

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE « Dr. TAHAR MOULAY » DE SAIDA
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité : PHYSIQUE

Option : Physique des matériaux

Par

Mlle Habibi Sara

Sur le thème

*Étude des propriétés structurales, élastiques et électroniques
des matériaux de type skutterudites par la méthode (FP-
LAPW) : cas du $CeFe_4X_{12}$ ($X : As, Sb$)*

Soutenu le : 20/06/2019 devant le jury composé de :

Mr. ELKEURTI Mohammed	Pr	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Président
Mme. HACHEMAOUI Malika	MCB	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Encadreur
Mr. DOUMI Bendouma	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur
Mr. BOUDALI Abdelkader	Pr	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examineur

Année Universitaire 2018 - 2019

Remerciements

Le travail faisant l'objet de cette thèse a été réalisé à Université Docteur Moulay Tahar de Saida.

Mes remerciements les plus profonds vont à mon directeur de thèse, madame Hachemaoui Malika maître de conférences à l'Université Docteur Moulay Tahar de Saida, pour son aide, ses encouragements et ses conseils pendant toute la période de ce travail.

J'adresse aussi mes remerciements les plus sincères à Mr ELKEURTI Mohammed professeur à l'Université Docteur Moulay Tahar de Saida qui ma fait l'honneur de présider le jury de ma thèse de master.

Je veux remercier énormément Mr DOUMI Bendouma maître de conférences à l'Université Docteur Moulay Tahar de Saida, a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail.

Je remercie également Mr BOUDALI Abdelkader professeur à l'Université Docteur Moulay Tahar de Saida, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Enfin, je remercie tout particulièrement mes parents, mes frères et ma sœur.

LISTES DES TABLEAUX

<i>Tableau III-1 : Les paramètres internes u et v du $CeFe_4As_{12}$ et $CeFe_4Sb_{12}$.....</i>	<i>57</i>
<i>Tableau III-2 : Le paramètre du réseau a_0 (en Å), les paramètres internes u et v, le module de compressibilité B_0 (en GPa) et leur dérivée première B' du $CeFe_4As_{12}$ et $CeFe_4Sb_{12}$.....</i>	<i>60</i>
<i>Tableau III-3 : Les constantes élastiques C_{ij} (en GPa), le module de cisaillement G (en GPa), le module de Young E en (GPa), le coefficient de Poisson, le facteur l'anisotropie A et le rapport B/G des composés $CeFe_4As_{12}$ et $CeFe_4Sb_{12}$.....</i>	<i>65</i>

LISTES DES FIGURES

<i>Figure I-1</i> : La représentation schématique de différentes méthodes de calcul basées sur la DFT....	20
<i>Figure I-2</i> : Le cycle d'itération self-consistante dans le calcul de la DFT.....	22
<i>Figure II-1</i> : La représentation duale des méthodes (APW) et (LAPW).....	27
<i>Figure II-2</i> : La construction des étoiles.....	33
<i>Figure II-3</i> : La solution de l'équation de Poisson en utilisant l'approche de la pseudo-charge.....	36
<i>Figure II-4</i> : Le potentiel d'échange et de corrélation.....	37
<i>Figure II-5</i> : \mathcal{A}^T et \mathcal{R} sont utilisés pour la transformation de l'harmonique sphérique vers l'espace réel et vis versa	38
<i>Figure II-6</i> : Le système des coordonnées à l'intérieur des sphères équivalentes.....	43
<i>Figure II-7</i> : Le calcul de la densité de charge interstitielle.....	44
<i>Figure II-8</i> : La détermination de la densité de charge de la sphère	46
<i>Figure II-9</i> : Le code Wien2k.....	52
<i>Figure III-1</i> : La maille de la structure skutterudite. L'origine est prise en plaçant un atome M (site 8c) à l'origine de la maille (sphère rose), les anneaux rectangulaires de pnictogènes (sphères bleu) et le site inoccupé (sphère blanc)	53
<i>Figure III-2</i> : La maille de la structure skutterudite. L'origine est prise en position 2a de la structure cristallographique	54
<i>Figure III-3</i> : La maille de la structure skutterudite remplie	55
<i>Figure III-4</i> : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du $\text{CeFe}_4\text{As}_{12}$ et $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$..	59
<i>Figure III-5</i> : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du $\text{CeFe}_4\text{As}_{12}$ et $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ trouvée par Hachemaoui et al.....	61
<i>Figure III-6</i> : La schématisation de trois types de contraintes mécaniques. Les forces agissantes sont représentées par les flèches : (a) une contrainte monodimensionnelle (compression), (b) une contrainte selon toutes les dimensions (hydrostatique) et (c) une contrainte de cisaillement	63
<i>Figure III-7</i> : La structure de bandes du $\text{CeFe}_4\text{As}_{12}$ (a) et $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ (b).....	67
<i>Figure III-8</i> : La densité d'états totale et partielle du $\text{CeFe}_4\text{As}_{12}$	70
<i>Figure III-12</i> : La densité d'états totale et partielle du $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$	71

*Introduction
générale*

Afin de mieux comprendre les propriétés structurales, électroniques, optiques, thermiques, mécaniques et magnétiques des semi-conducteurs ou des isolants, il est nécessaire d'étudier le milieu physique dans lequel se déplacent les électrons. En d'autre terme ceci revient à connaître comment sont disposés les atomes et les molécules à l'intérieur du solide. D'autre part, pour comprendre le fonctionnement et prévoir les performances des dispositifs, il est nécessaire d'étudier la structure énergétique correspondante à ce milieu.

Il est évident qu'il n'est pas possible de laisser une technologie aussi poussée, tâtonner aveuglement son chemin parmi l'infinité des alternatives qui se présentent. L'outil de base qui sert de guide à la technologie des matériaux semi-conducteurs est actuellement la modélisation et la simulation numérique.

Il s'agit de décrire les matériaux par des modèles théoriques qui peuvent expliquer les observations expérimentales, et surtout d'effectuer des simulations ou des expériences virtuelles qui peuvent prédire le comportement là où l'expérience réelle fait défaut, ou quelle soit très coûteuse et difficilement réalisable. Ainsi, l'intérêt de la modélisation et la simulation est d'étudier les diverses possibilités qui se présentent, et d'orienter l'industrie vers les meilleurs choix avec un coût minimum.

En effet, différentes méthodes de calcul ont été élaborées et mises à la disponibilité de tout chercheurs physicien, chimiste ou biologiste. Elles sont classées en trois catégories :

- ✓ Les méthodes empiriques: qui utilisent l'expérience pour trouver les valeurs des paramètres.
- ✓ Les méthodes semi-empiriques : qui nécessitent les paramètres atomiques et les résultats expérimentaux pour prédire d'autres propriétés qui ne sont pas encore déterminées expérimentalement et qui permettent d'étudier également les systèmes complexes et parfois quelques propriétés moléculaires.

- ✓ Les méthodes ab-initio (ou de premier principe) : utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrée pour la résolution de l'équation de Schrödinger et qui sont plus limitées par la taille du système à étudier, mais permettent de déterminer avec précision les propriétés spectroscopiques, structurales et énergétiques.

Le présent travail est une étude du premier principe (ab-initio) des matériaux skutterudites ternaires RM_4X_{12} à l'aide de la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW). Cette méthode donne des résultats exacts, son choix est consolidé par les considérations suivantes :

- 1- La méthode s'applique de la même façon pour tous les matériaux.
- 2- La base des fonctions d'ondes est de petite taille.
- 3- Il n'y a pas d'approches systématiques pour augmenter la précision.
- 4- Il n'y a pas d'approximations sur la forme du potentiel.
- 5- L'accès aux densités d'états et aux structures de bandes est facile.

Le but essentiel de ce travail est de contribuer à la détermination par la méthode FP-LAPW des propriétés structurales (le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0), élastiques (les constantes élastiques C_{ij} , le module de Young E , coefficient de Poisson et le facteur d'anisotropie) et électroniques (la structure de bande et les densités d'états) des matériaux de type skutterudites cas du : $CeFe_4X_{12}$ ($X= As, Sb$) et de tester l'efficacité et la précision de la méthode employée et cela en comparant nos résultats aux données expérimentales et théoriques disponibles dans la littérature.

La présentation de ce travail va donc s'articuler autour des chapitres suivants :

Dans le premier chapitre nous présenterons les méthodes de calcul plus rigoureuses et plus sophistiquées dites ab-initio, basées sur la théorie quantique fondamentale, utilisent seulement les constantes atomiques comme paramètres d'entrées pour la résolution de l'équation de Schrödinger. Ces méthodes sont devenues aujourd'hui un outil de base pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, mécaniques, optiques,... des molécules et des matériaux. Elles sont aussi un outil de

choix pour l'étude de certains effets difficiles ou impossibles de déterminer par voie expérimentale et pour la prédiction de nouveaux matériaux, et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses ou même irréalisables en laboratoire.

Le deuxième chapitre est consacré à la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) utilisée dans ce travail.

Le troisième chapitre est subdivisé en trois parties : la première partie est consacrée à la présentation des matériaux. Dans la deuxième et la troisième partie nous traitons les résultats de nos calculs et leurs interprétations ainsi qu'une comparaison avec certains travaux théoriques et expérimentaux disponibles en littérature. La deuxième partie est consacrée à l'étude des propriétés structurales, élastiques de skutterudites remplies $\text{CeFe}_4\text{X}_{12}$ ($\text{X} = \text{As}, \text{Sb}$). Dans la troisième partie, nous avons étudié les propriétés électroniques (la structure de bande et les densités d'états).

Finalement, on terminera par une conclusion générale qui regroupe tous les principaux résultats de ce travail.

Chapitre I

Les méthodes de calcul

I-1. L'introduction

La physique de la matière condensée et la science des matériaux sont concernées fondamentalement par la compréhension et l'exploitation des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques interagissants. Ceci est bien connu depuis le développement de la mécanique quantique. Avec ceci, vient la reconnaissance que presque toutes les propriétés des matériaux peuvent être étudiées par des outils de calcul convenables. Malheureusement, les électrons et les noyaux qui composent un matériau constituent un système à plusieurs corps, fortement interagissants; ceci rend la résolution de l'équation de Schrödinger extrêmement difficile, comme l'a déclaré Dirac en 1929 [1].

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires : les ions et les électrons qui forment un système à N corps. La physique de la matière condensée nécessite fondamentalement la compréhension de l'organisation interne de ces particules et celle des propriétés des systèmes d'électrons et de noyaux atomiques en interaction.

Le problème posé, comment résoudre un système à N corps ? Autrement dit, comment obtenir, à partir de l'équation de Schrödinger, l'état fondamental du système, sachant qu'à partir de trois interactions, il est impossible de répondre à cette question exactement sans faire une série d'approximations. C'est, en substance, ce pourquoi la théorie de la fonctionnelle de la densité a été développée.

Le développement de la théorie de la fonctionnelle de la densité ce fait en deux temps, en 1964 et en 1965, par Hohenberg, khon et Sham [2, 3]. Elle présente la réduction du problème à plusieurs corps en un problème à un corps dans un champ effectif. Elle fournit une base théorique pour le calcul de structure de bande. Son idée fondamentale est que les propriétés exactes de l'état fondamentale d'un système fermé (c'est-à-dire qu'il ne sera pas question de réactions chimiques...) formé de noyaux positionnés sur des sites fixes et d'électrons qui les entourent, sont des fonctionnelles de la seule densité électroniques. Malgré sa formulation exacte dans sa nature du

système électronique, la DFT ne prétend pas à calculer la vérité. En ne fournit que l'existence d'une preuve que des résultats fiables sont susceptibles d'être obtenus. C'est-à-dire, que la DFT est fiable si l'on sait établir les relations nécessaires entre la densité d'énergie.

I-2. L'équation à plusieurs corps

Un solide est une collection de particules lourdes, chargées positivement (noyaux) et de particules légères, chargées négativement (électrons). Si nous avons N noyaux, nous sommes confrontés à un problème de $(N+ZN)$ particules en interaction électromagnétique. C'est un problème à plusieurs corps.

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 :

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

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentes dans le cristal. L'hamiltonien exact du cristal résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : répulsion ou attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$H_T = T_n + V_{n-n} + V_{n-e} + V_{e-e} + T_e \quad (I-2)$$

T_n est l'énergie cinétique des noyaux, V_{nn} l'énergie potentielle d'interaction entre les noyaux, V_{ne} l'énergie d'attraction noyaux-électrons, V_{ee} l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons et T_e l'énergie cinétique des électrons.

La solution de l'équation (I-1) avec H_T conduit à la résolution d'un problème à N corps. Il est hors de question de résoudre ce problème exactement. Afin de trouver des états propres approximatifs acceptables, nous avons besoin de faire des approximations. La première approximation qui peut être introduite est l'approximation de Born-Oppenheimer [4].

I-3. L'approximation de Born-Oppenheimer

L'objectif commun à toutes les techniques ab initio est de résoudre l'hamiltonien du système comprenant M atomes et N électrons. Il s'agit d'un problème à N corps qui comme nous l'avons indiqué, n'est résolu que moyennant un certain nombre d'approximations. En 1927, Born et Oppenheimer ont proposé une approche qui est aujourd'hui à la base de beaucoup de calculs en physique de la matière. Ils ont proposé de simplifier la résolution de l'équation (I-2) en séparant la partie électronique de la partie nucléaire dans la fonction d'onde ψ . Cette approximation est basée sur le fait que les électrons se déplacent beaucoup plus rapidement que les noyaux, ceci étant dû à la masse beaucoup plus faible des électrons (environ 1836 fois moindre de celle du proton). On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. Par conséquent, on peut considérer que les électrons évoluent dans un potentiel créé par des atomes fixes dans l'espace [4]. L'équation (I-2) devient :

$$H_{\text{total}} = T_e + V_{ne} + V_{ee} \quad (\text{I-3})$$

Dans la majeure partie des systèmes, cette approximation correspond à une simplification raisonnable car les termes négligés sont de l'ordre du rapport entre la masse électronique effective et la masse ionique, m_e/M_n , et sont par conséquent inférieurs à 10^{-4} . Cet ordre de grandeur est plus faible que les erreurs commises généralement à partir des autres approximations utilisées pour résoudre l'équation de Schrödinger.

Bien que la double approximation de Born-Oppenheimer et adiabatique permette de réduire de façon significative le degré de complexité inhérent à la résolution de l'équation de Schrödinger, « l'équation électronique » restant à résoudre demeure un problème à plusieurs corps. La nouvelle fonction d'onde totale du système dépend des coordonnées de tous les électrons et ne peut être découpée en contributions à une seule particule en raison des interactions mutuelles entre électrons ; le problème est beaucoup trop complexe pour être résolu par des calculs utilisant les ressources informatiques actuelles. En raison de cette difficulté, des approximations

supplémentaires sont requises pour la résolution de l'équation de Schrödinger pour les matériaux réels.

I-4. L'approximation de Hartree

Grâce à l'approximation de Born- Oppenheimer, le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger se réduit à celui du comportement des électrons, mais il reste encore très complexe. Nous allons maintenant nous intéresser à la résolution de l'équation de Schrödinger en supposant les atomes fixes. En pratique, le potentiel subi par un électron est dû à tous les électrons du système réel. Ceci nécessite la solution d'une équation de Schrödinger avec $\sim 10^{23}$ équations différentielles simultanées.

Une première solution pour résoudre les problèmes à N corps fut proposée par Hartree en 1928 [5], qui a considéré que chaque électron pouvait être traité séparément comme se déplaçant dans le champ électrostatique moyen dû aux autres électrons. Hartree décrit la fonction d'onde à N électrons comme un produit de N fonctions mono-électroniques en utilisant une forme approchée pour les fonctions d'onde :

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\dots\psi_N(r_N) \quad (\text{I-4})$$

L'approximation de Hartree est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui revient à ne pas tenir compte des interactions entre les électrons et des états de spin. Ceci a deux conséquences importantes :

- 1- La répulsion coulombienne totale V_{ee} du système électronique est surestimée.
- 2- Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte, qui exige le changement de signe de ψ quand il y a une permutation de deux électrons :

$$\psi(r_1, \dots, r_a, \dots, r_b, \dots, r_N) = -\psi(r_1, \dots, r_b, \dots, r_a, \dots, r_N) \quad (\text{I-5})$$

Une solution de l'équation de Schrödinger est donnée pour tout état qui respecte la condition de stationnarité :

$$\delta \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = 0 \quad (\text{I-6})$$

Il est donc impossible de transformer l'équation du problème à N corps en un ensemble d'équations indépendantes en utilisant cette approximation.

I-5. L'approximation de Hartree-Fock

L'approximation de Hartree-Fock [6] a été introduite pour tenir compte du spin des électrons, et donc du « principe d'exclusion de Pauli », dans la résolution de l'équation de Schrödinger. Dans cette approximation, Fock, en 1930, a exprimé la fonction d'onde multi-électronique ψ comme un déterminant de Slater construit à partir de N fonctions d'onde mono-électroniques.

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \dots & \dots & \psi_1(N) \\ \psi_2(1) & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(1) & \dots & \dots & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix} \quad (\text{I-7})$$

On obtient ainsi les équations de Hartree-Fock après l'addition d'un terme supplémentaire non local, terme d'échange qui complique considérablement les

calculs :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext} + \Phi_i \right] \psi_i(r_i) + V_{exch} \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (\text{I-8})$$

où $V_{exch} \psi_i(r)$ est le terme non local d'échange s'écrit [7] :

$$V_{exch} \psi_i(r) = - \sum_{i \neq j} \int dr' \frac{\psi_j^*(r') \psi_i^*(r)}{|r - r'|} \psi_j(r) \quad (\text{I-9})$$

L'énergie électronique moyenne E_e est obtenue par une minimisation de l'hamiltonien électronique en appliquant le principe variationnel, ce principe est un concept mathématique puissant communément utilisé en chimie et en physique théorique. Il stipule que si un système donné peut être décrit par un ensemble de paramètres représentant son état fondamental, c'est cet ensemble qui minimise l'énergie totale :

$$E(\psi) = \frac{\int \psi^* H \psi}{\int \psi^* \psi} d\tau \quad (\text{I-10})$$

La procédure de minimisation de l'énergie est une procédure auto-cohérente avec des contraintes d'orthonormalité pour les orbitales ; la meilleure fonction d'onde est recherchée en se basant sur cette procédure. Avec cette idée, Hartree et Fock ont développé, de façon simultanée et indépendante, ce qui est maintenant connu comme les équations de Hartree-Fock, et qui peuvent être vues comme les équations de Schrödinger pour un électron qui se déplace dans le potentiel créé par les noyaux et les autres électrons.

Cette approximation conduit à de bons résultats, notamment en physique moléculaire, mais elle donne toujours une borne supérieure à l'énergie. Les problèmes rencontrés dans la méthode de Hartree-Fock proviennent des effets de corrélation électronique. Les mouvements des électrons ne sont pas corrélés, puisque le potentiel vu par chaque électron est calculé comme une valeur moyenne sur les fonctions d'onde des autres électrons.

I-6. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

I-6-1. Les fondements de la DFT

Le théorème de la fonctionnelle de densité est basé sur celui de Hohenberg et Kohn [1]. En 1964 ces derniers ont repris la théorie de Thomas-Fermi [8, 9] et ont montré qu'il existe une fonctionnelle de l'énergie $E[\rho(\mathbf{r})]$ associée à un principe variationnel, ce qui a permis de jeter les bases de la théorie de la fonctionnelle de densité. Des applications pratiques ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham [3] qui ont proposé, en 1965, un set d'équations monoélectroniques analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles il est en principe possible d'obtenir la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

Dans l'expression DFT, il y a le terme F de fonctionnelle. On peut décrire l'action d'une fonctionnelle sur une fonction comme sa transformation en un scalaire ;

ainsi la surface sous une courbe est une fonctionnelle de la fonction qui définit la courbe entre deux points. On exprime, en formulation générale la fonctionnelle F par :

$$F[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I-11})$$

La fonction entre les crochets droits exprime ici la densité électronique en \vec{r} : $\rho(\vec{r})$. On écrit l'hamiltonien général dans l'approximation de Born-Oppenheimer, c'est-à-dire, en négligeant les interactions entre les cœurs d'atomes comme étant composé de trois parties relatives respectivement aux énergies cinétiques, potentielle et celle d'interaction de Hartree :

$$H = T + U + V \quad \left\{ \begin{array}{l} T = -\sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \\ V = \sum_{i=1}^N v_{ext}(\vec{r}_i) ; U = \sum_{i \neq j=1}^N v_{el-el}(\vec{r}_i - \vec{r}_j) ; \\ v_{el-el}(\vec{r}_i - \vec{r}_j) = \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \frac{1}{r_{ij}} \end{array} \right. \quad (\text{I-12})$$

I-6-2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

La DFT repose sur le double théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [2], qui s'applique à tout système de N électrons interagissant dans un potentiel externe V_{ext} et dont l'état fondamental (appelé GS pour ground-state) est non dégénéré.

I-6-2-a. Le premier théorème de Hohenberg et Kohn

la densité électronique $\rho(\vec{r})$ du système dans son état fondamental non dégénéré,

$$\rho(\vec{r}) = Ne \int \psi_{GS}^*(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{Ne}) \psi_{GS}(\vec{r}, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_{Ne}) d^3\vec{r}_2 d^3\vec{r}_3 \dots d^3\vec{r}_{Ne}, \quad (\text{I-13})$$

D'après ce théorème, la variable de base du problème n'est plus nécessairement la fonction d'onde ; la variable de base est désormais la densité électronique. Ceci conduit à la formulation du second théorème de Hohenberg et Kohn.

I-6-2-6. Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Il existe une fonctionnelle universelle de la densité, $F[\rho]$ indépendante du potentiel externe V_{ext} , qui s'écrit :

$$F[\rho] = \langle \psi_{GS}^{[\rho]} | T + U_{ee} | \psi_{GS}^{[\rho]} \rangle = T[\rho] + U_{ee}[\rho] \quad (\text{I-14})$$

où $T[\rho]$ et $U_{ee}[\rho]$ sont respectivement les fonctionnelles de la densité relatives à l'énergie cinétique et à l'interaction électron-électron.

