude est basée principalement sur les transitions (inter-bandes) électroniques entre le haut de la bande de valence et le bas de la bande de conduction, mais pour les métaux, les transitions intra-bandes (dans la même bande) sont aussi très contributantes et devraient être prises en compte. Toutes ces transitions sont décrites par la fonction diélectrique donnée par

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega) \quad \text{(IV-20)}$$

Avec : ε_1 et ε_2 étant respectivement les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique.

Dans les **Figures IV.28** → **IV.30**, nous montrons les courbes de la fonction diélectrique des différents composés étudiés qui sont obtenues par GGA+U tenant en compte des interactions intra-bandes. D'après ces figures, pour les variations des parties imaginaires $\varepsilon_2(\omega)$, on constate que pour tous les matériaux, une forte contribution des interactions intra-bandes pour les énergies qui sont inférieurs à la valeur de l'écart entre le haut de la bande de valence et le niveau de Fermi, en dépassant cette énergie, on remarque une diminution brusque des pics optiques qui est principalement due à la diminution des contributions des interactions intra-bandes. De ce fait, on constate que pour les hautes énergies, seules les transitions directes (inter-bandes) sont dominantes. Ces résultats confirment le fort comportement métallique des matériaux étudiés et souligne l'importance de prendre en compte les interactions intra-bande dans cette étude vu leurs contributions très fortes pour les différents matériaux étudiés.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Pour toutes les valeurs des énergies, la connaissance des deux constantes diélectriques ε_1 et ε_2 permet de déterminer l'indice de réfraction qui est donnée par la relation suivante [52]:

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{IV-21})$$

Dans le **Tableau IV.8**, on a regroupé toutes les valeurs de l'indice de réfraction statique $n(\omega=0)$ qui sont obtenues avec et sans la contribution intra-bande. On note l'absence totale des résultats de comparaison. D'autre part, on remarque une grande différence entre les résultats obtenus avec et sans la prise en compte des interactions intra-bandes, ce qui confirme leur forte contribution dans les comportements optiques des différents composés étudiés et confirme aussi leur fort comportement métallique.

Tableau IV.8: Les valeurs obtenues de l'indice de réfraction statique $n(0)$ d'absorption pour les composés **BaFe₄Sb₁₂**, **CaFe₄Sb₁₂**, **SrFe₄Sb₁₂**, **SmFe₄P₁₂**, **GdFe₄P₁₂** et **HoFe₄P₁₂**

AFe₄X₁₂	n(0) avec contribution intra-bande	n(0) sans contribution intra-bande
<i>BaFe₄Sb₁₂</i>	46.4222	15.4638
<i>CaFe₄Sb₁₂</i>	39.1756	16.2312
<i>SrFe₄Sb₁₂</i>	41.2404	15.7701
<i>SmFe₄P₁₂</i>	32.3971	23.6696
<i>GdFe₄P₁₂</i>	36.0659	11.6667
<i>HoFe₄P₁₂</i>	14.7163	6.02674