L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité, qui s'écrit :

$$E = E[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r}, \quad (\text{I-15})$$

et dont les propriétés sont :

a) La valeur minimale de $F[\rho]$, où $\rho(\vec{r})$ est normalisée par $\int \rho(\vec{r})d^3\vec{r} = Ne$, est obtenue pour la densité électronique de l'état fondamental (I-13). En d'autres termes, la vraie densité électronique de l'état fondamental est celle qui minimise $F[\rho]$.

Cette propriété est aussi connue sous le nom de principe variationnel de Hohenberg et Kohn. Le fait que l'énergie totale est variationnelle constitue la clé de l'utilité de la DFT.

b) La valeur minimale de la fonctionnelle ainsi obtenue est l'énergie totale de l'état fondamental du système.

Par ces théorèmes, Hohenberg et Kohn déplacent le problème de la résolution de l'équation de Schrödinger multiélectronique. La DFT dit que, si l'on connaît la forme de la fonctionnelle, il est relativement facile de déterminer l'énergie de l'état fondamental dans un potentiel externe donné. Tout le problème réside donc maintenant dans la formulation de cette fonctionnelle $F[\rho]$. En particulier, il n'y a pas d'expression analytique pour $T[\rho]$ la fonctionnelle de la densité de l'énergie cinétique du système des Ne électrons en interaction.

I-7. L'approximation de la densité locale (LDA)

Le problème qui reste posé est de trouver une expression de l'énergie d'échange et de corrélation. Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, Kohn et Sham proposaient des 1965 l'approximation de la densité locale (LDA). Dans cette approximation, il est supposé que la densité électronique peut être traitée localement sous forme d'un gaz d'électrons uniforme (c'est-à-dire cette énergie en présume qu'elle ne dépend que de la densité locale et de l'énergie d'échange et de corrélation relative à chaque particule). En d'autres termes, cette approche consiste à effectuer les deux hypothèses suivantes :

- 1- les effets d'échange- corrélation sont dominés par la densité située au point \vec{r} ;
- 2- la densité ; on suppose que la densité électronique varie suffisamment lentement à l'intérieur du système pour que l'on puisse écrire : $\rho(\vec{r})$ est une fonction variant lentement vis-à-vis de \vec{r} .

En d'autres termes, cela veut dire qu'au point \vec{r} , l'énergie d'échange et de corrélation (par atome) d'un gaz d'électron homogène, notée $\varepsilon_{xc}^{LDA}(\vec{r})$, est égale à l'énergie d'échange et de corrélation d'un gaz d'électron non homogène mais ayant la même densité $\rho(\vec{r})$. $\varepsilon_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \varepsilon_{xc}^{\text{hom o}}[\rho(\vec{r})]$ où $\varepsilon_{xc}^{\text{hom o}}[\rho(\vec{r})]$ est la densité homogène d'un gaz d'électron.

Ainsi, l'hypothèse fondamentale contenue dans le formalisme de la LDA consiste à considérer que la contribution de $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ à l'énergie totale du système peut être additionnée de façon cumulée à partir de chaque portion du gaz non uniforme comme s'il était localement uniforme. La fonctionnelle d'échange-corrélation LDA suppose que la partie d'échange-corrélation de l'énergie totale de l'état fondamental du système électronique peut être écrite selon l'expression :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (\text{I-16})$$

Dans laquelle $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ représente l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un système d'électrons en interaction mutuellement de densité uniforme $\rho(\vec{r})$. A partir de $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$, le potentiel d'échange-corrélation $V_{xc}^{LDA}(\vec{r})$ peut être obtenu d'une variationnelle selon l'équation :

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\delta(\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})])}{\delta\rho(\vec{r})} \quad (\text{I-17})$$

L'énergie d'échange pour un gaz d'électrons uniforme est donnée par la formule de Dirac (équations (I-18) et (I-19)) :

$$E_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -C_x \int \rho^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I-18})$$

$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ Peut être divisé en deux contributions: $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \varepsilon_x[\rho(\vec{r})] + \varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$

$$\varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] = -C_x \rho^{\frac{1}{3}}(\vec{r}) \quad (\text{I-19})$$

Dans laquelle : $C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$.

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'approximation de la densité de spin locale (LSDA : Local Spin Density Approximation) :

$$E_x^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = -2^{\frac{1}{3}} C_x \int \left[\rho_{\downarrow}^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) + \rho_{\uparrow}^{\frac{4}{3}}(\vec{r}) \right] d\vec{r} \quad (\text{I-20})$$

$$\varepsilon_x^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = -2^{\frac{1}{3}} C_x \int \left[\rho_{\downarrow}^{\frac{1}{3}}(\vec{r}) + \rho_{\uparrow}^{\frac{1}{3}}(\vec{r}) \right] d\vec{r} \quad (\text{I-21})$$

L'approximation LSDA peut également être formulée à partir de la densité totale et de la polarisation de Spin :

$$\varepsilon_x^{LSDA}[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2} C_x \rho^{\frac{1}{3}} \left[(1 + \zeta)^{\frac{4}{3}} + (1 - \zeta)^{\frac{4}{3}} \right] \quad (\text{I-22})$$

Dans laquelle $\zeta = \frac{\rho^\uparrow - \rho^\downarrow}{\rho^\uparrow + \rho^\downarrow}$ représente la polarisation de Spin (différence normalisée entre ρ^\uparrow et ρ^\downarrow).

I-7-1. Le modèle de Ceperley et Alder

La fonctionnelle d'énergie d'échange de Dirac s'écrit :

$$\varepsilon_x[\rho(r)] = -C_x \rho(r)^{1/3} \quad (\text{I-23})$$

$$\text{avec} \quad C_x = \frac{3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{1/2} \quad (\text{I-24})$$

$$\text{donc} \quad V_x = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (\text{I-25})$$

$\varepsilon_c[\rho(r)]$: Fonctionnelle d'énergie de corrélation paramétrisée.

Pour la corrélation, l'approximation largement utilisée est la paramétrisation, proposée par Perdew et Zunger [7] à partir du modèle de Ceperley et Alder [10], obtenue par la méthode quantique de Monte-Carlo :

$$\text{en posant :} \quad r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3} \quad (\text{I-26})$$

on a :

$$\text{A) pour } r_s < 1 : V_c = 0.311 \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0013 r_s \ln(r_s) - 0.0084 r_s \quad (\text{I-27})$$

$$\text{B) pour } r_s \geq 1 : V_c = -0.1423 \frac{1 + 1.2284 \sqrt{r_s} + 0.445 r_s}{(1 + 1.0529 \sqrt{r_s} + 0.3334 r_s)^2} \quad (\text{I-28})$$

Le modèle de Ceperley et Alder paramétrisé par Perdew et Zunger offre des avantages sur les autres approches pour les motifs suivants :

- ❖ Les résultats de Ceperley et Alder sont basés sur un échantillonnage stochastique d'une solution exacte de l'interaction d'un gaz d'électrons.

- ❖ Les résultats interpolés par Perdew et Zunger donnent des résultats convenables dans les limites de faible densité.
- ❖ Une extension à la polarisation de spin est possible.

I-7-2. Le modèle de Hedin et Lundqvist

Une des approximations les plus utilisées est celle de Hedin et Lundqvist [11]. Dans ce modèle les termes d'échange et de corrélation sont déterminés séparément.

Le terme d'échange est défini par : $\varepsilon_x = -\frac{3e^2}{4\pi}(3\pi^2\rho)^{1/3} = -\frac{3e^2}{4\pi\alpha r_s}$ (I-29)

où r_s est le paramètre du gaz d'électrons vérifiant la condition :

$$\frac{4\pi}{3}(r_s a_b)^3 = \frac{1}{\rho} \quad (I-30)$$

Le terme du potentiel d'échange devient :

$$V_x(r_s) = \varepsilon_x(r_s) - \frac{r_s d\varepsilon_x(r_s)}{3dr} = \frac{4}{3}\varepsilon_x(r_s) \quad (I-31)$$

L'énergie de corrélation de Hedin-Lunqvist a la forme :

$$\varepsilon_c(x) = \frac{Ce^2}{2} \left[(1+x^3) \log\left(1 + \frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \quad (I-32)$$

A=21, C=0.045 et $x = \frac{r_s}{A}$

Le potentiel de corrélation s'écrit :

$$V_c(r_s) = \varepsilon_c(r_s) - \frac{r_s d\varepsilon_c(r_s)}{3dr_s} = -\frac{Ce^2}{2} \log\left(1 + \frac{1}{x}\right) \quad (I-33)$$

I-8. L'énergie totale de Kohn et Sham

Kohn et Sham [3] ont exprimé la fonctionnelle de l'énergie totale pour un système électronique où les états sont doublement peuplés :

$$E(\varphi) = 2 \sum_i \int \psi_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) \psi_i d^3 r + \int V_{ion}(r) \rho(r) d^3 r + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3 r_1 d^3 r_2 + E_{xc}[\rho(r)] + E_{ion}[(R_I)] \quad (I-34)$$

où E est l'énergie de Kohn et Sham ;

ψ_i sont les fonctions d'onde associées aux états électroniques ;

E_{ion} est l'énergie de Coulomb associée aux ions sis aux positions R_I ;

V_{ion} est le potentiel électrostatique total associé à l'interaction ion-électron ;

$\rho(r)$ est la densité de charge électronique donnée par la relation suivante :

$$\rho(r) = 2 \sum_i |\psi_i(r)|^2 \quad (I-35)$$

$E_{xc}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation.

Rappelons que seule la valeur minimale de l'énergie de Kohn et Sham a un sens physique ; elle correspond à la valeur de l'état fondamental du système. Reste maintenant à déterminer les fonctions d'onde électroniques ψ_i qui minimisent l'énergie totale E .

I-9. Les équations de Kohn et Sham

Ces équations ont pour objectif la détermination des fonctions d'onde électroniques ψ_i qui minimisent l'énergie totale. Les fonctions d'onde sont déterminées à partir d'une équation similaire à l'équation de Schrödinger d'une manière self-consistante.

L'équation est donnée par :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ion}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (I-36)$$

i est l'état caractérisé par la fonction d'onde ψ_i , par la valeur propre particulière de Kohn et Sham ε_i et par le potentiel de Hartree-Fock [12] des électrons $V_H(r)$:

$$V_H(r) = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r_1) \rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d^3 r_1 d^3 r_2 \quad (I-37)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est obtenu à partir de la dérivée de l'énergie d'échange et de corrélation par rapport à la densité :

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

Le potentiel ionique est une fonction locale simple, réelle et fonction de r dans la théorie de la fonctionnelle de densité.

Il est clair que les équations de Kohn et Sham donnent une vue d'ensemble sur un système à plusieurs électrons où chaque électron subit l'effet du potentiel effectif créé par tous les autres électrons.

$$H\psi_i = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right\} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (\text{I-39})$$

où V_{eff} est le potentiel efficace dans lequel se déplacent les particules non-interagissantes. L'expression de V_{eff} est :

$$V_{eff} = V_{ext} + V_{xc} + e \int \frac{2\rho(r')}{|r - r'|} d^3r' \quad (\text{I-40})$$

I-10. L'approximation du gradient généralisé (GGA)

La théorie de la fonctionnelle de la densité réduit le problème de l'état fondamental à plusieurs électrons à la forme d'un problème d'un seul électron traité par une procédure self-consistante, en utilisant les équations de Kohn et Sham.

Cette méthode est formellement exacte, mais pour le calcul pratique, l'énergie d'échange et de corrélation, qui est une fonctionnelle de la densité, nécessite d'introduire certaines approximations.

L'approximation de la densité locale (LDA) a été pour longtemps un choix standard. La LDA donne une description réaliste des propriétés de la structure atomique, élastique et vibrationnelle d'un grand nombre de systèmes.

Cependant, la LDA n'est pas suffisamment précise pour décrire les réactions chimiques énergétiques (réaction de chaleur, énergie d'activation). Cette approximation produit aussi une surestimation des énergies de liaison des molécules et des solides.

Ces dernières années, l'approximation de la densité locale standard (LDA) est remplacée de plus en plus par la GGA dans les calculs de la DFT. L'utilisation de cette approximation (GGA) a pour but de corriger les écarts entre les résultats obtenus par la LDA et ceux de l'expérience : on ajoute un terme correctif à l'énergie d'échange et de corrélation [13, 14]. L'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} , dans l'approximation du gradient généralisé (GGA), est donnée par :

$$E_{xc}(\rho\uparrow, \rho\downarrow) = \int f[\rho\uparrow(r), \rho\downarrow(r), \nabla\rho\uparrow(r), \nabla\rho\downarrow(r)] d^3r \quad (\text{I-41})$$

La version GGA a été proposée par Perdew et ses co-auteurs [15, 16]. Elle est représentée par différentes paramétrisations [17, 18].

Plus récemment, une nouvelle fonctionnelle, appelée méta-GGA, a été proposée : outre la densité locale et ses gradients, le Laplacien est introduit dans les équations. Cette approximation a été testée pour plusieurs petits et grands systèmes qui ne sont pas bien décrits par les fonctionnelles semi-empiriques. Cette méta-GGA, définie par Perdew et *al.* [19], a donné une bonne description de tels systèmes.

I-11. Le domaine d'application

Par analogie avec la méthode de Hartree-Fock, les calculs basés sur la DFT fournissent de bons résultats pour les propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles. Ainsi, elle permet une meilleure prédiction des propriétés optiques et magnétiques, comparée à la méthode de Hartree-Fock.

Bien que les approximations LDA et GGA soient efficaces, il y a, pour certains matériaux, des désaccords entre les résultats obtenus à l'aide de ces approximations et ceux de l'expérience. D'autres approximations ont alors apparu, comme la LDA+U utilisée pour les systèmes fortement corrélés.

I-12. La méthode LDA+U

La méthode LDA+U [20, 21], qui est une généralisation de l'approximation de la densité locale pour des systèmes fortement corrélés, généralement décrits par des modèles du type Hubbard ou Anderson [22, 23], amène une amélioration qualitative, en comparaison avec la LDA, non seulement pour les propriétés d'excitation comme les gaps énergétiques mais aussi pour les propriétés de l'état fondamental [24, 25]. Les électrons sont séparés en deux sous-systèmes :

- pour les électrons délocalisés (s, p), l'approximation LDA est employée ;
- pour les électrons localisés d ou f , l'interaction coulombienne est prise en compte par un terme de corrélation. Par exemple, un paramètre de type Hubbard « U » est défini comme l'énergie coulombienne utilisée pour placer deux électrons sur le même site.

I-13. Les équations de Kohn et Sham pour une particule

En fonction des représentations qui sont utilisées pour décrire la densité, le potentiel et les orbitales de Kohn-Sham (KS), on peut créer une classification des méthodes de description de la structure électronique basées sur la DFT. Ainsi, on effectue de nombreux choix dans le but de minimiser le coût en temps machine et humain, tout en maintenant un niveau de précision élevé pour les résultats obtenus.

On peut ainsi présenter dans le schéma de la figure (I-1) un arbre des possibilités de traitements envisageables [26], tous issus de la même base.

Les effets relativistes des électrons peuvent être pris en compte au niveau du terme énergie cinétique des électrons indépendants. La périodicité ou non du composé peut être considérée. La forme du potentiel peut être plus ou moins précise, allant de la considération de pseudopotentiels à celle de potentiels de type muffin-tin, entre autres. Différents niveaux d'approximation pour le potentiel d'échange et de corrélation peuvent être disponibles. Des calculs tenant compte de l'état de spin des électrons peuvent être réalisés. Finalement, la base utilisée pour représenter les orbitales de

Kohn et Sham peut être très variée. Elle peut être constituée de fonctions localisées ou non, mais également entièrement numérique. Dans ce dernier cas, les fonctions d'onde ne sont pas construites à partir d'une base, mais elles sont définies sur une grille numérique. La base est essentielle, en ce sens qu'elle conditionne le champ d'investigation, aussi bien du point de vue des systèmes étudiés que de leurs propriétés. De manière générale, une méthode est définie par sa base.

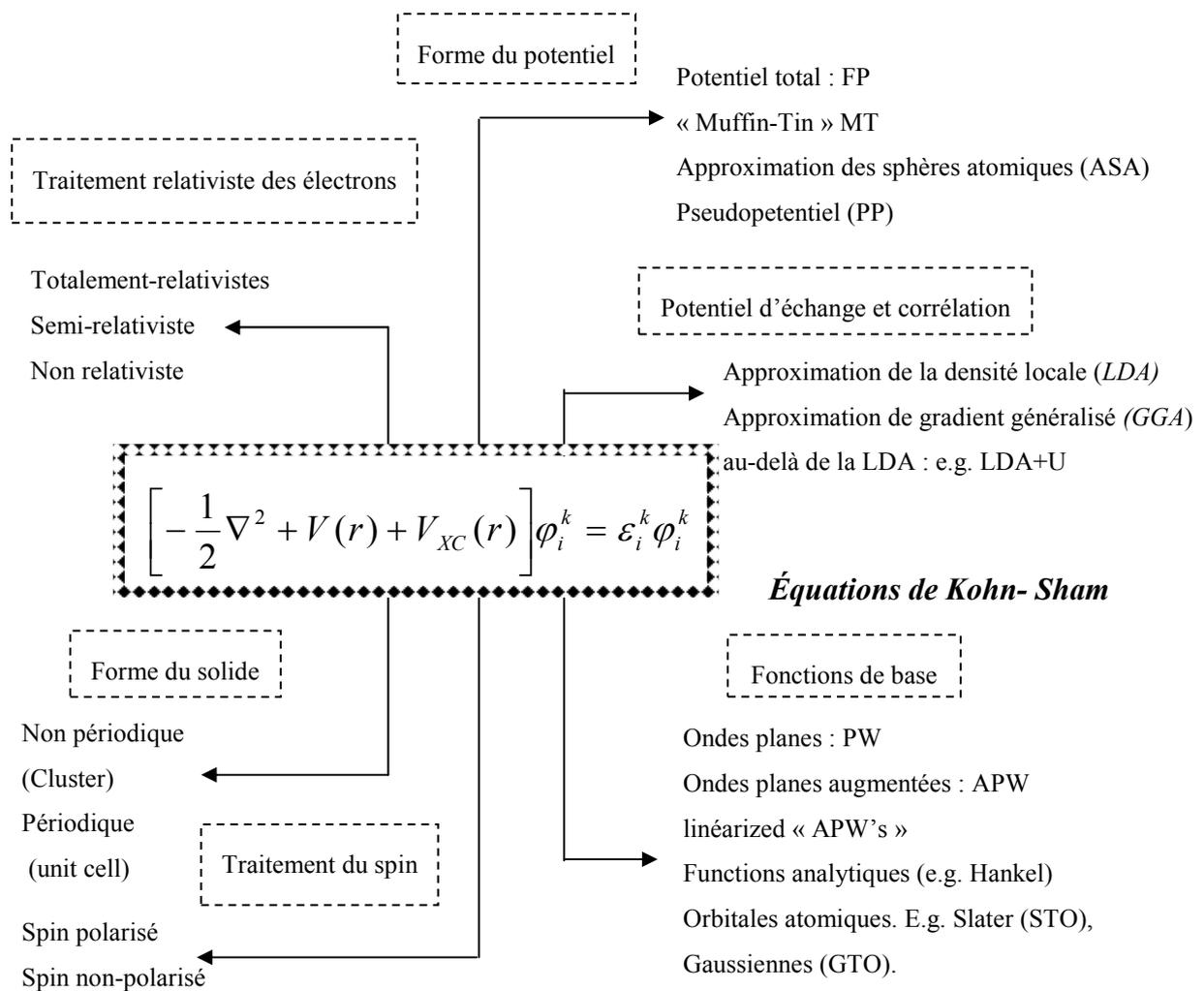


Figure I-1 : La représentation schématique de différentes méthodes de calcul basées sur la DFT.

Dans ce mémoire, les calculs ont été principalement effectués selon l'approche de la méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW). Il existe

d'autres méthodes, plus rapides et plus simples, comme celle des ondes sphériques augmentées (ASW) ou celle des orbitales muffin-tin linéaires (LMTO), qui ont été également employées pour l'étude de matériaux durs à base de carbone. Cependant, ces approches calculatoires sont habituellement faibles quand elles sont appliquées à des matériaux cristallins à haute symétrie et à forte compacité.

Les méthodes basées sur la DFT sont classées suivant les représentations qui sont utilisées pour la densité, le potentiel et les orbitales de KS. Le choix de la représentation est fait pour minimiser le temps de calcul en maintenant suffisamment la précision. Les orbitales de KS sont données par :

$$\varphi_i(r) = \sum_{\alpha} C_{i\alpha} \phi_{\alpha}(r) \quad (\text{I-42})$$

où $\phi_{\alpha}(r)$ sont les fonctions de base et $C_{i\alpha}$ sont les coefficients de développement correspondants [2].

Puisque l'énergie totale est variationnelle dans la DFT, la solution self-consistante des équations de KS revient à déterminer les coefficients $C_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. On peut donc réécrire l'énergie en utilisant les valeurs propres à une particule pour éliminer la fonctionnelle inconnue $T_s[\rho]$:

$$E[\rho] = E_{ii}[\rho] + \sum_{occ} \varepsilon_i + E_{XC}[\rho] - \int \rho(r) \left(V_{XC}(r) + \frac{1}{2} V_H(r) \right) d^3r \quad (\text{I-43})$$

où la somme est portée sur toutes les orbitales occupées.

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

Pour le calcul de la fonctionnelle de densité, l'optimisation des $C_{i\alpha}$ et la détermination de la densité de charge self-consistante sont séparées dans la plupart des approches. Dans le schéma de la figure (I-2), il est nécessaire de déterminer d'une

manière répétitive les $C_{i\alpha}$ qui résolvent les équations à une particule pour une densité de charge fixe.