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

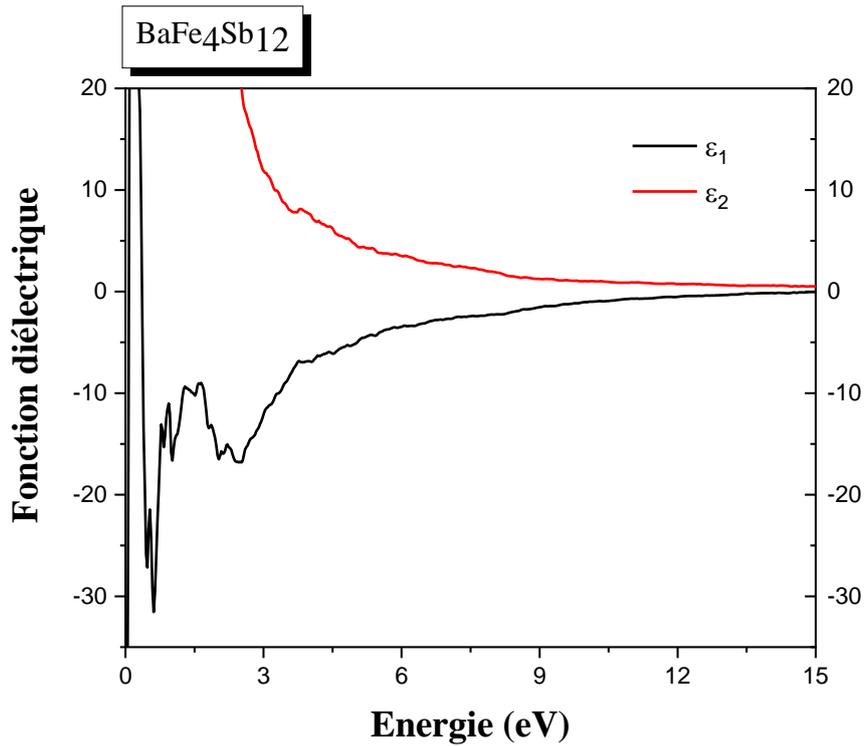


Figure IV.28: Variations des deux parties de la fonction diélectrique du composé **BaFe₄Sb₁₂**.

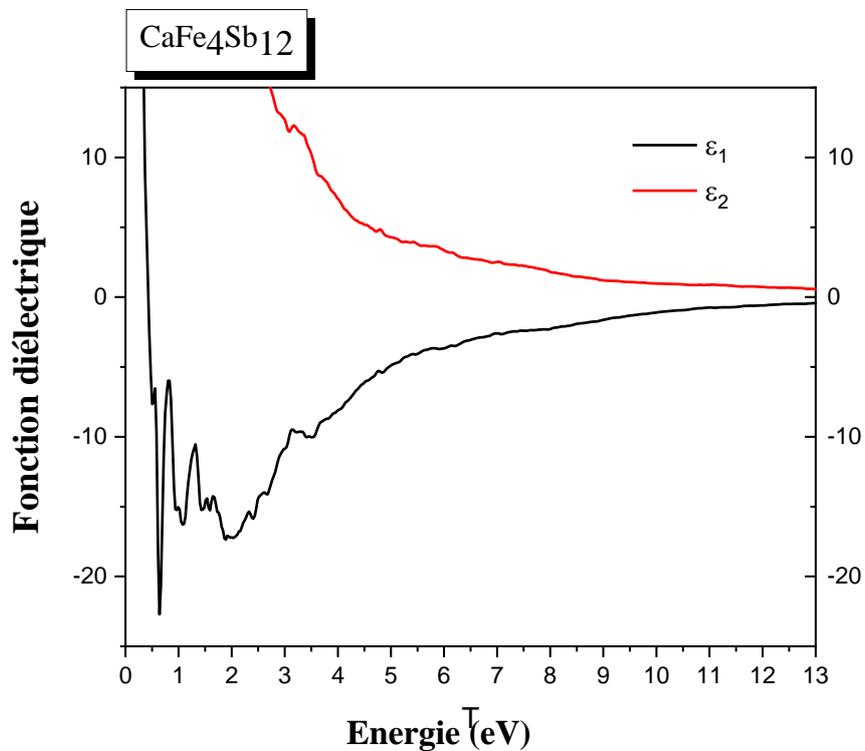


Figure IV.29: Variations des deux parties de la fonction diélectrique du composé **CaFe₄Sb₁₂**.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

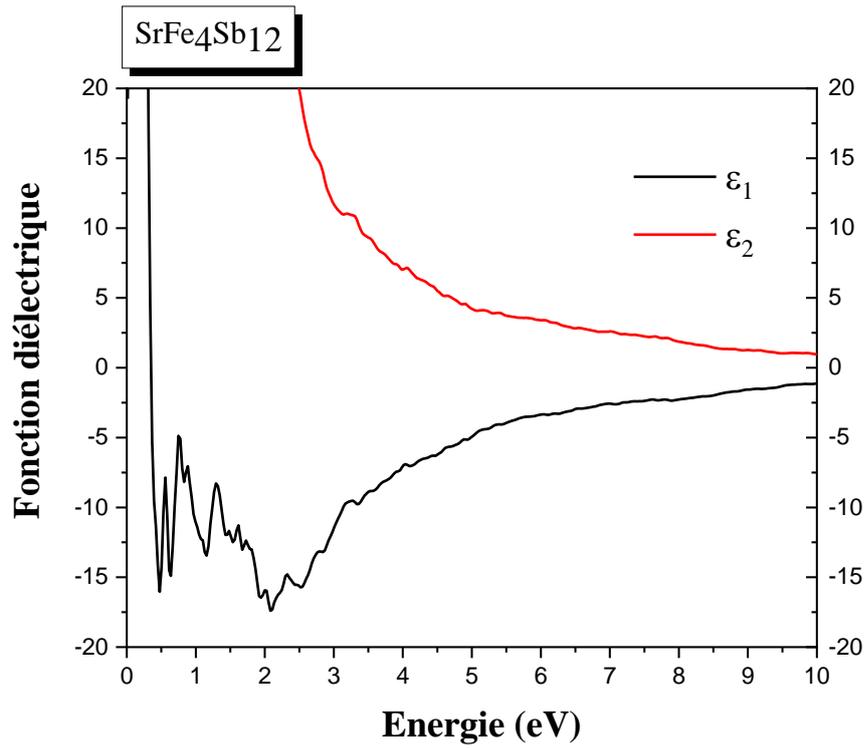


Figure IV.30: Variations des deux parties de la fonction diélectrique du composé **SrFe₄Sb₁₂**.

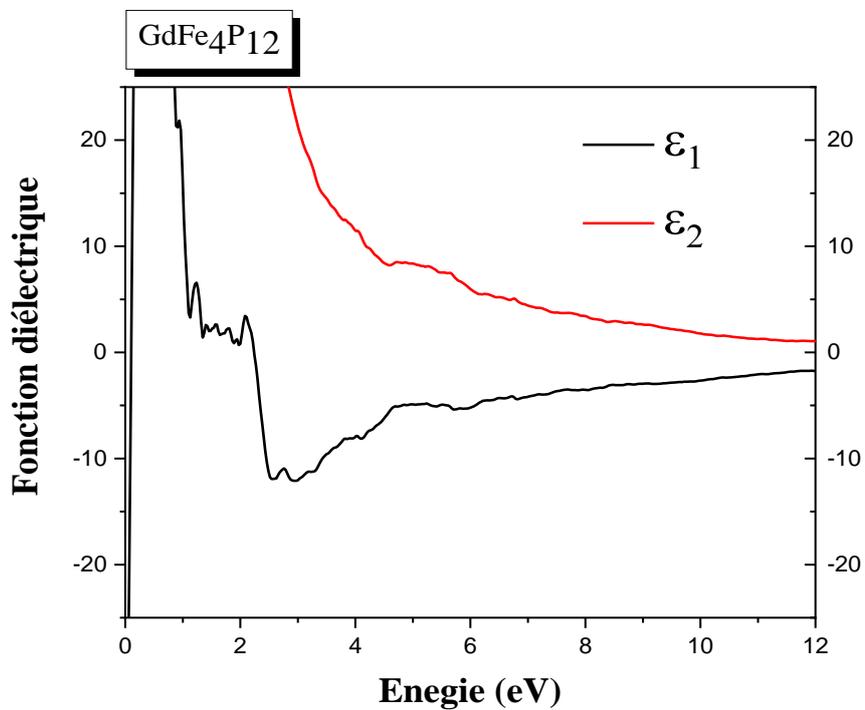


Figure IV.31: Variations des deux parties de la fonction diélectrique du composé **GdFe₄P₁₂**.