La minimisation directe de l'énergie totale avec prise en compte des $C_{i\alpha}$ a été proposée par Bendt et Zunger en 1982 [27].

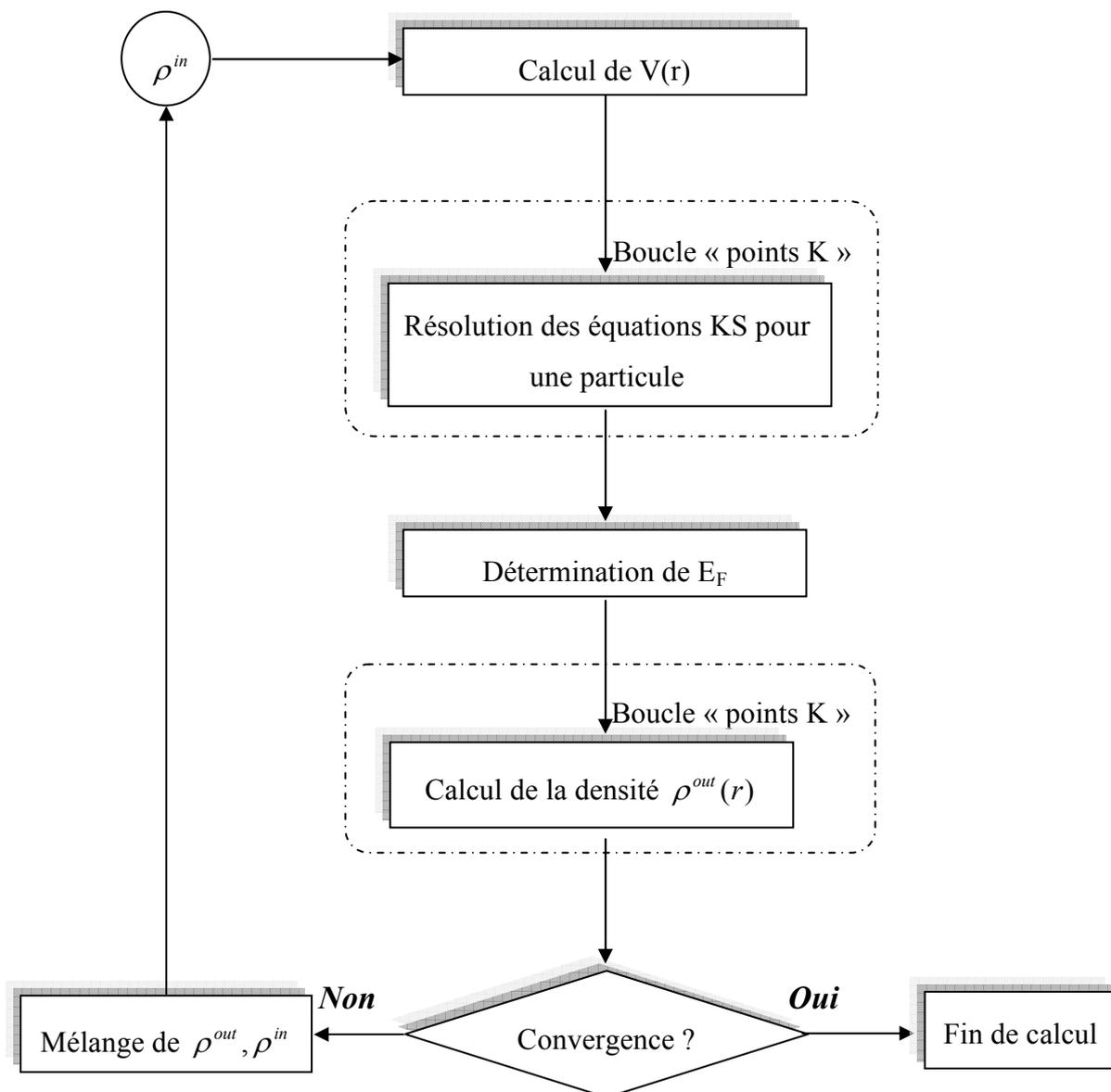


Figure I-2 : Le cycle d'itération self-consistante dans le calcul de la DFT.

Ceci est fait en utilisant des techniques standard de matrices. Si les bases sont données, la matrice hamiltonienne H et la matrice de recouvrement S , sont construites et l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (\text{I-44})$$

Cette équation est utilisée par la suite pour calculer le potentiel $V(r)$ qui est utilisé dans la résolution des équations de Kohn et Sham à une seule particule et la détermination de l'énergie de Fermi E_F .

I-15. La procédure de calcul

Ce processus commence en injectant une densité de départ ρ_{in} , pour diagonaliser l'équation séculaire représentée par l'équation (I-44) en assurant que les orbitales sont orthonormales et qu'aucune orbitale n'a été oubliée. Une nouvelle densité de sortie, ρ_{out} , est construite et est testée suivant certaines conditions de convergence. Alors, si cette densité obéit à ces conditions on s'arrête, si non on fait un mélange des deux densités (ρ_{in} et ρ_{out}) de la manière suivante :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (\text{I-45})$$

où i représente le numéro de la $i^{\text{ème}}$ itération et α est le paramètre de mélange. Si α est suffisamment petit, ce processus est répété de façon auto-cohérente (figure I-2) jusqu'à ce que la convergence soit atteinte, c'est-à-dire jusqu'à ce que la nouvelle densité électronique soit égale ou très proche de la précédente suivant le critère de convergence fixé.

I-16. Les systèmes de spin polarisé

On sait que la fonctionnelle de l'énergie totale pour un système électronique est présentée par Kohn et Sham sous la forme suivante :

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_{ei}(\rho) + E_H(\rho) + E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (\text{I-46})$$

Dans le cas, de la DFT généralisée pour les systèmes de polarisation de spin, la densité de charge est décomposée en deux types de densités :

$$\rho(r) = \rho^\uparrow(r) + \rho^\downarrow(r) \quad (\text{I-47})$$

Dans ce cas, le théorème de Hohenberg et Kohn pour l'état fondamental, se base sur une fonctionnelle de deux densités de spin comme suit :

$$E = E (\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) \quad (\text{I-48})$$

L'énergie peut être décomposée comme dans l'équation (I-46), les termes coulombiens sont des fonctionnelles de la densité totale, par contre T_s et E_{xc} sont des fonctionnelles de deux types de densités.

$$E(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) = (T_s + E_{xc})(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) (E_{ei} + E_H + E_{ii})(\rho) \quad (\text{I-49})$$

Ainsi, l'équation de Schrödinger peut s'écrire :

$$(T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc,\sigma}(r))\phi_{i\sigma}(r) = \varepsilon_{i\sigma}\phi_{i\sigma}(r) \quad (\text{I-50})$$

où σ est l'indice de spin.

$$\rho_\sigma(r) = \sum_{occ} \phi_{i\sigma}^*(r)\phi_{i\sigma}(r) \quad (\text{I-51})$$

L'énergie d'échange et de corrélation peut être exprimée par :

$$E_{xc}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) = \int \rho \varepsilon_{xc}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow) d^3r \quad (\text{I-52})$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est donné par :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}(\rho^\uparrow, \rho^\downarrow)}{\delta \rho(r)} \quad (\text{I-53})$$

Alors, l'énergie totale s'écrit :

$$E = E_{ii}(\rho) + E_{xc}(\rho) + \sum_{occ} \varepsilon - \int d^3r \rho \left(r \left[V_{xc}(r) + \frac{1}{2} V_H(r) \right] \right) \quad (\text{I-54})$$

D'une façon générale, les équations de Kohn et Sham sont établies sous la forme suivante :

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V_{ie} + V_{ee} + V_{xc} \right] \phi_{i\sigma} = \varepsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma} \quad (\text{I-55})$$

Ces équations sont résolues d'une manière self-consistante, comme dans le cas où on n'a pas de polarisation de spin. Les différences sont : (1) la densité consiste en deux densités de spin ; (2) il y a séparation dans orbitales de KS des deux composantes de spin et deux ensembles d'équations à une particule nécessitent d'être résolues pour les obtenir.

Chapitre II

La Méthode (LAPW)

Pour la résolution des équations de Kohn-Sham plusieurs méthodes sont utilisées, parmi ces méthodes est la méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW), qui est utilisée dans notre travail.

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

La méthode LAPW est fondamentalement une modification de la méthode des ondes planes augmentées (APW de Slater) [28, 29]. Avant d'exposer la méthode LAPW, nous allons revoir les différents aspects de la méthode APW [30, 31]. Slater, en 1937, a développé la méthode APW dans laquelle il a supposé que près du noyau atomique le potentiel et les fonctions d'onde sont similaires à ceux d'un atome isolé : ils varient fortement et ils sont presque sphériques. Entre les sphères, le potentiel et les fonctions d'onde sont lisses. De ce fait, l'espace est divisé en deux régions (voir figure II-1) :

- 1- les sphères qui ne se recouvrent pas et qui sont centrées sur chaque atome pour lesquelles on trouve les solutions radiales de l'équation de Schrödinger ;
- 2- la région interstitielle décrite par des ondes planes :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{11}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r \in I \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l(r) Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II-1})$$

où φ est la fonction d'onde, Ω est le volume de la maille unitaire, Y_{lm} est la composante sphérique du potentiel dans la sphère et $u_l(r)$ est la solution radiale de

$$\text{l'équation : } \left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = 0 \quad (\text{II-2})$$

C_G et A_{lm} sont les coefficients du développement, E_l est un paramètre, V est la composante sphérique du potentiel dans la sphère (les unités de Rydberg sont utilisées). Les fonctions radiales définies par (II-2) sont automatiquement orthogonales à chaque état du même hamiltonien qui s'annule à la limite de la sphère [32] (Andersen 1975). Ceci est traduit à partir de l'équation de Schrödinger :

$$(E_2 - E_1) r u_1 u_2 = u_2 \frac{d^2 r u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2 r u_2}{dr^2} \quad (\text{II-3})$$

où u_1 et u_2 sont les solutions radiales correspondant aux énergies E_1 et E_2 . Le recouvrement est réalisé en utilisant cette relation et en intégrant par parties.

Dans le cas d'un potentiel constant, les travaux de Slater montrent que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger. Les fonctions radiales sont les solutions dans le cas d'un potentiel sphérique l'énergie E_l égale à la valeur propre. Cependant, cette approximation faite sur le potentiel est souvent raisonnable ; en effet l'approximation muffin-tin (MT) est très utilisée dans les codes (APW). L'approximation (MT) donne des résultats surprenants pour les structures compactes (*fcc* et *hcp*).

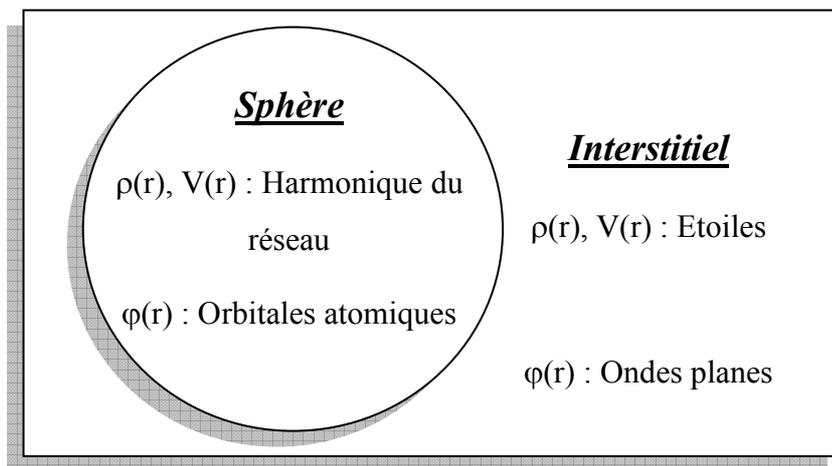


Figure II-1 : La représentation duale des méthodes (APW) et (LAPW).

Cette méthode rencontre un problème : l'expression (II-1) n'assure pas la continuité de l'énergie cinétique aux limites de la sphère ; il est donc nécessaire d'éliminer cette contrainte. Dans la méthode (APW), ceci peut être réalisé en définissant les A_{lm} en termes de C_G , à travers le développement des harmoniques sphériques des ondes planes, après quelques calculs algébriques, on obtient :

$$A_{lm} = \frac{4\pi^i}{\Omega^{1/2}u_l(R)} \sum_G C_G J_l(|k+G|R) Y_{lm}^*(k+G) \quad (\text{II-4})$$

L'origine étant prise au centre de la sphère et R est le rayon de la sphère.

Ainsi, les A_{lm} sont déterminés par les coefficients des ondes planes C_G et les paramètres d'énergie E_1 , qui sont des coefficients variationnels dans la méthode (APW). Les fonctions individuelles qui sont représentées par l'indice G et qui consistent en des ondes planes dans la région interstitielle et en des fonctions radiales dans les sphères sont appelées ondes planes augmentées ou (APWs).

Dans le cas où le paramètre E_1 est pris comme un paramètre fixe, plutôt qu'un paramètre variationnel, les (APWs) sont utilisées seulement comme des bases, ce qui nous amène à résoudre l'équation séculaire (I-50); les (APWs) ne sont pas orthogonales, ce qui entraînera un recouvrement non trivial S . Le manque de liberté variationnelle dû à la fixation de E_1 conduit à ce que les bandes d'énergie ne peuvent pas être obtenues par une seule diagonalisation. Un autre problème rencontré dans la méthode (APW) est celui des asymptotes; dans l'expression (II-4), $u_l(R)$ apparaît dans le dénominateur, et on peut trouver des valeurs du paramètre d'énergie E_1 pour lequel u_l disparaît sur la limite de la sphère. Par suite les énergies, les ondes planes et les fonctions radiales deviennent découplées. D'autre part quand les bandes apparaissent près des asymptotes, ceci entraînera des difficultés numériques.

II-2. La méthode des ondes planes linéairement augmentées (LAPW)

La procédure (LAPW) [32-34] est une approche particulière dans la résolution de l'équation de Schrödinger à un électron dans la théorie de la fonctionnelle de la densité locale (LDA). Pour un cristal périodique, tout l'espace est divisé en deux régions : la première constituée de sphères muffin-tin non chevauchées et la deuxième correspondant à l'espace interstitiel entre ces sphères. La fonction de base (LAPW) comprend des ondes planes dans la région interstitielle et des ondes planes augmentées dans les sphères.

II-2-1. Les bases de LAPW

A l'intérieur de la sphère, les bases sont des combinaisons linéaires de fonctions radiales $u_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie. Les u_l sont définies exactement comme dans la méthode APW avec E_l fixe. La dérivée de u_l par rapport à l'énergie prise à la même énergie E_l satisfait l'équation suivante [35] :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = 0 \quad (\text{II-5})$$

La fonction d'onde s'écrit :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm} u_l(r) + B_{lm} \dot{u}_l(r)] Y_{lm}(r) & r \in S \end{cases} \quad (\text{II-6})$$

où B_{lm} sont les coefficients de la dérivée, similaires aux A_{lm} .

La fonction radiale de APW est développée au voisinage de E_l :

$$u_l(\varepsilon, r) = u_l(E_l, r) + (\varepsilon - E_l) \dot{u}_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (\text{II-7})$$

où $O((\varepsilon - E_l)^2)$ est l'erreur quadratique.

Les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie sont de l'ordre $(\varepsilon - E_l)^2$ et $(\varepsilon - E_l)^4$ respectivement.

II-2-2. La linéarisation des énergies

Avant de détailler la méthode LAPW, il semble important de parler du rôle de la linéarisation des énergies E_l . La méthode LAPW dérive de la méthode APW et se réduit à celle-ci lorsque E_l est égale à l'énergie de bande ε . Il semble nécessaire de poser E_l simplement auprès des centres des bandes d'intérêt pour assurer des résultats raisonnables et d'utiliser l'ordre connu des erreurs pour optimiser le choix de E_l .

Alternativement, il peut être envisagé de calculer l'énergie totale pour plusieurs choix raisonnables de E_l et de sélectionner celui qui donne l'énergie la plus basse. Malheureusement, ces stratégies qui marchent bien dans plusieurs cas, ont échoué dans plusieurs autres. La raison de cet échec est liée à la présence des états étendus de cœur appelés états de semi-cœur, dans plusieurs éléments, particulièrement, les métaux alcalins, les terres rares, les premiers métaux de transition et les actinides.

Cependant, les fonctions augmentées $U_l(r)Y_{lm}$ et $\dot{U}_l(r)Y_{lm}$ sont orthogonales à n'importe quel état de cœur qui est strictement confiné dans les sphères. Malheureusement, cette condition n'est jamais satisfaite exactement sauf dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l . Comme résultat, il y aura une contribution des états de cœur étendus aux fonctions d'onde de valence. Les effets de cette orthogonalité inexacte aux états de cœur étendus varient selon le choix de E_l . Dans le cas le plus critique, le recouvrement entre les bases LAPW et l'état de cœur engendre une fausse contribution au spectre, appelée bande fantôme. Ces bandes fantômes se produisent au-dessus de la valeur propre de l'état de cœur et apparaissent souvent dans la partie valence du spectre car les fonctions radiales avec E_l ne sont pas adaptées à représenter la fonction d'onde de semi-cœur. Ces bandes fantômes sont facilement identifiables, ont une petite dispersion, sont hautement localisées dans la sphère et ont le caractère l de l'état de cœur. Toutefois, leur présence empêche les calculs d'aboutir sans la modification de E_l . La solution idéale pour les éliminer est d'utiliser un développement d'orbitales locales qui permet un traitement précis des états du cœur et des états de valence dans une seule fenêtre d'énergie, en ajoutant plus de liberté variationnelle pour un l sélectionné.

II-3. La représentation de la densité de charge et du potentiel

II-3-1. L'introduction

L'efficacité des bases de la méthode LAPW découle de son choix sensible des représentations des fonctions d'onde dans différentes régions. En particulier, un développement d'harmoniques sphériques dans une grille radiale qui est utilisé dans

les sphères et un développement d'ondes planes à l'extérieur. Avec ce choix, la variation rapide des fonctions d'onde dans les sphères ne pose pas de problèmes particuliers ; c'est pourquoi la méthode est bien adaptée aux calculs tout électrons. La variation rapide des fonctions d'onde implique une variation rapide des densités de charges et des potentiels, ce qui nécessite que leur représentation soit équivalente en flexibilité.

Pour cela, la solution dans la méthode LAPW, est d'utiliser une représentation double pour la charge et le potentiel aussi bien que pour les fonctions d'onde : un développement en ondes planes dans la région interstitielle et un développement en harmoniques sphériques à l'intérieur des sphères. Cependant, cela conduit à sauvegarder un nombre important des paramètres. On utilise alors la symétrie pour réduire ce nombre, ce qui simplifie le calcul de la densité de charge et accélère la synthèse de la matrice hamiltonienne.

Les symétries sont : (1) dans des sphères, la densité a la symétrie du site ; (2) la densité interstitielle a la symétrie employées du groupe d'espace ; (3) la densité est une quantité réelle ; (4) les densités à l'intérieur des atomes équivalents par une opération de symétrie sont identiques. Ceci est effectué par l'utilisation de développements adaptés à la symétrie des étoiles dans les interstices et à celle des harmoniques du réseau à l'intérieur des atomes non équivalents.

II-3-2. La construction des étoiles

Les étoiles Φ_S sont définies par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Phi_S = \frac{1}{N_{op}} \sum_R e^{iRG \cdot (r-t_R)} \\ \Phi_S = \frac{1}{m_S} \sum_m \varphi_m e^{iR_m G \cdot r} \end{array} \right. \quad (II-8)$$

où R : représente la composante des opérations des rotation du groupe d'espace (R/t), N_{op} est le nombre d'opérations du groupe d'espace et m_S est le nombre des ondes planes indépendantes dans les l'étoiles dont elle peut être inférieure que N_{op} .

Les facteurs de phase φ assurent que chaque étoile à la symétrie complète du réseau. On peut noter que:

- 1- une onde plane donnée à lieu dans seulement une étoile à cause des propriétés du groupe ;
- 2- pour les réseaux de haute symétrie, il y a plus d'étoiles que d'ondes planes ;
- 3- toutes les composantes d'une étoile ont le même $(G)_1$ alors que les ondes planes avec un (G) donné n'ont besoin d'être toutes dans la même étoile ;
- 4- toute fonction qui a une symétrie du réseau peut être développée dans les étoiles. En plus, les étoiles sont orthogonales :

$$\frac{1}{\Omega} \int d^3r \Phi^* \Phi_S = \frac{1}{m_S} \delta_{SS} \quad (\text{II-9})$$

où Ω est le volume de la maille unitaire. Les étoiles sont construites comme indiqué dans la figure (II-2).

La boîte qui contient toutes les ondes planes de rayon de coupure G_{\max} est construite dans l'espace réciproque.

Tous les G_i ; dans la boîte sont synthétisés. $\{R/t\} r' = R r + t$ et par (II-8) :

$$\varphi_m = \frac{m_S}{N_{op}} \sum_{R \in m} e^{-iRGt} \quad (\text{II-9})$$

Les facteurs de phase sont construits en utilisant les opérations du groupe d'espace où la somme est sur les opérations du groupe d'espace qui transforme (G) en (RG) . Il peut être montré que le nombre de telles opérations est le même pour toutes les RG à l'intérieur de l'étoile.

Pour les réseaux qui ont une symétrie d'inversion, l'origine de la maille unitaire peut être choisie dans le centre d'inversion.

Pour les réseaux qui ne possèdent pas de centre de symétrie, ceci n'est pas possible parce que les étoiles qui contiennent (G) ne doivent pas contenir $(-G)$. Dans ce cas, les coefficients de développement des étoiles sont complexes, quoiqu'en réalité la densité fournisse un lien entre eux.