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

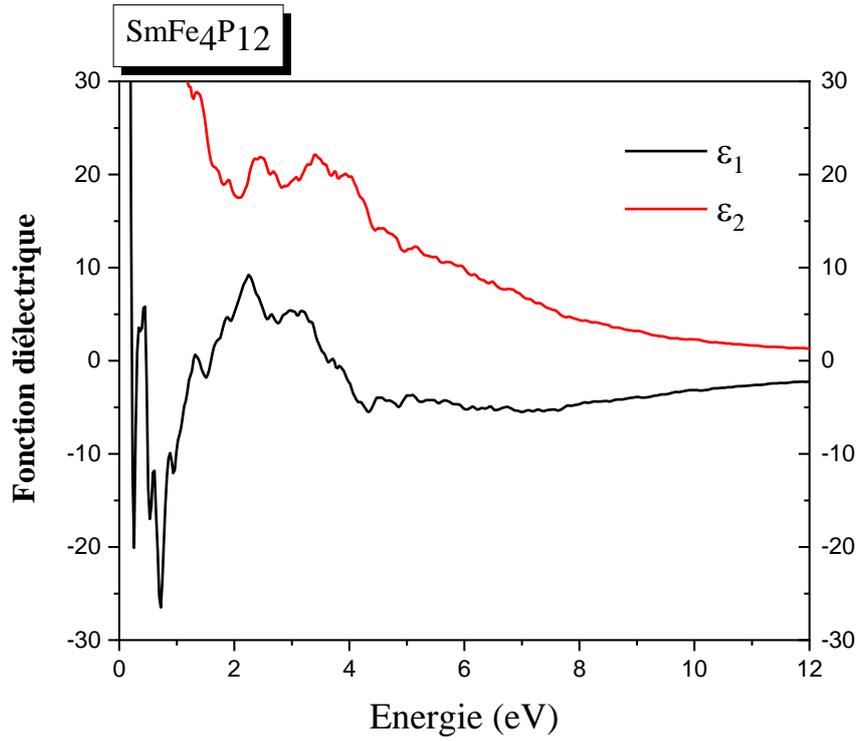


Figure IV.32: Variations des deux parties de la fonction diélectrique du composé **SmFe₄P₁₂**.