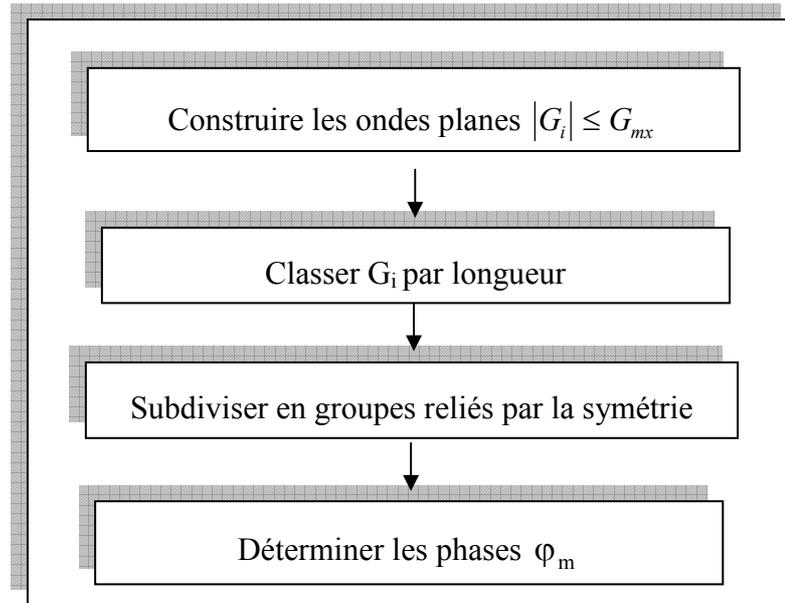


Figure II-2 : La construction des étoiles.

II-3-3. Le développement en harmoniques de réseau

Les harmoniques du réseau sont des harmoniques sphériques symétrisées qui sont utilisées pour les représentations sphériques. Cependant, les harmoniques du réseau sont référencées au centre de la sphère et sont construites en utilisant la symétrie des sites :

$$K_{\nu,\alpha}(r - R_\alpha) = \sum_m C_{\nu,m}^\alpha Y_{lm}(r - R_\alpha), \quad (\text{II-11})$$

où R_α est La position du centre de l'atome α .

En utilisant les matrices de rotation, la construction des K_ν sera établie par l'expression suivante :

$$D(r) = (-1)^{lp} D(\alpha, \beta, \gamma) \quad (\text{II-12})$$

où α, β, γ sont les angles d'Euler et P est le déterminant de R (1 ou -1). $D(\alpha, \beta, \gamma)$ est donnée par :

$$D_{mm'}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{im\alpha} d_{mm'}(B) e^{-im'\alpha} \quad (\text{II-13})$$

$$d_{mm'}(\beta) = \sum_t (-1)^t \frac{[(l+m)!(l-m)!(l+m')!(l-m')]^{1/2}}{(l+m-t)!(l-m'-t)!t!(t+m'-m)!} *$$

Avec

$$\left(\cos \frac{\beta}{2} \right)^{2l+m-m'-2t} \left(\sin \frac{\beta}{2} \right)^{2t+m'-m} \quad (\text{II-14})$$

L'application des rotations aux harmoniques sphériques réelles, permet d'avoir les harmoniques du réseau.

$$C_m^M = \begin{cases} \sum_R [D_{mM}(R) + (-1)^M D_{m-M}(R)] & M \geq 0 \\ \sum_R i [D_{m-M}(R) - (-1)^M D_{mM}(R)] & M < 0 \end{cases} \quad (\text{II-15})$$

Les C_m^M sont les Gramm-Schmidt ortho-normalisés.

La densité et le potentiel à l'intérieur de la sphère sont développés en harmoniques du réseau sur une maille radiale discrète r_i , qui possède un pas très petit et peut être une maille logarithmique.

$$r_{i+1} = r_i e^{\delta x} \quad (\text{II-16})$$

où $r_{im} = R_\alpha$ est la limite de la maille.

II-4. La solution de l'équation de Poisson

Kohn et Sham ont utilisé un potentiel composé d'un terme d'échange et de corrélation et un terme coulombien $V_c(r)$. Ce dernier est la somme du potentiel de Hartree $V_H(r)$ et du potentiel nucléaire.

En utilisant par l'équation de Poisson, on peut avoir l'expression de $V_c(r)$:

$$V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II-17})$$

Si nous intégrons cette équation, et en tenant compte des conditions aux limites, on trouve :

$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (\text{II-18})$$

Les multipôles de la densité de charge interstitielle sont calculés par l'expression ci-dessous :

$$q_{lm} = \sum C_v r^{l+2} \rho_v(r) \delta_{l,v} dr \quad (\text{II-19})$$

où $\rho_v(r)$ est l'harmonique du réseau.

Le développement de la fonction de Bessel permet le calcul des multi-pôles d'ondes planes q^{PW} .

$$e^{iG.r} = 4\pi e^{iG.r\alpha} \sum_{lm} I^l J_l(|G||r-r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r-r\alpha) \quad (\text{II-20})$$

où r est la coordonnée radiale $|r-r'|$, r_α est la position de la sphère α et R_α est le rayon de la sphère. Alors :

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(Gr) dr = \begin{cases} \frac{R^{l+3}(GR)}{GR} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \delta_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (\text{II-21})$$

La pseudo-charge est égale à la charge originelle dans la région interstitielle. Cette pseudo-charge n'est réalisée que si on ajoute des fonctions lisses qui sont nulles à l'extérieur de la sphère et dont les multipôles sont égaux à la différence entre les multipôles de la charge sphérique et ceux des ondes planes originelles. Le choix de cette fonction est arbitraire et consiste à utiliser une forme polynomiale :

$$\tilde{\rho}_\alpha(r) = \sum Q_{lm} \frac{1}{R_\alpha^{l+3}} \left[\frac{r}{R_\alpha} \right]^l \left[1 - \frac{r^2}{R_\alpha^2} \right]^N Y_{lm}(\hat{r}) \quad (\text{II-22})$$

où r est la position par rapport au centre de la sphère.

Les moments multipolaires \tilde{q}_{lm} sont donnés par l'utilisation des fonctions du Bessel :

$$\tilde{q}_{lm} = Q_{lm} \frac{\Gamma\left(l + \frac{3}{2}\right) \Gamma(N+1)}{2\Gamma\left(l + N + \frac{5}{2}\right)} = Q_{lm} \frac{2^N N! (2l+1)!!}{(2l+2N+3)!!} \quad (\text{II-23})$$

où l correspond à K_v .

Pour calculer le potentiel dans la sphère, il faut utiliser l'approche de la fonction de Green :

$$V_v(r) = V_{lm}^{pw}(R) \left[\frac{r}{R} \right]^l + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_v(r') + r^l \int_0^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^R dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\} \quad (\text{II-24})$$

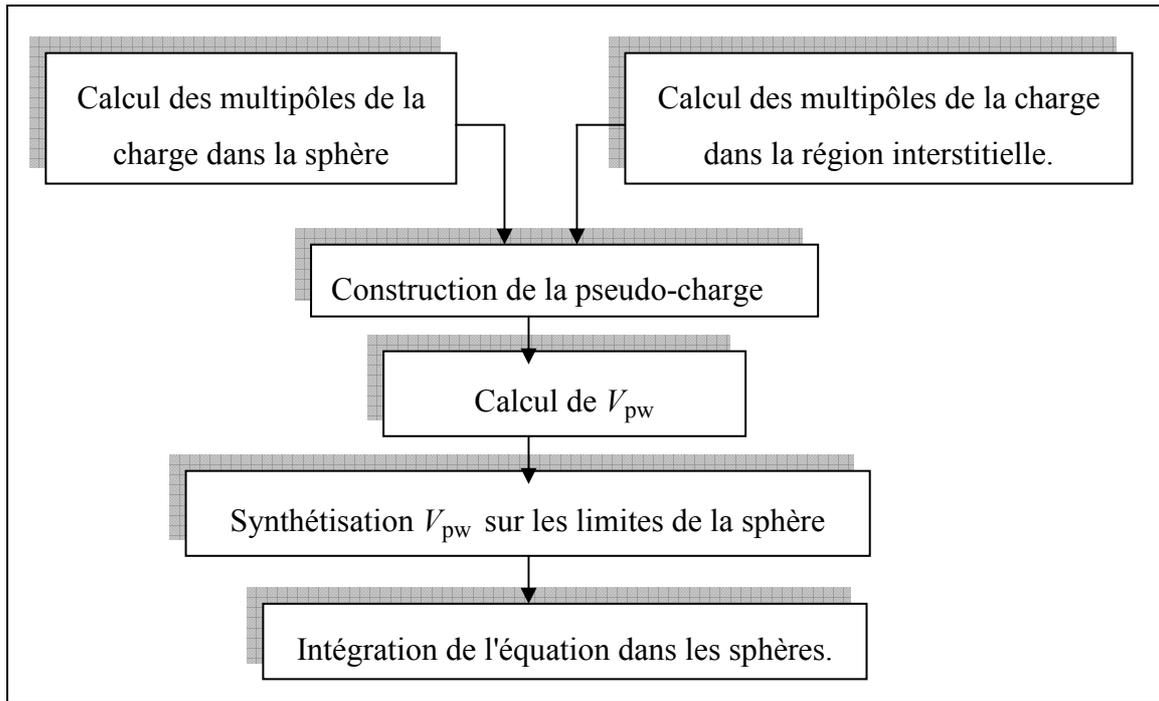


Figure II-3: La solution de l'équation de Poisson en utilisant l'approche de la pseudo-charge.

II-5. Le potentiel d'échange et de corrélation

Le potentiel d'échange et de corrélation traité par la LDA, contrairement au potentiel de Coulomb, est non linéaire. Pour cela, il doit être calculé dans l'espace réel où il est diagonal. Le problème revient alors à transformer la densité de charge en une représentation dans l'espace réel, calculer le potentiel d'échange et de corrélation $V_{xc}(r)$ et le transformer ensuite dans la représentation LAPW.

La représentation dans l'espace réel de la charge dans la région interstitielle est obtenue directement par la transformée de Fourier. Les coefficients des ondes planes

sont construits à partir de la représentation en étoile de la charge interstitielle en utilisant la figure (II-4). Une FFT est alors utilisée pour transformer les valeurs dans la grille de l'espace réel. $V_{xc}(r)$ est calculé en chaque point de la maille, incluant ceux à l'intérieur des sphères, pour éviter les oscillations de Gibbs entre les points de la maille.

Un schéma similaire est utilisé dans les sphères, à l'exception des transformations qui sont différentes à cause de la représentation différente de ρ . Puisque la variation radiale est déjà présente dans une grille de l'espace réel, les transformations sont donc entre la représentation en harmoniques du réseau et une grille de l'espace réel. La transformation de K_v en une représentation dans l'espace réel est faite en évaluant l'équation (II-11) à chaque point angulaire. La transformation inverse pour obtenir la représentation de V_{xc} en harmoniques du réseau est effectuée en utilisant un ajustement par la méthode des moindres carrés (figure (II-5)).

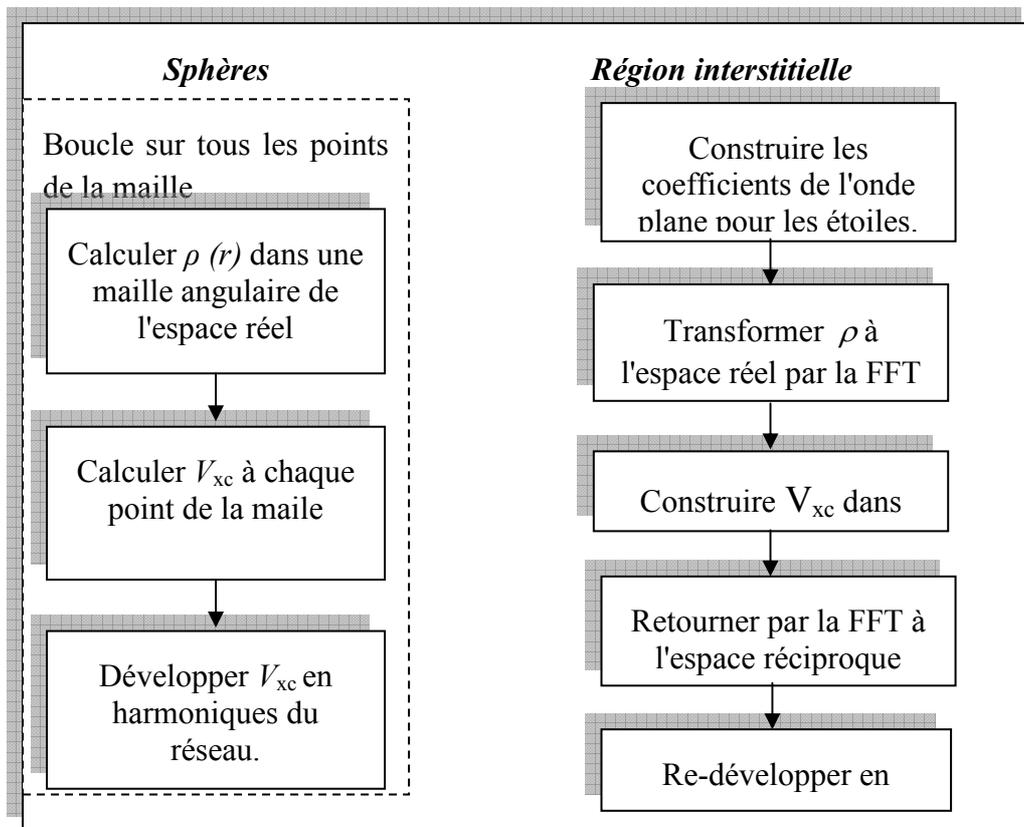


Figure II-4 : Le potentiel d'échange et de corrélation.

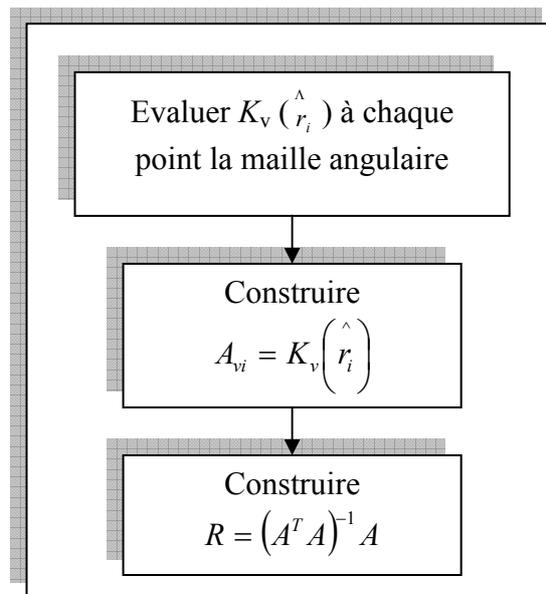


Figure II-5 : A^T et R sont utilisés pour la transformation de l'harmonique sphérique vers l'espace réel et vis versa.

II-6. La synthèse des fonctions de base de la méthode LAPW

II-6-1. L'introduction

Les conditions aux limites fournissent aussi une simple prescription pour déterminer des moments angulaires de coupure raisonnable, l_{\max} , pour la représentation de la sphère en termes d'ondes planes de coupure, G_{\max} . La stratégie pour cela est de régler ces coupures de telle façon que les deux tronçures s'égalent. Ceci peut être fait en notant qu'un l_{\max} donné permet une représentation des fonctions avec un maximum de nœuds de $2l_{\max}$ le long d'un grand cercle autour de la sphère, par exemple à une distance de $2\pi R_\alpha$. D'un autre côté, G_{\max} correspond à une onde plane. Depuis, les calculs LAPW convergent généralement pour une valeur de $R_\alpha G_{\max}$ dans l'intervalle 7.5 - 9, avec un $l_{\max} \approx 8$.

II-6-2. La construction des fonctions radiales

Les $U_l(r)$ sont les solutions de l'équation radiale de Schrödinger, dans le cas des fonctions radiales relativistes [36], dans un potentiel sphérique ou E_l est fixe :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II-25})$$

où $V(r)$ est la partie radiale de l'harmonique sphérique ($l = 0$) et la condition aux limites $rU_l(0) = 0$ est forcée. En prenant la dérivée et en respectant le caractère linéaire de l'énergie, on obtient :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (\text{II-26})$$

Les équations différentielles doivent être résolues dans une maille radiale, en utilisant par exemple la méthode prédicateur-correcteur [37]. Puisque l'équation (II-26) est linéaire, la norme de U_l est indéterminé. En effet, il est pratique de forcer la normalisation,

$$\int_0^{R_{\alpha a}} [rU_l(r)]^2 dr = 1 \quad (\text{II-27})$$

et d'orthogonaliser U_l et \dot{U}_l :

$$\int_0^{R_{\alpha a}} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (\text{II-28})$$

Avec ce choix, la norme de \dot{U}_l ($\|\dot{U}_l\|$) fournit une indication sur l'intervalle dans lequel la linéarisation de l'énergie est une approximation raisonnable. Si un tel choix ne peut être déterminé, les différentes options sont disponibles : (1) diviser l'intervalle de l'énergie en fenêtres et traiter chaque fenêtre séparément avec le E_l approprié aux états ; (2) relaxer la linéarisation en utilisant un développement d'orbitales locales ou (3) réduire la taille des sphères, en réduisant $\|\dot{U}_l\|$. Les deux premières options sont utilisées communément. La dernière, qui est généralement applicable, provoque une augmentation de la taille des bases qui est souvent interdite dans les codes conventionnels. Cependant, les nouvelles implémentations itératives de la méthode

LAPW cherchent à augmenter la taille des bases ; dans cette méthode, la troisième option peut donc être une bonne alternative [38].

II-6-3. Les fonctions radiales relativistes

Les corrections relativistes sont importantes seulement quand l'énergie cinétique est grande. Puisque les bandes d'énergie qui ont un intérêt dans les solides sont étroites, ceci signifie que les effets relativistes nécessitent d'être incorporé seulement dans les régions le potentiel est fortement négatif, près du noyau. Dans la LAPW, ceci signifie que les effets relativistes peuvent être négligés sans risques dans la région interstitielle et les seules modifications touchent les fonctions radiales dans les sphères et les composantes de l'hamiltonien qui y opèrent.

La modification relativiste consiste à de remplacer les équations (II-25) et (II-26) par l'équation de Dirac et sa dérivée par rapport à l'énergie, et de retenir les termes relativistes lors de l'évaluation de la contribution de la sphère aux éléments de la matrice hamiltonienne. Cependant, il est pratique de négliger les effets spin-orbite à ce stade (l'approximation scalaire relativiste) puisque la taille de l'équation séculaire est doublée. Une technique a été présentée [39-42] pour résoudre l'équation de Dirac dans un potentiel à symétrie sphérique dans laquelle les effets spin-orbite sont initialement négligés, mais peuvent être introduits par la suite.

La solution de l'équation de Dirac est s'écrite :

$$\Phi_{k\mu} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{k\mu} \\ -if_k \sigma_r \chi_{k\mu} \end{bmatrix} \quad (\text{II-29})$$

où K est le nombre quantique relativiste, $\chi_{k\mu}$ représente les deux composantes spin-orbite. Koelling et Harman [42] ont utilisé une nouvelle fonction :

$$\Phi_k = \frac{1}{2Mc} g'_k \quad (\text{II-30})$$

où le prime dénote la dérivé radiale, c est la vitesse de la lumière et :

$$M = m + \frac{1}{2c^2}(E - V) \quad (\text{II-31})$$

où E et m sont l'énergie et la masse respectivement. En négligeant le terme spin-orbite, la solution est réécrite avec les nombres quantiques habituels l_m :

$$\Phi_{lms} = \left[\frac{i}{2Mc} \sigma_r \begin{pmatrix} g_l Y_{lm} \chi_s \\ -g_l + \frac{1}{r} g_l \sigma \cdot L \end{pmatrix} Y_{lm} \chi_s \right] \quad (\text{II-32})$$

où χ_s est la composante spin-orbite non relativiste. En posant $P_l = r g_l$ et $Q_l = r c \Phi_l$, les équations scalaires relativistes deviennent :

$$P_l' = 2M Q_l + \frac{1}{r} P_l \quad (\text{II-33})$$

et

$$Q_l' = -\frac{1}{r} Q_l + \left[\frac{l(l+1)}{2M r^2} + (V - E_l) \right] P_l \quad (\text{II-34})$$

Cette dernière équation peut être résolue numériquement de la même façon que l'équation de Schrödinger non relativiste, avec la condition aux limites :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{P} = c \frac{[l(l+1) + 1 - (2Z/c)^2]^{1/2} - 1}{(2Z/c)} \quad (\text{II-35})$$

Le terme spin-orbite peut être inclus en ajoutant $(-V/4M2c^2)(k+1)P$ au côté droit de l'équation (II-33). La dérivée par rapport à l'énergie est similaire au cas non relativiste :

$$\dot{P}_l' = 2 \left(\dot{M} Q_l + M \dot{Q}_l \right) + \frac{1}{r} \dot{P}_l \quad (\text{II-36})$$

et

$$\dot{Q}_l' = -\frac{1}{r} \dot{Q}_l + \left[\frac{l(l+1)}{2M r^2} + (V - E_l) \right] \dot{P}_l - \left[\frac{l(l+1) \dot{M}}{2M^2 r^2} + 1 \right] P_l \quad (\text{II-37})$$

Les composantes g_i et f_i peuvent être déterminées en utilisant les définitions de P_i , Q_i et Φ_i . Les deux composantes sont utilisées dans la construction de la densité de charge ou pour l'évaluation des éléments de matrice (pour les composantes non sphériques de l'hamiltonien, par exemple). Ainsi la quantité u_1^2 est remplacée dans l'équation (II-27) de normalisation par le terme g^2+f^2 .

II-6-4. Les \mathcal{A}_{lm} et \mathcal{B}_{lm}

Les fonctions de base LAPW sont construites de telle façon à ce qu'elles soient continues aux limites de la sphère jusqu'à la première dérivée. Les coefficients $a_{lm}(k+G)$ et $b_{lm}(k+G)$ des ondes planes sont déterminés par les conditions citées ci-dessus ; pour cela, il faut l'utilisation:

- de la valeur et de la dérivée radiale de la décomposition du moment angulaire des ondes planes (II-21) ;
- de la valeur et de la dérivée radiale de u_l et \dot{u}_l à la limite de la sphère.