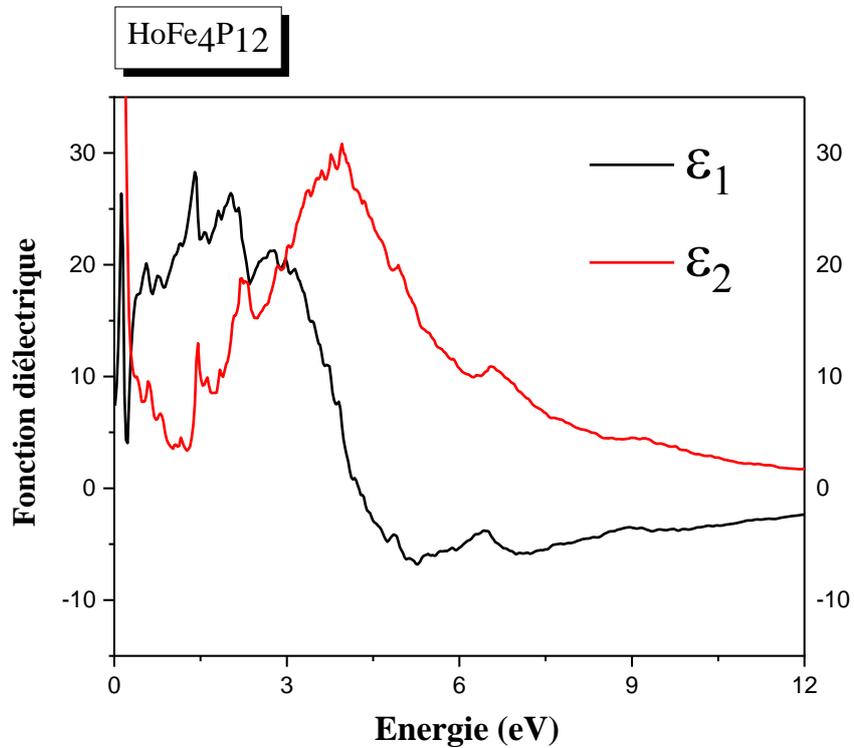


Figure IV.33: Variations des deux parties de la fonction diélectrique du composé **HoFe₄P₁₂**.

Références :

- [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] 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.
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S.K. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* 59 (1990) 339.
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G.K.H. Madsen, L.D. Marks, *J. Chem. Phys.* 152 (2020) 074101
- [6] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [7] Ichimin Shirovani et al., *J. Phys.: Condens. Matter* 17 (2005) 4383–4391.
- [8] M. Yoshizawa, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 310 (2007) 1786–1788.
- [9] Takeda, N., and M. Ishikawa. "Competition between Kondo effect and ferromagnetic interaction in skutterudite $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_4\text{P}_{12}$." *Journal of magnetism and magnetic materials* 272 (2004): 64-6
- [10] H. Sugawara, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 226–230 (2001) 48–50.
- [11] L. D. Marks, *J. Chem. Theory Comput.* 2021, 17, 9, 5715–5732
- [12] F. D. Murnaghan, *Prot. Natl. Acad. Sci. USA.* 30 (1944) 244.

- [13] W. Schnelle, A. Leithe-Jasper, H. Rosner, R. Cardoso-Gil, R. Gumeniuk, D. Trots, J. A. Mydosh, and Y. Grin, *Phys. Rev. B* 77, 094421 (2008).
- [14] Zheng-ze Cheng, et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 320 (2008) 2591–2595.
- [15] Jiong Yang, P. Qiu, R. Liu, L. Xi, S. Zheng, W. Zhang,* and L. Chen, *Phys. Rev B* 84, 235205 (2011)
- [16] *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2000, 626, 1112-1120
- [17] W. Jeitschko, D. Braun, $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ with filled CoAs_3 -type structure and isotypic lanthanoidtransition metal polyphosphides, *Acta Cryst.* (1977)3401.
- [18] W. Jeitschko, A. J. Foecker, D. Paschke, M. V. Dewalsky, C. B. H. Evers, B. Kunnen, A. Lang, G. Kotzyba, U. C. Rodewald and M. H. Moller, *Z. Anorg. Allg. Chemie* 626, 1112 (2000).
- [19] I. Shirotnani, et al., *J. Solid State Chem.* 174 (2003) 32–34.
- [20] M. Born, *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* 36 (1940) 160.
- [21] M. Born, K. Huang, *Dynamics Theory of Crystal Lattices*, Oxford University Press, 1954.
- [22] Félix Mouhat, François-Xavier Coudert, *Phys. Rev. B* 90 (2014) 224104.
- [23] M. Jamal, et al., *Comput. Mater. Sci.* 95 (2014) 592–599.
- [24] Jamal, M., et al. "IRelast package." *Journal of Alloys and Compounds* 735 (2018): 569-579.
- [25] B. Sahli et al. *J. Alloys Compd.*, 635 (2015)163.
- [26] R. Hill, *Proc. Phys. Soc. A* 65 (1952) 349.
- [27] Md. I. Kholil et al., *Comput. Conden. Matter*, 13(2017) 65-71.