Dans le cas où il y a deux atomes équivalents par la maille élémentaire, tel le cas du carbone diamant, l'utilisation du système des coordonnées globales pour les harmoniques sphériques Y_{lm} est non convenable. Les coordonnées sont transformées par rotation autour du centre en utilisant la partie rotationnelle R des opérations du groupe spatial (II-10) qui génère les atomes en question à partir des atomes représentatifs (figure II-6). Tant que la représentation de l'harmonique du réseau est aussi reliée, ce choix simplifie la construction et la symétrie de la densité de charge et des opérations des composés non sphériques de l'hamiltonien dans la sphère.

Ainsi on obtient l'équation :

$$\frac{1}{\Omega^{1/2}} e^{i(k+G).r} = \frac{4\pi^{1/2}}{\Omega^{1/2}} e^{i(k+G).r_\alpha} \times \sum_{lm} j_l(|k+G||r-r_\alpha|) Y_{lm}^*(R(k+G)) Y_{lm}(R(r-r_\alpha)) \quad (\text{II-38})$$

qui est réécrite en fonction des facteurs de structure $F_{lm,\alpha}(K+G)$:

$$\frac{1}{\Omega^{1/2}} e^{i(k+G).r} = \frac{1}{R_\alpha^2} \sum_{lm} F_{lm,\alpha}(k+G) j_l(|k+G||r-r_\alpha|) Y_{lm}(R(r-r_\alpha)) \quad (\text{II-39})$$

où r est la position de la sphère, et R_α est le rayon de la sphère.

Dans cette dernière équation, toute dépendance radiale est explicitement continue dans l'argument de la fonction de Bessel. La dérivée radiale est donnée par une expression similaire mais qui contient j_l' au lieu de j_l .

Les fonctions de base pour r à l'intérieur de la sphère sont données par :

$$\Phi_{k+G}(r) = \sum_{lm} Y_{lm}(R(r-r_\alpha)) \times [a_{lm} U_l(|r-r_\alpha|)] + b_{lm} U_{lm}(|r-r_\alpha|) \quad (\text{II-40})$$

En utilisant les conditions d'adaptation on peut déterminer les coefficients a_{lm} et b_{lm} et le système à résoudre devient linéaire de dimension (2×2) .

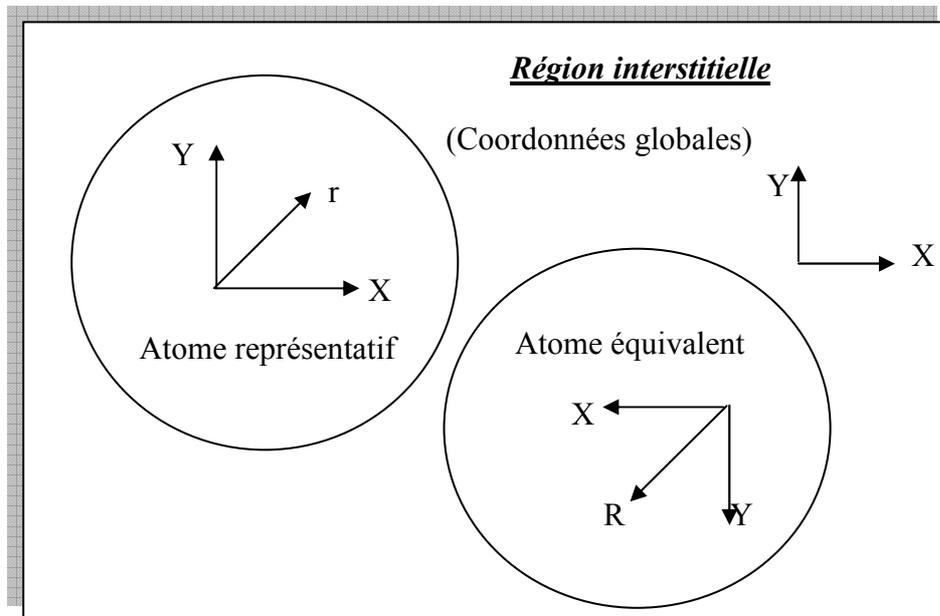


Figure II-6 : Le système des coordonnées à l'intérieur des sphères équivalentes.

II-7. Le calcul de la densité de charge de valence

Deux composantes constituent la densité de charge de valence : (1) la charge interstitielle représentée par les étoiles ; (2) la charge sphérique représentée par les harmoniques du réseau sur une grille radiale.

II-7-1. La densité interstitielle

La densité de charge interstitielle est donnée par :

$$\begin{aligned} \rho(r) &= \sum_s a_s \phi_s(r) = \sum_G C_G e^{iG \cdot r} \\ &= \sum_{kj} W(k, j) \sum_{GG'} \phi_{G',k,j}^* \phi_{G,k,j} e^{i(G-G') \cdot r} \end{aligned} \quad (\text{II-41})$$

où les a_s sont les coefficients des étoiles, les C_G sont les coefficients des vecteurs propres, les j sont les indices des bandes et W est le poids qui inclut à la fois le poids du point k et le facteur d'occupation (le facteur de Fermi). La sommation sur les k est faible sur toute la zone de Brillouin.

La procédure de calcul des a_s est donnée par l'équation ci-dessous et illustrée par la figure (II-7) :

$$a_s = \sum_m \phi_m^* C_G \quad (\text{II-42})$$

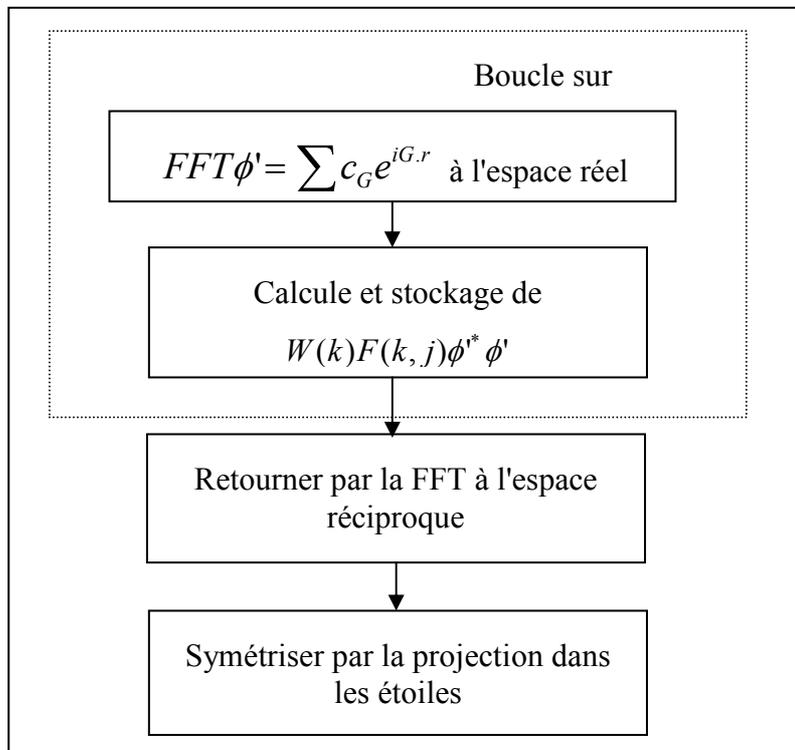


Figure II-7 : Le calcul de la densité de charge interstitielle.

II-7-2. La densité sphérique

La densité de charge dans une sphère est donnée par l'expression suivante :

$$\begin{aligned} \rho(r) = \sum_v \rho_v(r) K_v(r) = \sum_{kj} W(k, j) \sum_{Glm} \sum_{G'l'm'} \{ & a_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') U_l(r) U_{l'}(r) + \\ & b_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') \dot{U}_l(r) U_{l'}(r) + a_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') U_l(r) \dot{U}_{l'}(r) + \\ & b_{lm}^*(G) a_{l'm'}(G') \dot{U}_l(r) \dot{U}_{l'}(r) \} Y_{lm}^*(\hat{r}) Y_{l'm'}(\hat{r}) \end{aligned} \quad (\text{II-43})$$

La somme sur k est dans toute la zone de Brillouin.

La densité de charge dans les sphères, comme déjà mentionnée, est déterminée dans les mailles radiales dans les sphères représentatives par les coefficients du développement de l'harmonique du réseau. Comme pour la densité interstitielle, les densités sphériques sont construites à partir des vecteurs propres des bandes dans la zone de Brillouin irréductible.

La symétrisation est réalisée par la projection dans la représentation de l'harmonique du réseau. Ceci est simplifié par l'orthogonalité des harmoniques du réseau.

La projection P_v du terme $Y_{lm}^*(r) Y_{l'm'}(r)$ dans K_v est donnée en termes de coefficients de Gaunt par :

$$P_v = C_{v, m-m'}^* G_{l'l'm'm-m'} \quad (\text{II-44})$$

où les $C_{v,m}$ sont comme dans l'équation (II-11) et l'indice de l'atome est supprimé. Pour les réseaux à haute symétrie, plusieurs combinaisons de lm , $l'm$ et $l'm'$ ne peuvent contribuer à cause de la limite des coefficients de Gaunt non nulle. Les calculs se font comme il est illustré dans la figure (II-8). Les paires lm et $l'm'$ sont projetées et les P_v sont déterminées de leur valeurs qui peuvent contribuer. Pour chaque bande, les coefficients A_{lm} et B_{lm} de U_l et \dot{U}_l , respectivement, sont trouvés pour chaque atome, en utilisant les a_{lm} et en sommant sur G . Les coefficients bilinéaires avec le poids $W(k, j)$ sont accumulés pour ces paires qui peuvent contribuer. Comme déjà mentionné, la

symétrisation nécessite la projection dans les harmoniques du réseau et dans les atomes représentatifs. Cette dernière est faite en calculant les coefficients bilinéaires pour chacun des atomes équivalents, mais ils sont accumulés ensemble comme s'ils dériveraient d'un seul atome. Après l'accumulation des coefficients bilinéaires pour chaque bande et chaque point k , la représentation de l'harmonique du réseau, $\rho_v(r)$ est construite pour chaque point de la maille radiale en utilisant les valeurs de $U_l(r)$ et $\dot{U}_l(r)$ le P_v et l'équation (II-43).

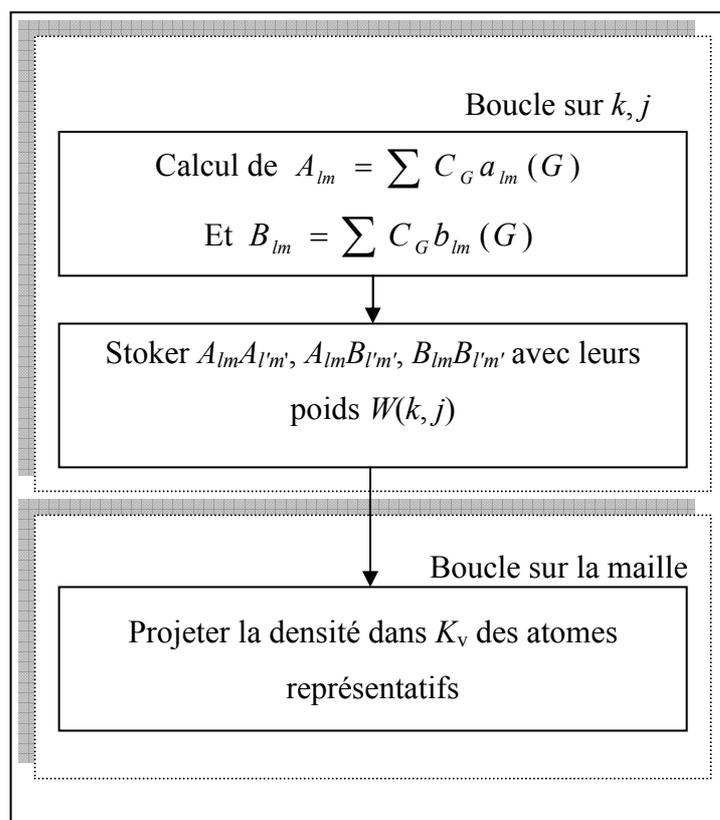


Figure II-8 : La détermination de la densité de charge de la sphère.

II-8. La synthèse de l'hamiltonien et des matrices de recouvrement

Les éléments de matrice, $H_{G,G'}$ et $S_{G,G'}$ (l'hamiltonien et les matrices de recouvrement respectivement) s'écrivent:

$$H_{GG'} = \langle \Phi_G | H | \Phi_{G'} \rangle \quad (\text{II-45})$$

$$S_{GG'} = \langle \Phi_G / \Phi_{G'} \rangle \quad (\text{II-46})$$

On peut décomposer $S_{G,G'}$ en deux composantes, interstitielle et sphérique. Il en est même pour $H_{G,G'}$:

$$S_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r e^{i(G'-G)r} \Theta(r) + \sum_{\alpha} S_{\alpha}(G, G') \quad (\text{II-47})$$

et

$$H_{GG'} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r \Theta(r) e^{-i(G-k)r} [T + V_{PW}] e^{i(G'+k)r} + \sum_{\alpha} [H_{\alpha}(G, G') + V_{\alpha}^{NS}(G, G')] \quad (\text{II-48})$$

où T est l'opérateur de l'énergie cinétique, $S_{\alpha}(G, G')$ sont les contributions de recouvrement de la sphère α , $H_{\alpha}(G, G')$ sont les contributions sphériques à l'hamiltonien et $\Theta(r)$ est la fonction escalier définie comme étant nulle à l'intérieur de la sphère et est égale à l'unité dans la zone interstitielle.

II-9. Le potentiel total et densité de charge

L'approximation muffin-tin (MTA) est fréquemment utilisée et s'applique raisonnablement dans les systèmes métalliques à haute coordination, tels que les métaux cubiques à faces centrées. Mais pour les solides à liaisons covalentes, la MTA conduit à de grands désaccords avec l'expérience. Alors, dans chaque cas, un traitement du potentiel total est nécessaire.

Dans la méthode FP-LAPW, le potentiel et la densité de charge sont développés en:

- harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique ;
- séries de Fourier dans la région interstitielle.

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{LM} V_{LM}(\mathbf{r}) Y_{LM}(\mathbf{r}) & r \in S \\ \sum_K V_K \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) & r \in I \end{cases} \quad (\text{II-49})$$

où r est pris à l'origine de la maille élémentaire.

II-10. La méthode des ondes planes linéairement augmentées-potentiel total (FP-LAPW)

Elle est à présenter la méthode la plus précise et la plus adaptée pour évaluer la structure électronique et résoudre les équations de Kohn et Sham dans l'approximation de la densité locale (LDA). Pour résoudre ces équations avec plus d'exactitude plusieurs approches ont été développées. L'approche de " tous les électrons " (électrons de valence et de cœur) est la plus importante. Elle a été établie pour résoudre l'équation de Poisson pour une densité de charge générale avec l'implémentation du potentiel. Ainsi, toutes les contributions au potentiel sont complètement prises en compte dans les calculs des éléments de la matrice hamiltonienne.

Cette méthode repose sur le principe qui consiste à remplacer l'équation à N particules qui décrit le mouvement de tous les électrons par N équations à une particule pour un gaz d'électrons non interagissant avec le potentiel extérieur. Ces équations, appelées équations de (KS), sont :

$$\begin{aligned} [K + V_{eff}(n, \vec{r})] \Phi_j(\mathbf{r}) &= E_j \phi_j(\mathbf{r}) \\ n(\mathbf{r}) &= \sum |\phi_j(\mathbf{r})|^2 F(E_j) \end{aligned} \quad (\text{II-50})$$

où K est l'opérateur de l'énergie cinétique et $F(E)$ est la fonction de Fermi.

On utilise la méthode développée par Weinert [43], pour l'évaluation de la partie coulombienne du potentiel, alors que, pour la partie d'échange et de corrélation, on utilise la forme de Hédin et Lundqvist [11]. Ainsi, tout est basé sur la résolution de l'équation différentielle (II-35).

Près des noyaux atomiques, les électrons du cœur sont dominants et apportent une augmentation à la densité de charges sphériques avec des caractéristiques prononcées dans la dépendance radiale. Comme résultat, il est naturel de définir les sphères "muffin tin" centrées sur les noyaux avec un rayon assez large afin de confiner la plus grande partie de la densité de charge d'électrons de cœur dans les sphères "muffin-tin".

Alors, la densité de charge dans les sites atomiques est la suivante :

$$n(r) = \sum_G n(G) \exp i(Gr) \quad (\text{II-51})$$

Dans la région interstitielle, elle prend la forme :

$$n(r) = \sum_{l,m} n_{l,m} (|r - R|) \exp i(Gr) Y_{l,m} \left[\frac{(r - R)}{r - R} \right] \quad (\text{II-52})$$

Dans la région "muffin-tin", les fonctions d'onde résultantes sont utilisées comme fonctions de base pour le calcul variationnel qui inclut toutes les contributions du potentiel. Ces contributions ne sont importantes qu'à l'intérieur des sphères "muffin tin" et elles sont données par l'équation (II-37). Ainsi, la transformation linéaire de la représentation (l, m) de la fonction d'onde est la caractéristique principale de la seconde variation, d'où :

$$\psi(n, k, R+r) = \sum \{ a(n, k, l, m) R_l(E_l, r) + b(n, k, l, m) R_l(E_l, r) Y_{l,m}(r) \} \quad (\text{II-53})$$

Cette fonction d'onde est variable à l'intérieur des sphères "muffin-tin" centrées sur R .

$a(n, k, l, m)$ et $b(n, k, l, m)$ sont obtenus par une résolution de la forme :

$$\psi(n, k, l, m) = \sum_G c(n, k, l, m) A(G, k, l, m) \quad (\text{II-54})$$

où les matrices A peuvent être exprimées en termes de fonctions analytiques.

II-11. Le code Wien 2k

Une application réussie de la méthode FP-LAPW est le programme Wien, un code développé par Blaha, Schwarz et Luitz [26]. Il a été appliqué succès pour le gradient du champ électronique [44, 45], les systèmes supraconducteurs à haute température [46], les minéraux [47], les surfaces des métaux de transition [48], les oxydes non ferromagnétiques [49] et même les molécules [50].

Wien 2k [26] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le C-SHEL SCRIPT. L'usage des différents programmes est présenté dans la figure (II-9).

L'initialisation consiste à faire fonctionner des séries de petits programmes auxiliaires :

NN : Ce programme donne les distances entre plus proches voisins et aide à déterminer le rayon atomique de la sphère.

LSTART : Ce programme génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales locales sont traités dans le calcul de la structure de bandes, comme des états de cœur avec ou sans orbitales locales.

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

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

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par 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 vérifié. 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.

LCORE : Calcul les états du cœur et les densités.

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

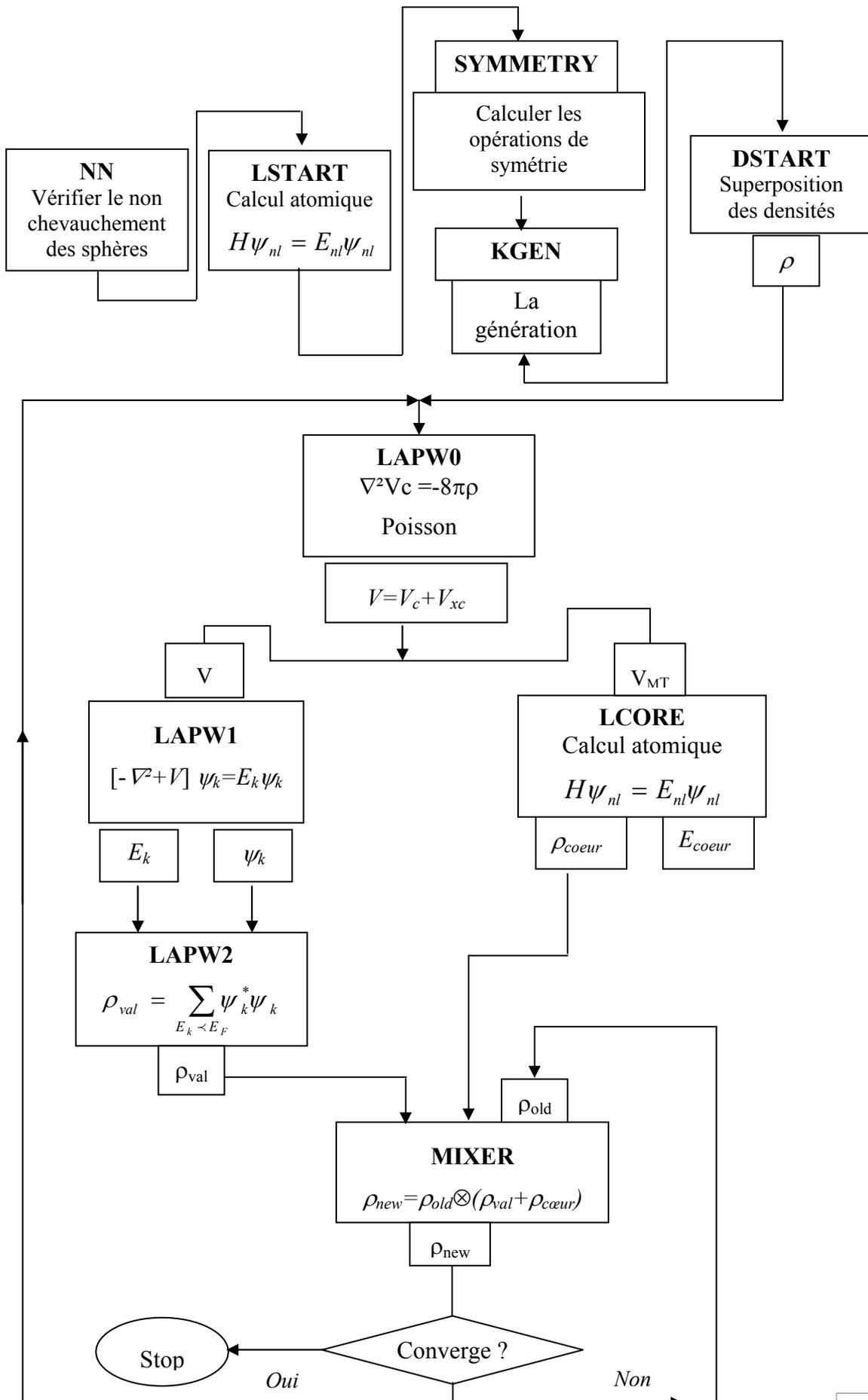


Figure II-9 : Le code Wien2k

Chapitre III

Résultats & discussions

Ce chapitre est subdivisé en trois sections : la première section est consacrée à la présentation des matériaux étudiés cas des skutterudites remplis $\text{CeFe}_4\text{X}_{12}$ ($\text{X} = \text{As}$ ou Sb). Dans la deuxième section nous avons déterminé les propriétés structurales et élastiques de ces skutterudites : le paramètre de réseau (a_0), le module de compressibilité (B_0), les paramètres internes (u et v), les constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}), le module de Young (E), le module de cisaillement (G), le coefficient de Poisson (ν) et dans la troisième section nous avons calculé la structure de bande, les densités d'états totale et partielles des composés $\text{CeFe}_4\text{As}_{12}$ et $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$.

SECTION A

Les skutterudites tiennent le nom d'un minéral naturel le triarséniure de cobalt CoAs_3 de la ville Norvégienne de Skutterud. Ce sont des composés très étudiés à cause de leurs prometteuses propriétés thermoélectriques et leurs propriétés magnétiques exotiques. La structure skutterudite possède une cage volumineuse dans laquelle un atome lourd peut être inséré. Les skutterudites peuvent être de types binaires, ou ternaires (remplies).

III-A-1. Les skutterudites binaires

La famille des composés binaires de structure skutterudite comporte neuf composés de formule MX_3 ou M un métal de transition de la colonne du cobalt ou nickel et X pnictogène (élément de la quinzième colonne de la classification périodique des éléments) : phosphore, l'arsenic ou l'antimoine [51]. Ces composés cristallisent dans le groupe spatial Im-3-T_h^5 No.204 [52]. La structure cristalline est constituée d'un sous réseau cubique simple des atomes M occupant les positions cristallographiques 8c de la maille élémentaire $(1/4, 1/4, 1/4)$, les atomes X occupant les positions cristallographiques 24g $(0, u, v)$. La maille élémentaire de la structure

skutterudite comporte 32 atomes [53]. La structure cristalline des skutterudites est caractérisée par trois paramètres : le paramètre de réseau (a_0) et les deux paramètres internes (u et v) qui définissent la position des atomes X. Les skutterudites binaires peuvent être présentées de deux manières :

➤ La figure (III-1) montre la structure skutterudite, en plaçant un atome M (site 8c) à l'origine de la maille élémentaire. Dans cette représentation, l'ensemble des positions prises par le métal de transition M constitue un réseau cubique simple. Au centre de six cubes sur huit se trouve un anneau rectangulaire de pnictogènes. Ces anneaux sont perpendiculaires aux trois directions cristallographiques (100), (010) et (001). Les deux derniers cubes sont inoccupés et correspondent au site cristallographique 2a. Cette représentation permet de mettre en évidence les liaisons chimiques X-X.

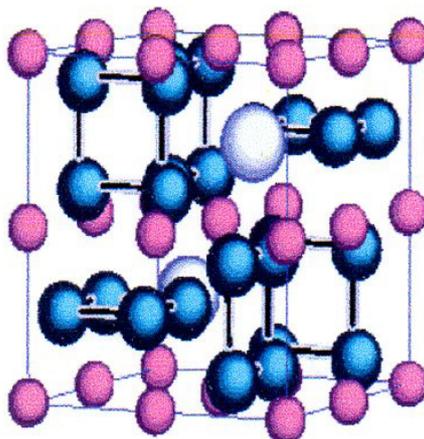


Figure III-1 : La maille de la structure skutterudite.

L'origine est prise en plaçant un atome M (site 8c) à l'origine de la maille (sphère rose), les anneaux rectangulaires de pnictogènes (sphère bleue) et le site inoccupé (sphère blanche).

➤ La figure (III-2) montre la structure skutterudite, en plaçant le site 2a (inoccupé) à l'origine de la maille. Cette représentation peut être décrite comme un réseau cubique simple de métaux de transitions, chacun étant situé au centre d'un octaèdre déformé de pnictogène. Elle met donc en évidence les liaisons chimiques M-X, et on voit alors clairement apparaître une cage volumineuse entre les huit octaèdres MX_6 , centrée en 2a.

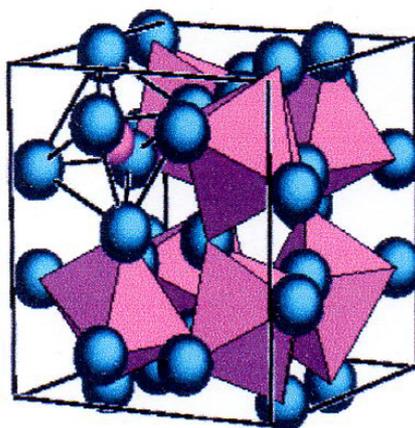


Figure III-2 : La maille de la structure skutterudite.
L'origine est prise en position 2a de la structure cristallographique.

III- \mathcal{A} -2. Les skutterudites remplies

Les chimistes Jeitschko et Braun [54] ont montrés en 1977 qu'il est possible d'insérer une terre-rare dans la cage du site 2a de la skutterudite binaire (entre les octaèdres MX_6) pour former une skutterudite ternaire de type "skutterudite remplie" ou "filled skutterudite". Ce remplissage de la cage vide est rendu possible par la substitution concomitante du métal de transition par un autre élément possédant moins d'électron (fer, ruthénium ou osmium) pour compenser les électrons apportés par l'ion électropositif. Il a été montré que plusieurs autres éléments peuvent être insérés dans la structure (alcalino-terreux [55, 56], thorium [57], uranium [58], thallium [59], sodium ou potassium [60], ... etc) et que l'insertion d'un ion électropositif permet de réduire fortement la contribution du réseau à la conductivité thermique [61].

III- \mathcal{A} -2-a. La structure cristalline

Les skutterudites remplies ont une structure cristallographique analogue à celle des skutterudites binaires (voir figure III-3) : elles cristallisent dans le groupe spatial $Im-3-T_h^5$ No.204, avec l'ion électropositif en site 2a occupant la position (0, 0, 0), le métal de transition en site 8c avec les positions $(1/4 \ 1/4 \ 1/4 ; 3/4 \ 3/4 \ 1/4 ; 3/4 \ 1/4 \ 3/4 ; 1/4 \ 3/4 \ 1/4)$ et le pnictogène en site 24g avec les positions $(0 \ u \ v ; 0 \ -u \ v ; 0 \ u \ -v ; 0 \ -u$

$-v; v 0 u; v 0 -u; -v 0 u; -v 0 -u; u v 0; -u v 0; u -v 0; -u -v 0$) avec $u \approx 0.35$, $v \approx 0.16$ [62]. La formule générale d'une skutterudite remplie est RM_4X_{12} . La maille primitive de ce composé a une structure cubique avec 34 atomes par maille élémentaire [63]; cette dernière a une forme cubique centrée dans laquelle chaque ion R est entouré par douze atomes de X et huit ions de M. La taille de la cage est grande par rapport au rayon des ions électropositifs qui peuvent être insérés et particulièrement dans les skutterudites à base d'antimoine [64]. Il n'y a donc pas de variation brutale du paramètre de réseau avec le remplissage (par exemple il passe de 9,035 Å pour $CoSb_3$ à 9,135 Å pour $CeFe_4Sb_{12}$). Il est impossible d'insérer des ions trop petits car ils ne seraient pas assez liés à la cage.

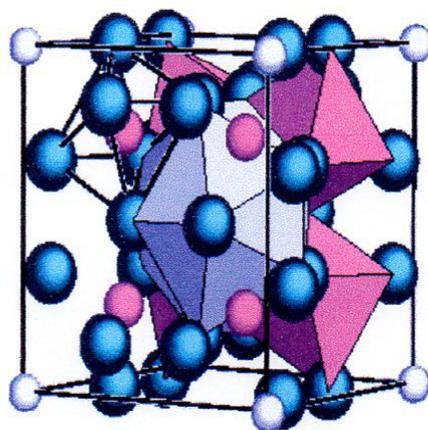


Figure III-3 : La maille de la structure skutterudite remplie.

SECTION B

Les matériaux à structure skutterudites remplis ont attirés beaucoup d'intérêt grâce à leurs potentiel application dans le domaine de thermoélectricité [65, 67]. Ces derniers possèdent de variable propriétés physiques tels que : magnétiques [68-73], la supraconductivité [74-76] et la semi-conductivité [59, 77, 78].

III-B-1. Les détails de calcul

Dans un calcul ab-initio, la détermination des propriétés structurales est une première étape, très importante, pour avoir plus d'informations, du point de vue microscopique, sur les propriétés du matériau à étudier et ceci avant d'accéder aux

autres propriétés physiques (élastiques, électroniques, etc...). Pour un cristal réel, des informations structurales très précises peuvent être obtenues par l'intermédiaire des expériences de diffractions de rayons X et de neutrons.

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec un potentiel total (FP-LAPW) et le code Wien 2k [26], en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation de la densité locale (LDA) paramétrisée par Perdew et Wang [15]. Les fonctions de bases, les densités électroniques, et les potentiels sont étendus en combinaison d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire les sphères muffin-tin, avec un cutoff $l_{max}=10$ et en ondes planes dans la région interstitielle. Nous avons utilisé la technique des points spéciaux de Monkhorst et Pack [79], en développant le calcul pour 18 points spéciaux dans la zone irréductible de Brillouin pour les matériaux étudiés.

Afin d'obtenir la convergence des valeurs propres, les fonctions d'ondes dans la région interstitielle sont étendues en ondes planes avec un rayon de coupure $R_{MT}K_{max}=8$ (où R_{MT} est le rayon moyen des sphères muffin-tin et K_{max} est la valeur maximum du vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres $K=k+G$).

III-B-1-a. Les propriétés structurales des skutterudites $CeFe_4X_{12}$ ($X: As$ ou Sb)

Expérimentalement, plusieurs travaux ont été consacrés pour explorer les propriétés physiques du $CeFe_4Sb_{12}$. Ils sont concentrés sur les propriétés structurales [80, 81], optiques (la conductivité) [82], magnétiques [61, 83–85], la résistivité électrique [61, 86, 87] et la densité d'états de phonon [88]. Le paramètre de réseau et les paramètres internes u et v du $CeFe_4As_{12}$ ont été déterminé par Henkie et al. [89] en utilisant la diffraction des rayons X.

Théoriquement, les propriétés électroniques du $CeFe_4Sb_{12}$ ont été étudiées par Nouneh et al. [90] en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) et la méthode tight-binding des orbitales linéaires muffin-tin (TB-LMTO). Les propriétés électroniques du $CeFe_4Sb_{12}$ ont été également étudiées par

Nardström et Singh [91] en utilisant la méthode FP-LAPW. Les propriétés structurales, élastiques et électroniques ont été étudiées par Hachemaoui et al. [92] en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées (FP-LAPW) pour les deux composés $CeFe_4As_{12}$ et $CeFe_4Sb_{12}$.

Nos calculs sont basés sur un choix judicieux des rayons muffin-tin : 2.7, 1.9, 2.1 et 2.2 unité atomique (u.a) pour Ce, Fe, As et Sb ; respectivement. Le nombre des ondes planes générées est respectivement égal à 1487 et 1970 pour $CeFe_4As_{12}$ et $CeFe_4Sb_{12}$. Nous avons déterminé les paramètres internes u et v qui définissent la position des atomes du pnictogène As et Sb dans les composées $CeFe_4As_{12}$ et $CeFe_4Sb_{12}$, respectivement. En réduisant au minimum l'énergie totale tout en maintenant le volume fixe à la valeur expérimentale.

Les valeurs des paramètres internes u et v trouvées par nos calculs sont énumérées dans le tableau (III- 1).

Tableau III-1 : Les paramètres internes u et v du $CeFe_4As_{12}$ et $CeFe_4Sb_{12}$.

	$CeFe_4As_{12}$			$CeFe_4Sb_{12}$		
	<i>Nos calculs</i>	<i>Expt.</i>	<i>FP-LAPW</i>	<i>Nos calculs</i>	<i>FP-LAPW</i>	
u	0.3405	0.3445 ^a	0.341 ^b	0.3328	0.333 ^b	0.333 ^c
v	0.1562	0.1543 ^a	0.1564 ^b	0.1614	0.162 ^b	0.163 ^c

^a Référence [89], ^b Référence [92], ^c Référence [91].

Les valeurs optimisées de u et v s'avèrent en bon accord avec les résultats expérimentaux [89] et théoriques [91, 92] pour les deux matériaux.

Les paramètres internes u et v sont utilisés pour calculer la variation de l'énergie totale en fonction du volume. Cette variation nous permet d'avoir les propriétés structurales à l'état d'équilibre tel que le paramètre de réseau a_0 , le module de compressibilité B_0 et sa dérivée première B' . Ces derniers sont déterminés par ajustement de la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume ;

$E_{tot}(V)$; par l'équation d'état de Murnaghan (1944) [93] donnée par l'expression suivante :

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

où V_0 est le volume à l'état fondamental. Le paramètre de réseau à l'équilibre a_0 est donné par le minimum de la courbe d'énergie totale $E_{tot}(V)$ (équation III-2). Le module de compressibilité B_0 est déterminé par la courbure de cette courbe (équation III-3) et la dérivée du module de compressibilité B' est déterminée à partir de l'équation (III-2) :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (\text{III-2})$$

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III-3})$$

La variation de l'énergie totale en fonction du volume, pour $\text{CeFe}_4\text{As}_{12}$ et le $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$, est représentée sur la figure (III-4).

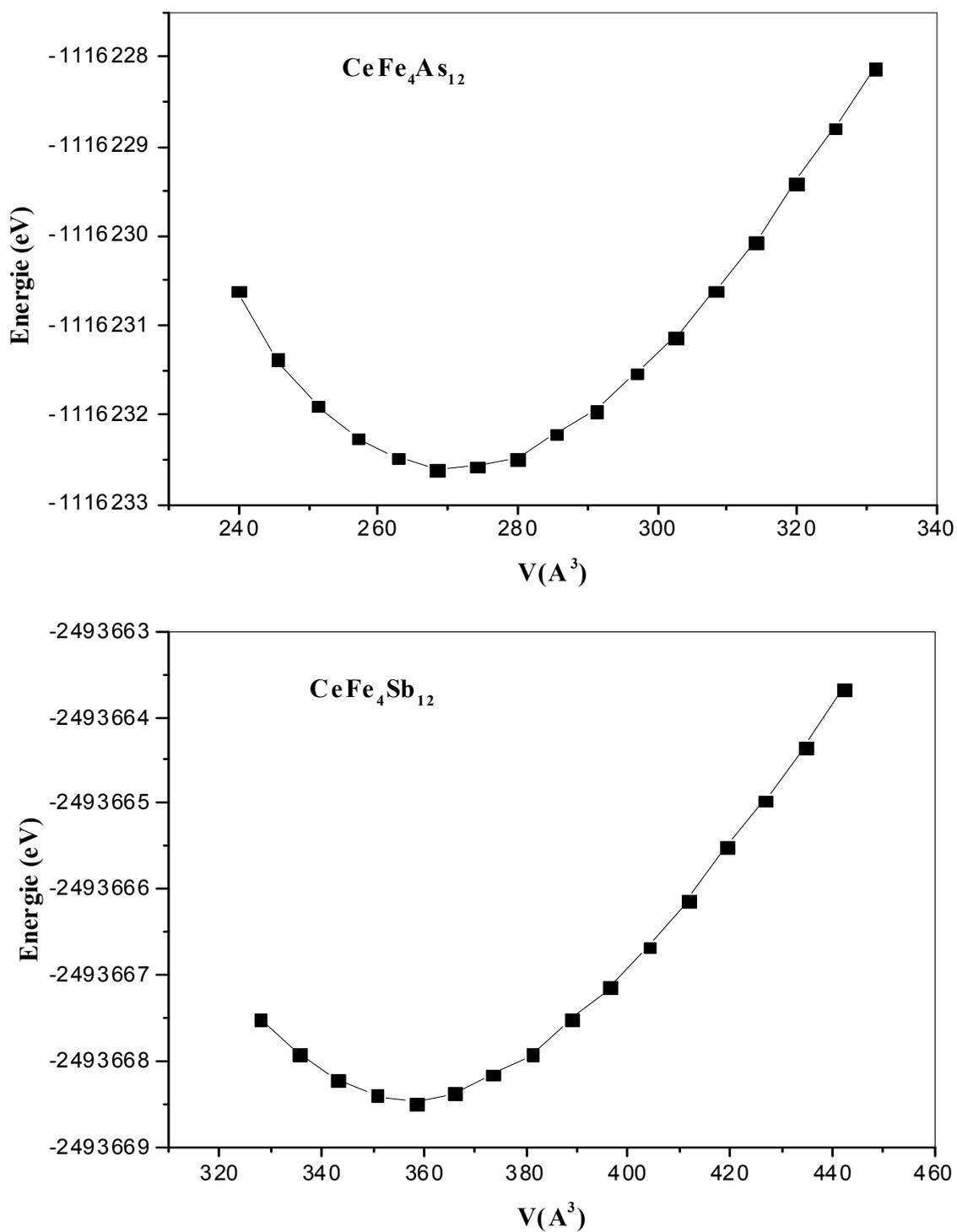


Figure III-4 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du $\text{CeFe}_4\text{As}_{12}$ et $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$.

L'énergie totale est calculée en choisissant une gamme du paramètre de réseau allant de 7.8270 Å à 8.7211 Å et de 8.6864 Å à 9.6046 Å pour CeFe₄As₁₂ et CeFe₄Sb₁₂, respectivement. Les valeurs obtenues pour les paramètres de réseau à l'équilibre sont 8.1443 Å pour CeFe₄As₁₂ et 8.9295 Å pour CeFe₄Sb₁₂. Les valeurs du module de compressibilité et leurs dérivées premières sont évaluées à 149.43 GPa (4.47) et 111.33 GPa (5.14) pour CeFe₄As₁₂ et CeFe₄Sb₁₂, respectivement.

Nos résultats comparés à d'autres résultats théoriques et expérimentaux sont consignés dans le tableau (III-2). Les paramètres de réseau à l'équilibre, obtenus par LDA, sont inférieurs aux résultats expérimentaux de l'ordre de 1.83% et 2.25 % pour CeFe₄As₁₂ et CeFe₄Sb₁₂, respectivement. Cette sous-estimation est due principalement à l'utilisation de l'approximation de la densité locale (LDA).

La valeur du module de compressibilité pour le composé CeFe₄Sb₁₂ est surestimée à celle obtenue par I. Shirovani et al. [94] [(88 ± 4) GPa].

Tableau III-2 : Le paramètre du réseau a_0 (en Å), le module de compressibilité B_0 (en GPa) et leur dérivée première B' du CeFe₄As₁₂ et CeFe₄Sb₁₂.

	<i>CeFe₄As₁₂</i>			<i>CeFe₄Sb₁₂</i>		
	<i>Nos calculs</i>	<i>Expt.</i>	<i>FP-LAPW</i>	<i>Nos calculs</i>	<i>Expt.</i>	<i>FP-LAPW</i>
a_0	8.1443	8.2959 ^a 8.289 ^b	8.146 ^c	8.9295	9.135 ^a 9.1391 ^d	8.958 ^c
B_0	149.43		161.27 ^c	111.33	88 ± 4 ^d	117.03 ^c
B'	4.47		5.73 ^c	5.14	4±1 ^d	5.33 ^c

^a Référence [80], ^b Référence [89], ^c Référence [92], ^d Référence [94].

Les deux graphes de la variation de l'énergie totale en fonction du volume, pour les deux matériaux sont sémi-laire à celles trouvées par Hachemaoui et al. [92] la figure (III-5).