- [28] M.J. Mehl, B.K. Klein, D.A. Papaconstantopoulos, Intermetallic compounds: principle and practice, in: J.H. Westbrook, R.L. Fleischer (Eds.), Principles, vol. I, John Wiley and Sons, 1995.
- [29] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik, Taubner, Leipzig, 1928.
- [30] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, Elastic Constants and Their Measurements, McGraw-Hill, New York, NY, 1973.
- [31] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, P.C. Schmidt, Intermetallics 11 (2003) 23.
- [32] C. Zener, Elasticity and Anelasticity of Metals, University of Chicago Press, Chicago, 1948.
- [33] Ranganathan, Shivakumar I., and Martin Ostoja-Starzewski. "Universal elastic anisotropy index." *Physical review letters* 101.5 (2008): 055504.
- [34] J.F. Nye, Physical Properties of Crystals, Clarendon Press, Oxford, 1985.
- [35] Engel, E., Vosko, S.H.: Phys. Rev. B. 47, 13164 (1993).
- [36] Dufek, P., Blaha, P., Schwarz, K.: Phys. Rev. B. 50, 7279 (1994).
- [37] Fahy, S., Chang, K.J., Louis, S.G., Cohen, M.L.: Phys. Rev. B. 35, 7840 (1989).
- [38] M.B. Maple, et al., J. Magn. Magn. Mater. 310 (2007) 182–18.
- [39] Z. Anorg. Allg. Chem. 2000, 626, 1112±1120.
- [40] Schnelle, W., et al. "Itinerant iron magnetism in filled skutterudites $\text{Ca Fe}_4 \text{Sb}_{12}$ and $\text{Yb Fe}_4 \text{Sb}_{12}$: Stable divalent state of ytterbium." *Physical Review B* 72.2 (2005): 020402.

- [41] Leithe-Jasper, A., Schnelle, W., Rosner, H., Senthilkumaran, N., Rabis, A., Baenitz, M., Gippius, A., Morozova, E., Mydosh, J.A., Grin, Yu., 2003. Phys. Rev. Lett. 91,037208; ibis 93, 089904(E) (2004).
- [42] Jeitschko, W., Foecker, A.J., Paschke, D., Dewalsky, M.V., Evers, C.B.H., Kuñnen, B., Lang, A., Kotzyba, G., Rodewald, U.C., Moñller, M.H., 2000. Z. Anorg. Allg. Chem. 626, 1112.
- [43] Christian Spiel, Peter Blaha, Karlheinz Schwarz, Phys. Rev. B 79 (2009) 115123.
- [44] Madsen, G.K.H., Novák, P.: Europhys. Lett. 69, 777 (2005)
- [45] Anisimov, V.I., Gunnarsson, O.: Phys. Rev. B. 43, 7570 (1991).
- [46] Beridze, G., Kowalski, P.M.: J. Phys. Chem. A. 118, 11797–11810 (2014).
- [47] Loig Vaugier. Electronic structure of correlated materials from first principles: Hubbard interaction and Hund's exchange. Strongly correlated electrons [cond-mat.str-el]. Ecole Polytechnique X, 2011.
- [48] B. Boughoufala, et al., J. Supercond. Nov. Magn. 32 (2019) 4005–4020.
- [49] Matsuoka, E., Narazu, S., Hayashi, K., Umeo, K., Takabatake, T., 2006. J. Phys. Soc. Jpn.75, 014602.
- [50] Smith, N.V.: Phys. Rev. B. 3, 1862 (1971)
- [51] Ehrenreich, H., Philips, H.R.: Phys. Rev. 128, 1622 (1962).
- [52] Wooten, F.: Optical properties of solids. Academic press, New York (1972).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de notre travail est de réaliser une étude complémentaire et comparative des propriétés structurales, la vérification de la stabilité mécanique et les propriétés optoélectroniques des composés **BaFe₄Sb₁₂**, **CaFe₄Sb₁₂**, **SrFe₄Sb₁₂**, **GdFe₄P₁₂**, **HoFe₄P₁₂**, **SmFe₄P₁₂** par la méthode FP-(L)APW+lo qui est implémentée dans le code Wien2k.