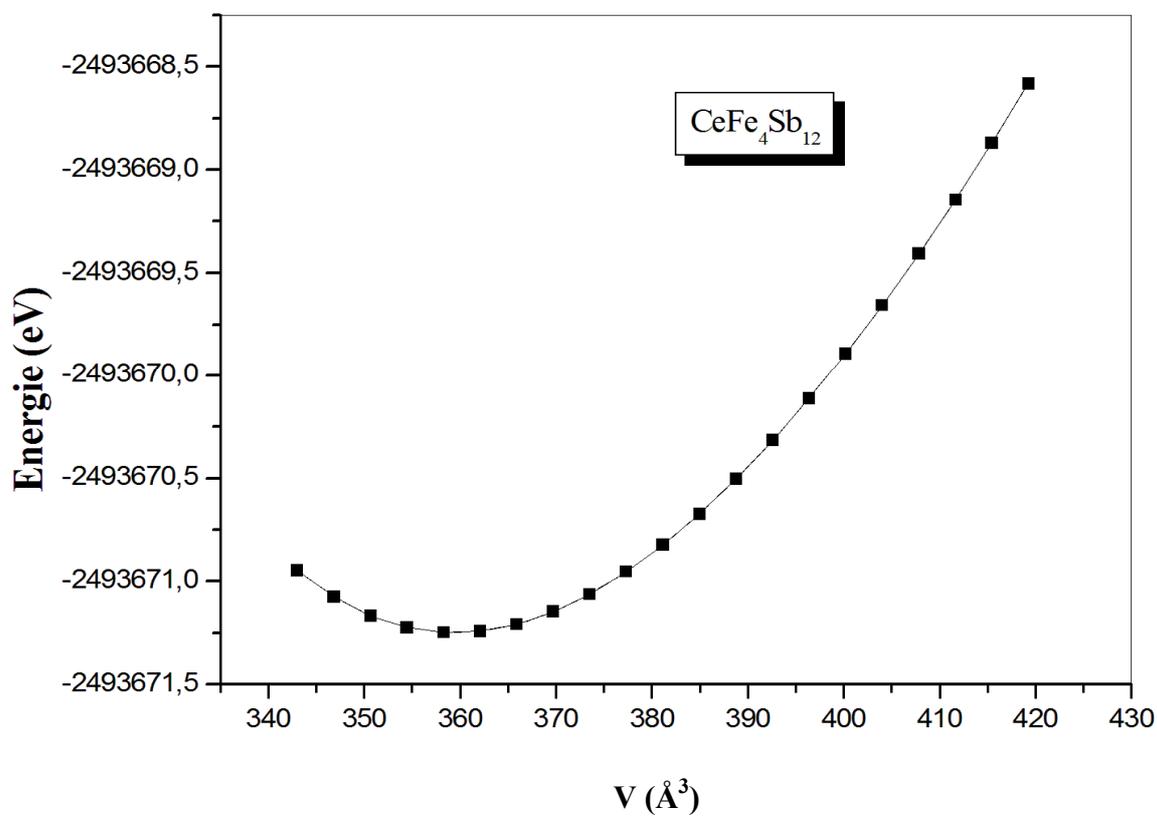
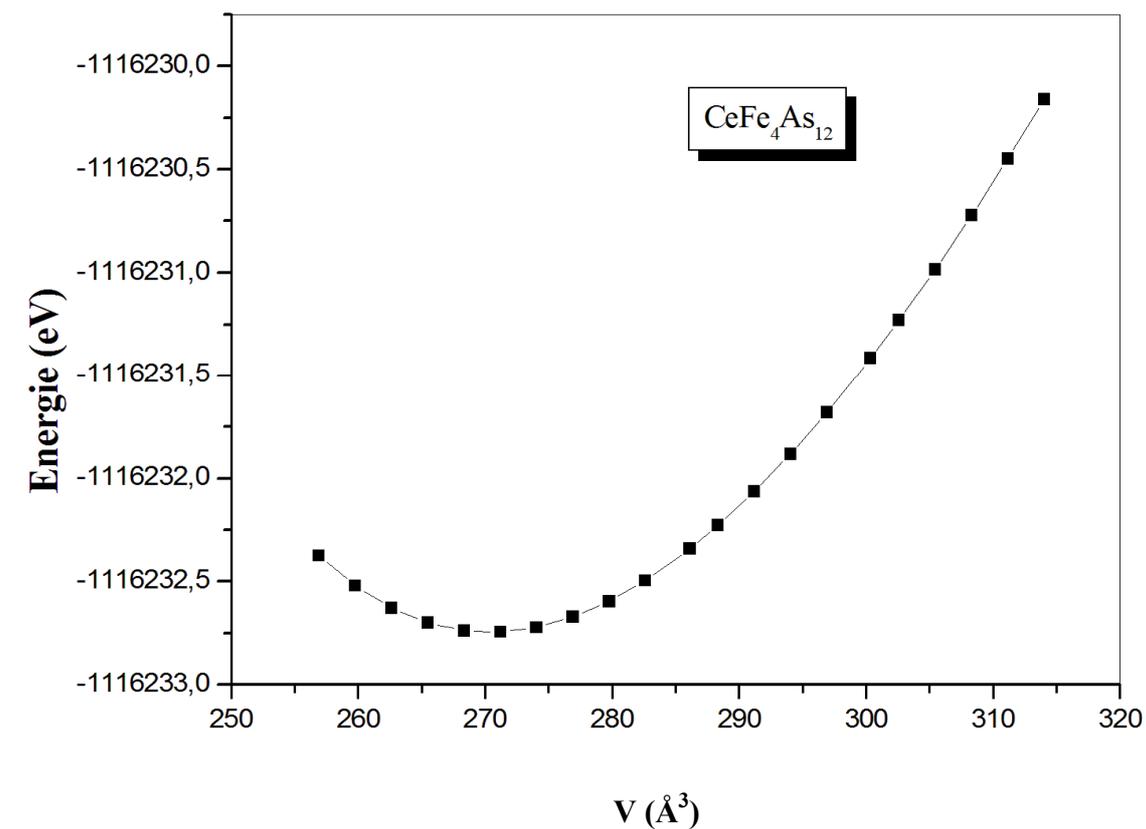


Figure III-5 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume du CeFe₄As₁₂ et CeFe₄Sb₁₂, trouvée par Hachemaoui et al. [92]

III-B-2. Les propriétés élastiques

Dans l'étude des forces mécaniques, l'élasticité des solides (c'est-à-dire la réponse du matériau aux forces appliquées) doit être prise en compte. Les forces sont décrites par des tenseurs appelés tenseurs des contraintes qui déterminent la direction des forces et le plan sur lequel elles s'appliquent. Les réponses en terme de changements relatifs en dimension ou en forme sont appelées déformations et sont également décrites par des tenseurs. Le rapport contrainte/déformation est appelé module élastique. Pour des petites contraintes, ce module est constant et le matériau se comporte de manière élastique, et revient aux conditions initiales une fois les contraintes supprimées. Pour des contraintes importantes, l'échantillon subit une transformation permanente ou plastique. Quand la force agit sur une seule dimension, la contrainte est appelée compression ; lorsque les forces agissent selon toutes les dimensions, on parle de contrainte hydrostatique (voir figure III-6). Pour les contraintes de cisaillement, les forces agissent pour déplacer des plans parallèles du solide ; au niveau microscopique, cela cause le glissement des plans d'atomes les uns par rapport aux autres. C'est la manière la plus aisée pour un solide de changer de forme, et la force nécessaire (que traduit la dureté) est fortement dépendante de la présence de défauts cristallins.

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

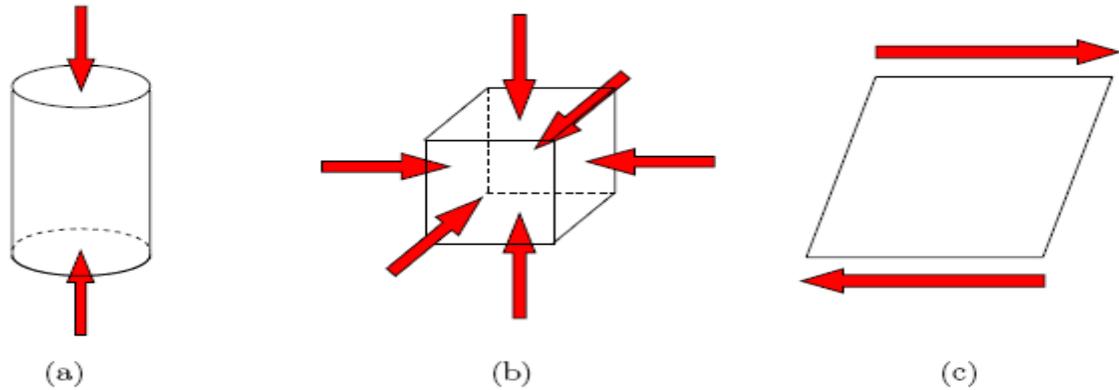


Figure III-6 : la schématisation de trois types de contraintes mécaniques. Les forces agissantes sont représentées par les flèches : (a) une contrainte monodimensionnelle (compression), (b) une contrainte selon toutes les dimensions (hydrostatique) et (c) une contrainte de cisaillement.

Les matériaux cubiques possèdent trois constantes élastiques indépendantes, C_{11} , C_{12} , et C_{44} . On a évalué ces coefficients par un calcul de l'énergie totale pour un système perturbé [95]. Ainsi, pour les calculer, nous avons utilisés la méthode de Mehl [96, 97].

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

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

où δ est la contrainte appliquée.

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

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

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

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

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

La forme finale de ce tenseur diagonale est donnée par :

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

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

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

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

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

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

A partir de la détermination des constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} , il est possible de calculer d'autres constantes mécaniques (*élastiques*) comme le module de Young (E), le module de cisaillement (G), le coefficient de Poisson (ν) et les coefficients de Lamé (μ et λ) par les relations suivantes :

$$\blacksquare \text{ Module de cisaillement } G \longrightarrow G = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (\text{III-11})$$

$$\blacksquare \text{ Module de Young } E \longrightarrow E = 9BG/(3B + G) \quad (\text{III-12})$$

$$\blacksquare \text{ Coefficient de Poisson } \nu \longrightarrow \nu = (3B - E)/6B \quad (\text{III-13})$$

Pour mesurer l'anisotropie élastique de $\text{CeFe}_4\text{As}_{12}$ et $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$, nous avons calculé le facteur d'anisotropie A par l'utilisation de l'expression suivante:

$$A = 2C_{44} / (C_{11} - C_{12}) \quad (\text{III-14})$$

III-B-2-a. Les constantes élastiques de $CeFe_4As_{12}$ et $CeFe_4Sb_{12}$

Le tableau (III-3) illustre les constantes élastiques des composés $CeFe_4As_{12}$ et $CeFe_4Sb_{12}$.

Tableau III-3 : Les constantes élastiques C_{ij} (en GPa), le module de cisaillement G (en GPa), le module de Young E (en GPa), le coefficient de Poisson ν , le facteur d'anisotropie A et le rapport B/G des composés $CeFe_4As_{12}$ et $CeFe_4Sb_{12}$.

Matériaux	C_{11}	C_{12}	C_{44}	G	E	ν	A	B/G
$CeFe_4As_{12}^*$	357.95	67.24	138.10	144.602	325.26	0.125	0.95	0.99
$CeFe_4As_{12}^{[92]}$	356.60	66.66	137.89	140.72	327.04	0.162	0.951	1.14
$CeFe_4Sb_{12}^*$	268.42	47.71	132.01	123.31	270.18	0.10	1.19	0.90
$CeFe_4Sb_{12}^{[92]}$	266.33	46.33	130.64	122.38	272.26	0.112	1.187	0.95

*Nos calculs.

D'après le tableau (III-3), On voit clairement que les constantes élastiques de $CeFe_4As_{12}$ et $CeFe_4Sb_{12}$ sont en bon accord a celles trouvées par Hachemaoui et al.[92]. Selon la proposition de Pugh [98] la valeur critique du rapport B/G qui sépare le comportement ductile et fragile des matériaux est égal à 1,75 ((Fragile $<1.75 <$ ductile)). Le rapport B/G pour les deux matériaux est inférieur à cette valeur, ce qui classifiés $CeFe_4As_{12}$ et $CeFe_4Sb_{12}$ en matériaux fragiles.

A partir du tableau (III-3) on remarque que les coefficients du Poisson ν sont autour 0.16 et les modules de cisaillement obéissent à la relation typique $G = 0.9B$, mais on sait que $G = 0.6B$ pour les matériaux ioniques [99]. Ceci indique que ces composés sont fortement covalents.

Les valeurs calculées du facteur d'anisotropie A pour le $CeFe_4As_{12}$ et $CeFe_4Sb_{12}$ sont aussi listées dans le tableau (III-3). Pour un cristal isotrope, le facteur d'anisotropie A est égal à 1, alors que n'importe quelle valeur plus petite ou plus grande que 1, ce qui indique que les composés étudiés sont des matériaux quasi isotropie. L'importance de la déviation de 1 est une mesure du degré d'anisotropie élastique possédé par le cristal. A partir de tableau (III-3), nous pouvons observer que

les valeurs du facteur d'anisotropie de ces composés n'approchent pas à l'unité, ce qui signifie que ces composés ne sont pas caractérisés par une profonde anisotropie

En outre, la condition sur les critères de stabilité mécanique de cette structure skutterudite est satisfaite d'après les relations suivantes [100, 101]: $C_{11}-C_{12} > 0$, $C_{44} > 0$, $C_{11}+2C_{12} > 0$ et $C_{12} < B < C_{11}$, ce qui reflète la stabilité mécanique de ces composés dans cette structure contre les déformations élastiques.

SECTION C

III-C.1 Les propriétés électroniques

III-C-1-a. La structure de bande

La relation de dispersion $E(k)$ présente une propriété très importante dans le cas des semi-conducteurs : grâce à cette relation, on peut déterminer la nature du gap. En utilisant la méthode FP-LAPW (calcul relativiste avec spin-orbite) nous avons calculé les structures de bande des matériaux skutterudites $CeFe_4As_{12}$ et $CeFe_4Sb_{12}$.

Nos résultats de calcul des structures de bande de $CeFe_4As_{12}$ et $CeFe_4Sb_{12}$ sont reportés dans la figure (III-7). Le profil de la structure de bande du $CeFe_4Sb_{12}$ est en bon accord à ceux obtenues par K. Nouneh et al. [90] et L. Nordstrom et Singh [91] et Hachemaoui et al. [92] et le profil des la structure de bande du $CeFe_4As_{12}$ est en bon accord à ce obtenue par Hachemaoui et al. [92]

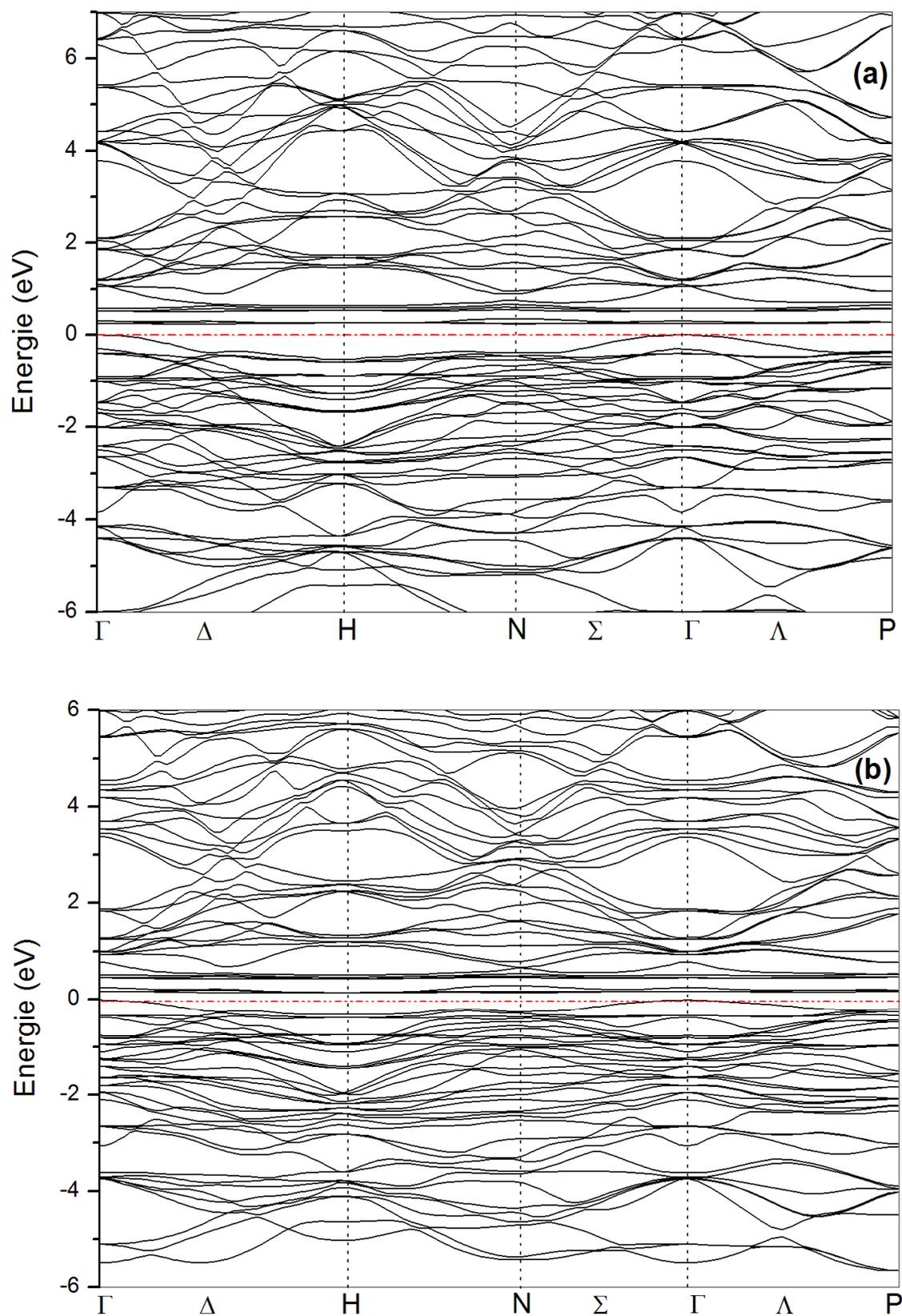


Figure III-7 : La structure de bande électronique du $\text{CeFe}_4\text{As}_{12}$ (a) et $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ (b).

A partir des structures de bande (figure (III-7)) il est clair que le maximum de la bande de valence est situé au point Γ et le minimum de la bande de conduction est situé au point N. Ce qui les définit comme des matériaux à gap indirect (Γ - N). Les valeurs de ces gaps sont 0.233 eV et 0.120 eV pour $\text{CeFe}_4\text{As}_{12}$ et $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$; respectivement, Les valeurs de l'énergie de gap sont en accord à celle trouvée par Hachemaoui et al. [92] pour les deux matériaux (0.238 eV pour $\text{CeFe}_4\text{As}_{12}$ et 0.125 eV pour $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$).

La valeur obtenue de l'énergie de gap du $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ est en bon accord à celle trouvée par Nordström et Singh [91] (0.10 eV) d'un coté et largement inférieure à celle obtenue par Nouneh et al. [90] ($E_g=0.66\text{eV}$) d'un autre coté par l'utilisation de la même méthode (FP-LAPW). La valeur de l'énergie de gap du $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ est légèrement inférieure à celle trouvée par la méthode TB-LMTO (0.2 eV) [90].

Les structures de bande électronique du $\text{CeFe}_4\text{As}_{12}$ et $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ indiquent que les deux composés sont des semi-conducteurs à gap étroit. Ce gap est formé par les états (4f) de Ce et (3d) de Fe.

III-C-1-c. La densité d'états totales et partielles

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante pour la compréhension des propriétés physiques d'un matériau. Elle permet de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau (en calculant le taux d'occupation de chaque état atomique) et, par conséquent, le transfert de charge entre les atomes.

Dans la méthode LAPW, la densité d'états totale peut être décomposée en deux DOS partielles, ce qui permet de l'exprimer de la manière suivante :

$$g(E) = g^{out}(E) + \sum_{t,l} g_l^t(E) \quad (\text{III-20})$$

où $g_l^t(E)$ est le nombre d'états disponibles par unité d'énergie, dans une cellule unité, à l'énergie E , à l'intérieur de la sphère t présentant des harmoniques sphériques de nombre quantique azimutal l . De la même façon, on définit la densité d'état $g^{out}(E)$

mais dans la région interstitielle où les ondes sont planes et ne font pas intervenir le nombre quantique azimutal.

Pour élucider plus loin la nature de la structure de bande électronique, nous avons également calculé les densités d'états totales et partielles de ces composés ($\text{CeFe}_4\text{As}_{12}$ et $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$). Ces densités d'états sont présentées sur les figures (III-8) et (III-9). Nos résultats sont en bon accord à ceux obtenus par Nordstrom et al. [91] et Hachemaoui et al. [92].

La bande de valence est divisée en deux parties :

- ✓ La première partie s'étale entre -15 et -8.5 eV pour le $\text{CeFe}_4\text{As}_{12}$ et entre -13 et -7.5 eV pour le $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ est dominée par les états 's' de l'atome As pour le premier matériau et Sb pour le deuxième matériau.
- ✓ La deuxième partie s'étale entre -6 eV et le niveau de Fermi est essentiellement dominée par les états '3d'-Fe avec les contributions des états de 'p'-As et de '5d'-Ce pour le $\text{CeFe}_4\text{As}_{12}$. De même, cette partie est principalement dominée par les états '3d'-Fe avec un mélange des états de 'p'-Sb et de '5d'-Ce pour le $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$.

La bande de conduction est subdivisée en deux régions :

- ✓ La première région qui se trouve entre le niveau de Fermi et 1.4 eV est de type 'f'-Ce pour les deux matériaux.

La dernière région (1.4 à 5 eV) contient un mélange des états 'd' de (Ce et Fe) et les états 'p' de As pour le composé $\text{CeFe}_4\text{As}_{12}$ et les états 'p' de Sb pour le deuxième matériau.