Les conclusions les plus remarquables sont les suivantes :

✓ Propriétés structurales :

Toutes les valeurs obtenues du paramètre de maille (a_0) et les paramètres internes (u_y et u_z) sont généralement en très bon accord avec celles de comparaisons trouvées tandis qu'on note l'absence totale des résultats de comparaison pour le module d'élasticité à l'équilibre statique ainsi que sa dérivée par rapport à la pression et l'énergie totale.

✓ Propriétés élastiques :

L'estimation des constantes élastiques a confirmé la stabilité mécanique de tous les composés étudiés, ce qui nous permet de constater que tous les composés sont stables mécaniquement dans leur structure cubique skuttérodite remplie.

D'après les résultats du rapport de B/G qu'on a obtenus, on a trouvé que pour les composés **BaFe₄Sb₁₂**, **CaFe₄Sb₁₂**, **SrFe₄Sb₁₂**, **HoFe₄P₁₂**, les valeurs sont inférieures à la valeur limite ce qui indique qu'ils sont fragiles, tandis que, pour **GdFe₄P₁₂** et **SmFe₄P₁₂**, les valeurs sont supérieures par rapport à la valeur limite, donc, ils sont ductiles.

CONCLUSION GENERALE

Les différentes valeurs obtenues, par les trois approximations (Reuss, Voigt et Hill), du module de cisaillement G et le module de Young E indiquent une légère différence entre celles de Voigt et celles de Reuss (et par conséquent celles de Hill) pour les composés **BaFe₄Sb₁₂**, **SrFe₄Sb₁₂**, **CaFe₄Sb₁₂**, **GdFe₄P₁₂**, **SmFe₄P₁₂**, ce qui montre qu'ils sont élastiquement anisotropes, tandis que pour le matériau **HoFe₄P₁₂**, on note une similarité entre les valeurs trouvées du module de Young ou bien celles de cisaillement, par les trois approximations (Reuss, Voigt et Hill), ce qui indique qu'il est isotrope. Ces conclusions sont confirmées par les valeurs de l'indice d'anisotropie de Zener A^Z et celles de l'indice universel d'anisotropie A^U .

Un matériau parfait avec un module de Young isotrope doit avoir une valeur maximale de E égale à sa valeur minimale selon les trois directions de l'espace et par conséquent, la surface de la dépendance directionnelle du module de Young est une sphère de rayon E tandis que toute déformation de cette sphère indique l'anisotropie du matériau. Les résultats obtenus montrent l'isotropie élastique de **HoFe₄P₁₂** et l'anisotropie élastique des composés : **BaFe₄Sb₁₂**, **SrFe₄Sb₁₂**, **CaFe₄Sb₁₂**, **GdFe₄P₁₂**, **SmFe₄P₁₂**.

✓ Propriétés électroniques et magnétiques :

Toutes les valeurs du moment magnétique total qui sont obtenues par GGA+U sont loin de zéro, ce qui indique la forte présence d'un comportement magnétique (ferromagnétique) pour les différents composés étudiés. On note aussi que pour **HoFe₄P₁₂**, les deux moments magnétiques des atomes Ho et Fe sont de signes différents (antiparallèles), ce qui indique la présence d'un comportement ferrimagnétique qui est proche de celui ferromagnétique.

Les structures des bandes des deux spins pour tous les matériaux indiquent que le niveau de Fermi est situé en-dessus et loin du haut de la bande de valence, ce qui caractérise le

CONCLUSION GENERALE

comportement métallique de ces composés et confirme les résultats expérimentaux trouvés. La grande différence (non-symétrie) entre les états des deux spins et l'analyse de la polarisation magnétique confirment le fort comportement métallique et ferromagnétique des différents matériaux étudiés.

✓ Propriétés optiques :

On remarque une grande différence entre les résultats obtenus avec et sans la prise en compte des interactions intra-bandes ce qui confirme leur forte contribution dans les comportements optiques des différents composés étudiés et on confirme aussi leur fort comportement métallique.



RESUME

ملخص

في هذا العمل، استخدمنا طريقة (FP-LAPW) في إطار نظرية DFT المطبقة في كود WIEN2k. الهدف هو إجراء دراسة تكملية ومقارنة للخصائص البنيوية والتحقق من الاستقرار الميكانيكي وكذلك الخصائص الإلكترونية و الضوئية لمركبات Skutterudite المملوءة $\text{BaFe}_4\text{Sb}_{12}$ ، $\text{CaFe}_4\text{Sb}_{12}$ ، $\text{SrFe}_4\text{Sb}_{12}$ ، $\text{GdFe}_4\text{P}_{12}$ ، $\text{HoFe}_4\text{P}_{12}$ ، $\text{SmFe}_4\text{P}_{12}$

تتوافق نتائج الخواص البنيوية جيداً مع نتائج الموجودة ، وتؤكد قيم الثوابت المرنة الاستقرار الميكانيكي لجميع المركبات المدروسة ، توضح القيم المختلفة للكميات المرنة أن جميع المركبات لها اختلاف الخواص باختلاف الجهة ، باستثناء مادة $\text{HoFe}_4\text{P}_{12}$ تؤكد تساوي الخواص في جميع الاتجاهات. وتؤكد الخصائص الإلكترونية المختلفة ان مركبات Skutterudite المملوءة لها سلوك معدني ومغناطيسي قوي .

الكلمات الرئيسية: Skutterudite ، FP-LAPW ، WIEN2K

Abstract

In this work we have used FP-LAPW method within the framework of the density functional theory implemented in WIEN2k code. The objective is to carry out a complementary and comparative study of the structural properties and the verification of the mechanical stability as well as the study of optoelectronic properties of the following filled skutterudites $\text{BaFe}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{CaFe}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{SrFe}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{GdFe}_4\text{P}_{12}$, $\text{HoFe}_4\text{P}_{12}$, and $\text{SmFe}_4\text{P}_{12}$.

The results of the structural properties are in good agreement with those of the literature; the obtained values of the elastic stiffness constants confirm the mechanical stability of all the studied compounds. The different values of the elastic quantities show that all the compounds are anisotropic, except $\text{HoFe}_4\text{P}_{12}$, which is isotropic. The band structures and the densities of states curves of the different materials confirm the strong metallic and ferromagnetic behaviour. A large difference is observed between the results obtained with and without taking into account the intra-band interactions, confirming their strong contribution to the optical behaviours of the different studied compounds and also confirming their metallic behaviour.

Key words: WIEN2K, FP-LAPW, Filled Skutterudite

Résumé

Dans ce travail nous avons utilisé la méthode FP-LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité implémentée dans le code WIEN2k. L'objectif est de réaliser une étude complémentaire et comparative des propriétés structurales et la vérification de la stabilité mécanique ainsi que les propriétés optoélectroniques des composées skutterudites remplies $\text{BaFe}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{CaFe}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{SrFe}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{GdFe}_4\text{P}_{12}$, $\text{HoFe}_4\text{P}_{12}$ et $\text{SmFe}_4\text{P}_{12}$.

Les résultats des propriétés structurales sont en bon accord avec ceux de la littérature, les valeurs des constantes élastiques trouvées confirment la stabilité mécanique de tous les composés étudiés. Les différentes valeurs des grandeurs élastiques montrent que tous les composés sont anisotropes, sauf le matériau $\text{HoFe}_4\text{P}_{12}$ qui est isotrope. Les structures de bandes et les densités d'états des différents matériaux étudiés confirment leur fort comportement métallique et ferromagnétique. Une grande différence est observée entre les résultats optiques obtenus avec et sans la prise en compte des interactions intra-bandes confirmant leur contribution dans les comportements optoélectroniques des différents composés étudiés et affirmant aussi leur comportement métallique.

Mots clés : WIEN2K, FP-LAPW, skutterudites remplies, $\text{HoFe}_4\text{P}_{12}$.