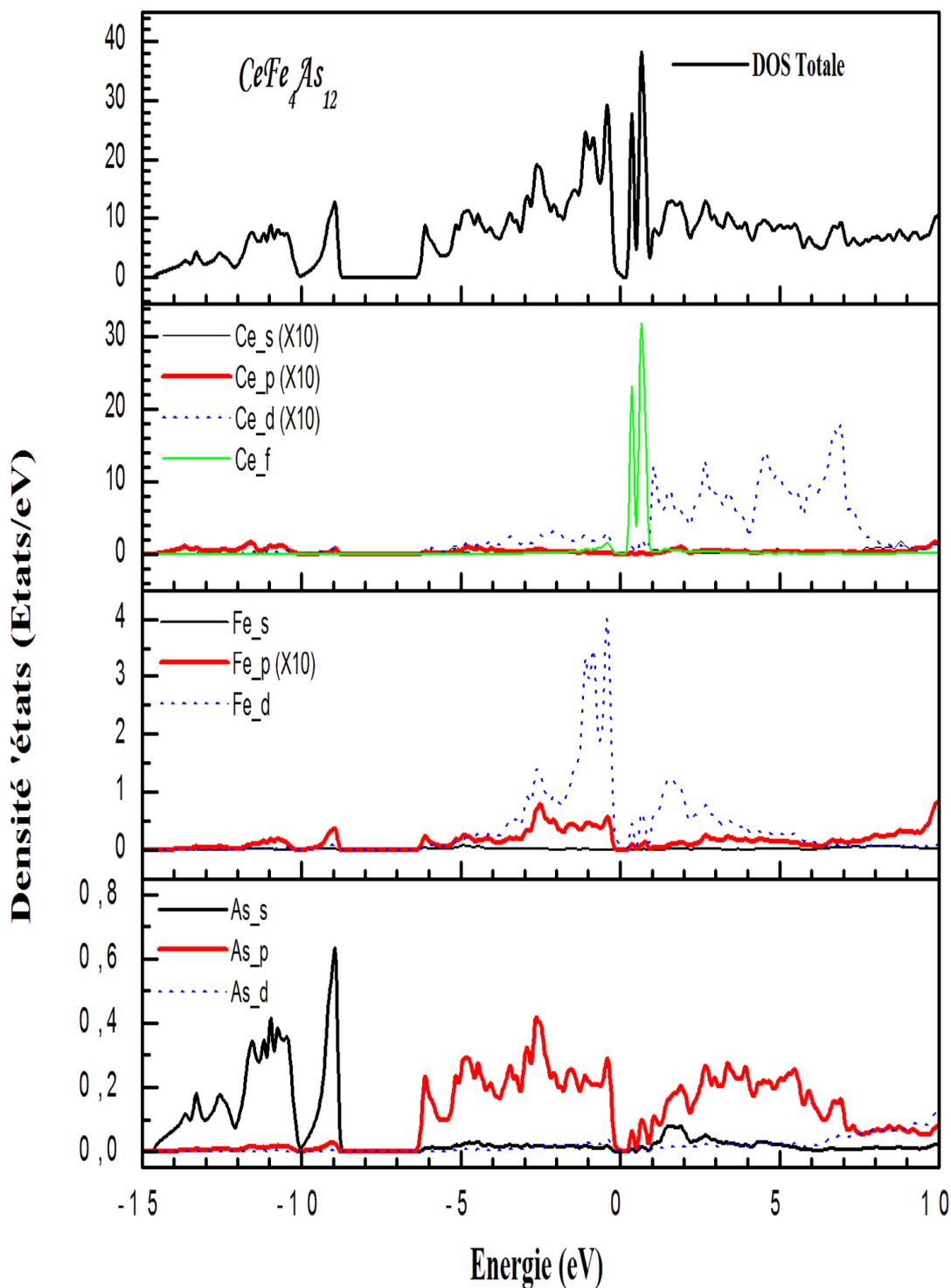


Figure III-8: La densité d'états totale et partielle du $CeFe_4As_{12}$.

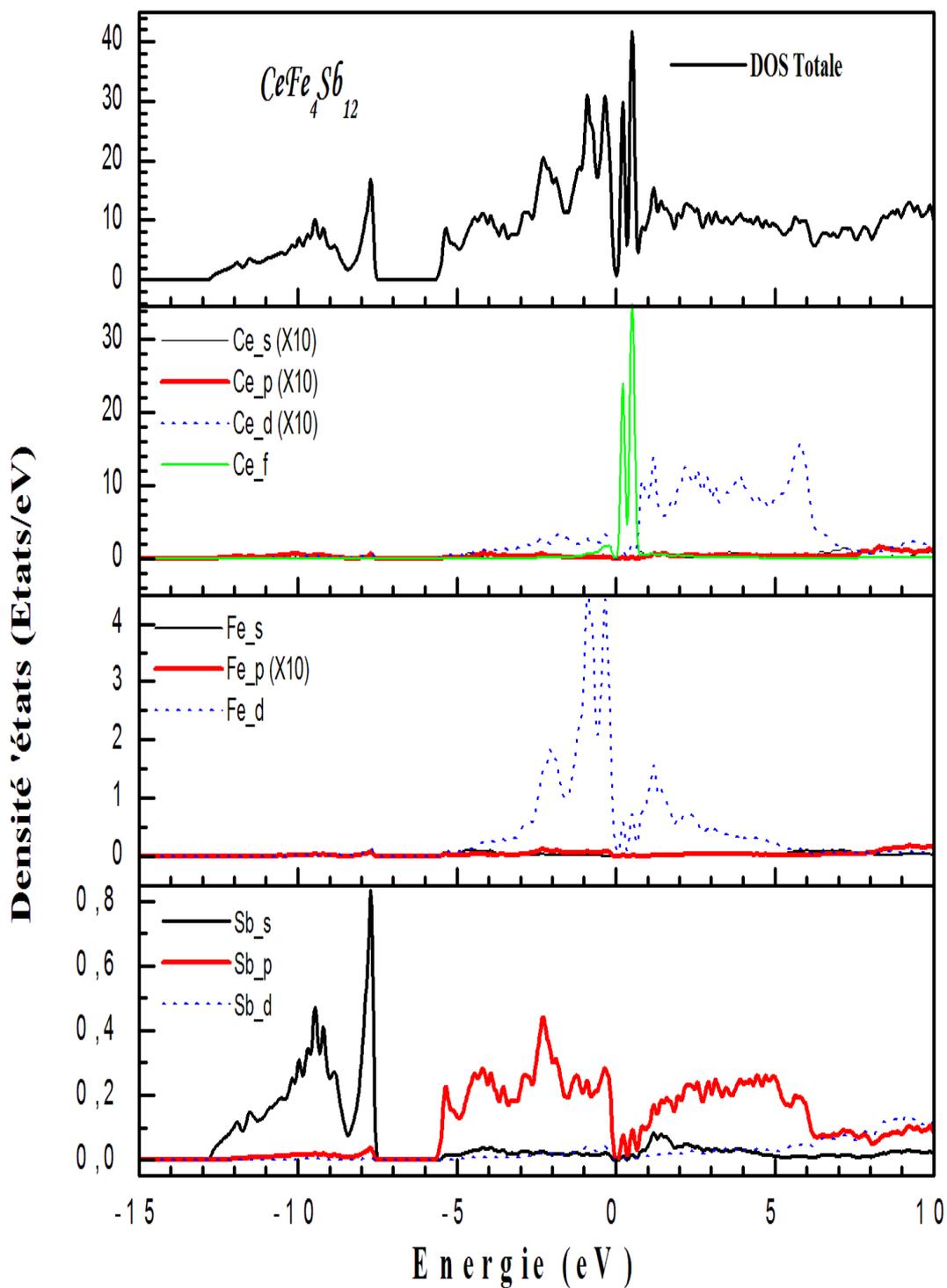


Figure III-9: La densité d'états totale et partielle du $CeFe_4Sb_{12}$.

*Conclusion
générale*

Dans ce travail nous avons utilisé la méthode des ondes planes linéairement augmentés avec un potentiel total (FP-LAPW), en traitant le potentiel d'échange et de corrélation par l'approximation de la densité locale (LDA) dans le but de calculer quelques propriétés physiques sous l'effet de pression des skutterudites remplies $\text{CeFe}_4\text{X}_{12}$, (X : As et Sb).

A partir du calcul de l'énergie totale en fonction du volume, nous constatons que : Les propriétés structurales, telles que le paramètre de réseau a_0 , le module de compression B_0 et sa dérivée B_0' sont en accord avec celles obtenues sur la base des autres méthodes théoriques pour tous les composées.

L'approximation de la densité locale LDA sous estime le paramètre de réseau pour tous les matériaux étudiés par rapport à l'expérience.

Dans ce travail nous avons aussi calculé les propriétés élastiques (les constantes élastiques C_{ij}) de nos skutterudites. A partir de ces propriétés, nous avons calculé le module de Young E , le quotient de Poisson ν et le facteur d'anisotropie A .

On remarque que les constantes élastiques du $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ sont relativement petites à celles du $\text{CeFe}_4\text{As}_{12}$. Ce phénomène peut être expliqué par l'égalité de la valeur du module de compressibilité des deux matériaux. A partir des valeurs des constantes élastiques obtenue, nos skutterudites sont stables et ils sont classifiés comme des matériaux ioniques et fragiles.

Le calcul des structures de bande du $\text{CeFe}_4\text{As}_{12}$ et $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$, ont donné un gap indirect (Γ -N) pour les deux composés. A partir de ces structures de bande, nous montrons le comportement semi-conducteur de nos skutterudites.

Notre étude et nos calculs du premier principe restent une partie des grands efforts théoriques pour explorer les différentes propriétés et qui sera certainement très utilisable pour l'interprétation des futures données expérimentales.

-
- [1] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (London) **123**, 714 (1929).
- [2] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B **864**, 136 (1964).
- [3] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A 1133 (1965).
- [4] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. **87**, 457 (1927).
- [5] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. **24**, 89 (1928).
- [6] V. Fock, Z. Phys. **61**, 126 (1930); **62**, 795 (1930).
- [7] J. P. Perdew, A. Zunger: *Self-interaction correction to density-functional approximation for many-electron systems*. Phys Rev B, **23**(10):5048, (1981).
- [8] L. H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc., **23**, 542 – 548, (1928).
- [9] E. Fermi. Z. Phys., **48**, 73 (1928).
- [10] Ceperley and B. J. Alder. Phys. Rev. Lett., **45**, 566, (1980).
- [11] L. Hedin and B. I. Lundqvist. J. phys. Rev. C **4**, 2064 (1971).
- [12] C. Pisani, R. Dovesi, C. Roetti, Hartree–Fock Ab-Initio Treatment of Crystalline System, (Springer-Verlag, 1986).
- [13] P. Bagno, O. Jepsen, O. Gunnarsson, Phys. Rev. B **40**, 1997 (1989).
- [14] P. Dufec, P. Blaha, V. Sliwko, K. Schwarz, Phys. Rev. B **49**, 10170 (1994).
- [15] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B, **33**, 8800 (1986).
- [16] J. P. Perdew, In Electronic Structure of Solids (P. Zieche, H. Eschrig, Academic Verlag, Berlin, 11 (1991)).
- [17] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B, **45**, 13244 (1992); J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).
- [18] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).
- [19] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. **82**, 2544 (1999).
- [20] I. V. Solovyev, N. Hamada, K. Terakura, Phys. Rev. B, **53**, 7158 (1996).
- [21] I. V. Solovyev, P. H. Dederichs, I. Mertig. Phys. Rev. B, **52**, 13419 (1995).
- [22] O. Gunnarsson and K. Schönhammer. *Handbook of the Physics and Chemistry of the Rare Earth*, volume **10**. Elsevier, Amsterdam, (1987).
- [23] J. Zaanen and G. A. Sawatzky. Can. J. Phys, **65**:1262, (1987).

- [24] S.L. Dudarev, G.A. Button, S. Y. Savrasov, Z. Szotek, W. M. Temmerman, and A.P. Sutton. *Phys. Stat Sol.*, **166**:429, (1998).
- [25] Z. Fang, I. V. Solovyev, H. Sawada, and K. Terakura. *Phys. Rev. B*, **59**:762, (1999).
- [26] P. Blaha, K. Schwarz, J. Luitz, Wien2k, A Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Package for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Austria, (2001).
- [27] P. Bendt et A. Zunger, *Phys. Rev. B* **26**, 3114 (1982).
- [28] J. C. Slater, *Advance in quantum Chemistry* **1**, 35 (1964).
- [29] J. C. Slater, *The Self-Consistent field for Molecules and Solids*, édité par McGraw-Hill (New York, 1974).
- [30] W. Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253 (1999).
- [31] I. Tsidilkovski, *Band Structure of Semiconductor* **19**, 35 (1982).
- [32] O. K. Anderson, *ys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).
- [33] P. Blaha, K. Schwarz, P. Herzig, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 1192 (1985).
- [34] K. Schwarz, *Solid State and Material Science* **13**, 211 (1987).
- [35] M. Methfessel, *Phys. Rev. B* **38**, 1537 (1988).
- [36] L. F. Mattheiss, D. R. Hamman, *Phys. Rev. B* **33**, 823 (1986).
- [37] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, *Numerical Recipes* (Cambridge University Press, Cambridge) (1986).
- [38] S. Geodecker, *Phys. Rev. B* **47**, 9881 (1993).
- [39] F. Roskey, P. Weinberger, F. Mark, *J. Phys. B* **9**, 2971 (1976).
- [40] T. Takeda, *J. Phys. F* **9**, 815 (1979).
- [41] J. H. Wood, A. M. Boring, *Phys. Rev. B* **18**, 2701 (1978).
- [42] A. H. Mackdonald, W. E. Pikett, D. D. Koelling, *J. Phys. C* **13**, 2675 (1980); D. D. Koelling, B. N. Harman, *J. Phys. C: Sol. State. Phys.* **10**, 3107 (1977).
- [43] Weinert, *J. Math. Phys.* **22**, 2433 (1981).
- [44] P. Blaha, K. Schwarz, *Hyperf. Interact.* **52**, 153 (1989).
- [45] P. Dufek, P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.* **3545** (1995).

- [46] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, Phys. Rev. B **42**, 2051(1990).
- [47] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, A. Mineralogist **81**, 545 (1996).
- [48] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. **74**, 1387 (1995).
- [49] X. G. Wang, W. Weiss, S. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, Phys. Rev. Lett. **81**, 1038 (1998).
- [50] B. Kohler, S. Wilke, M. Scheffler, R. Kouba, C. Ambrosch-Draxl, Compt. Phys. Commun. **94**, 31(1996).
- [51] A. Kjekshus and T. Rakke, Compounds with the skutterudite type crystal structure - III- Structural data for arsenides and antimonides, *Acta Chemica Scandinavia*. **28**, 99, (1974)
- [52] I. Z. Oftung, Die Kristallstruktur von skutterudit und speiskobalt chloanthit, *Zeitschrift fuer Kristallographie* .**66**, 517 (1928).
- [53] G. S. Nolas, D. T. Morelli, Terry M. Tritt, Annu. Rev. Mater. Sci. **29**, 89–116 (1999).
- [54] W. Jeitschko and D. J. Braun, *Acta Crystallographica*. **33**, 3401 (1977).
- [55] N. T. Stetson, S. M. Kauzlarich and H. Hope, The synthesis and structure of two filled skutterudite compounds BaFe₄Sb₁₂ and BaRu₄Sb₁₂, Journal of Solid State Chemistry. **91**, 140 (1991).
- [56] C. B. H. Evers, L. Boonk and W. Jeitschko, Alkaline earth transition metal antimonides AT₄Sb₁₂ with LaFe₄Sb₁₂ structure, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*. **620**, 1028 (1994).
- [57] D. J. Braun and W. Jeitschko, Thorium containing pnictides with the LaFe₄P₁₂ structure, *Journal of the Less-Common Metals*. **76**, 33 (1980).
- [58] A. Leithe-Jasper, W. Schnelle, H. Rosner et coll., Ferromagnetic Ordering in Alkali-Metal Iron Antimonides: NaFe₄Sb₁₂ and KFe₄Sb₁₂, *Physical Review Letters*. **91**, 37208 (2003).
- [59] G. P. Meisner, M. S. Torikachvili, K. N. Yang M. B. Maple, and R. P. Guertin *Journal of Applied Physics*. **57**, No. 8, 3073 (1985).

- [60] B. C. Sales, B. C. Chakoumakos and D. Mandrus, Thermoelectric properties of thallium filled skutterudites, *Physical Review B*. **61**, 2475 (2000).
- [61] D. T. Morelli and G. P. Meisner, Low temperature properties of the filled skutterudite $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$, *Journal of Applied Physics*. **77**, 3777 (1995).
- [62] B. C. Sales, in *Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths*, edited by K. A. Gschneider Jr., J. C. Bunzli, and U. A. Pecharsky (Elsevier Science, Amsterdam, Netherlands, 2002).
- [63] G. Mahan, B. Sales and J. Sharp, *Phys. Today* **50**, 42 (1997).
- [64] G. S. Nolas, G. A. Slack, D. T. Morelli *et coll.*, The effect of rare earth filling on the lattice thermal conductivity of skutterudites, *Journal of Applied Physics*. **79**, 4002 (1996).
- [65] G.D. Mahan, H. Ehrenreich, F. Spaepen (Eds.), *Solid State Physics*, vol. 51, Academic Press, New York, **81** (1998).
- [66] B.C. Sales, D. Madrus, B.C. Chakoumakos, V. Keppens, J.R. Thompson, *Phys. Rev. B* **56**, 15081 (1997).
- [67] G.S. Nolas, J.L. Cohn, G.A. Slack, *Phys. Rev. B* **58**, 164 (1998).
- [68] M. S. Torikachvili, C. Rossel, M. W. McElfresh, M. B. Maple, R. P. Guertin and G. P. Meisner, *J. Magn. Magn. Matter*. **365**, 54-57 (1986).
- [69] M. V. Kuric, R. P. Guertin, M. S. Torikachvili, M. B. Maple and S. Forner, *J. Appl. Phys.* **67**, 4818 (1990).
- [70] M. E. Danebrock, C. B. H. Avers et W. Jeitschko, *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 381 (1996).
- [71] E. Bauer, S. Berger, A. Galatanu, C. Paul, M. D. Mea, H. Michor, G. Hilscher, A. Grytsiv, P. Rogl, D. Kaczorowski, L. Keller, T. Herrmannsdörfer et P. Fischer, *Physica B* **840**, 312-313 (2002).
- [72] L. Keller, P. Fischer, T. Herrmannsdörfer, A. Dönni, H. Sugawara, T. D. Matsuda, et al. *J. Alloys Compd.* **323**, 516 (2001).
- [73] K. Tenya, N. Oeschler, P. Gegenwart, F. Steglich, N. A. Frederick, E.D. Bauer, et al. *Acta Phys. Polonica B* **34**, 995 (2003).
- [74] I. Shirotnani, T. Uchiumi, K. Ohno, C. Sekine, Y. Nakazawa, K. Kanoda, S. Todo and T. Yagi, *Phys. Rev. B*. **56**, 7866 (1997).

- [75] T. Uchiumi, I. Shirotni, C. Sekine, S. Todo, T. Yagi, Y. Nakazawa and K. Kanoda, *J. Phys. Chem. Solids* **60**, 689 (1999).
- [76] E. D. Bauer, N. A. Frederick, P.-C. Ho, V. S. Zapf, and M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **65**, 100506(R) (2002).
- [77] E. D. Bauer, A. Slebarski, E. J. Freeman, C. Sirvent and M. B. Maple, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 4495 (2001).
- [78] C. Sekine, T. Uchiumi, I. Shirotni, and T. Yagi, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3218 (1997).
- [79] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [80] F. Grandjean, , A. Gerard, D. J. Braun and W. Jeitschko, *J. Phys. Chem. Solids* **45**, 877 (1984).
- [81] D. J. Braun and W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **32**, 357 (1980).
- [82] M. Matsunami, H. Okamura, T. Nanba, H. Saguwara, Sato H. *J Magn Magn Mater*, **272**, 41 (2004)
- [83] R. Viennois, S. Charar, D. Ravot, A. Mauger, P. Haen, J. C. Tedenac. *J Phys Condens Mater*, **18**, 5371 (2006).
- [84] K. I. Magishi, H. Sugawara, I. Mori, T. Saito, K. Koyama, *J Phys Chem Solids*, **68**, 2076 (2007).
- [85] R. Viennois, L. Girard, L. C. Chapon, D. T. Adroja, R. I. Bewley et D. Ravot, *Phys Rev B* **76**, 174438 (2007).
- [86] E.D. Bauer, R. Chau, N. R. Dilley, M. B. Maple, D. Mandrus and B. C. Sales, *J. Phys.Cond. Mat.* **12**, 1261-1267 (2000).
- [87] I. Mori, H. Sugawara, K. Magishi, T. Saito, K. Koyama et D. Kikuchi, *J Magn Magn Mater*, **310**, 277 (2007).
- [88] R. Viennois, L. Girard, M. M. Koza, H. Mutka, D. Ravot et F. Terki, *Phys Chem Phys*, **7**, 1617 (2005).
- [89] Z. Henkie, M. B. Maple, A. Pietraszko, R. Wawryk, T. Cichorek et R. E. Baumbach, *Phys Soc Jpn Suppl A*, **77**, 128 (2008).
- [90] K. Nouneh, H. A. Reshak, S. Auluck, Kityk IV, R. Viennois et S. Benet, *J Alloy Compd*, **437**, 39 (2007).
- [91] L. Nordström and D. J. Singh, *Phys. Rev. B.* **53**, 1103 (1996).

-
- [92] M. Hachemaoui, R. Khenata A. Bouhemadou, Ali H. Reshak, D. Rached et F. Semari
Current Opinion in Solid State and Materials Science **13** 105–111(2009).
- [93] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **30**, 244 (1944).
- [94] I. Shirovani, T. Noro, J. Hayashi, C. Sekine, R. Giri et T. Kikegawa, J Phys Condens
Matter; **16**, 1 (2004).
- [95] C. Kittel, Introduction to solid state Physics, 6th Ed. (Wiley, New York, 1986).
- [96] M. J. Mehl, J. E. Osburn, D. A. Papaconstantopoulos and B. M. Klein, Phys. Rev. B **41**,
10311 (1990).
- [97] M. J. Mehl, B. M. Klein and D. A. Papaconstantopoulos, in: J. H. West- Brook, R. L.
Fleisher (Eds), Principles Intermetallic Compounds, Wiley, New York, Chapter. **1**, 9
(1995).
- [98] S. F. Pugh, Philos. Mag. **45**, 823(1954).
- [99] J. Haines, J. M. Leger, G. Bocquillon, Annu. Rev. Matter. Res. **31**, 1 (2001)
- [100] D. C. Wallace, Thermodynamics of Crystals, Willy New York. Chapter 1 (1972).
- [101] O. Beckstein, J. E. Klepeis, G. L. W. Hart, O. Pankratov, Phys. Rev. B **63**, 134112
(2001) .

Abstract

The structural, electronic and elastic properties of the filled skutterudites $CeFe_4X_{12}$, with (X: pnictogen atom stands for As and Sb) are studied using the full-relativistic version of the full-potential augmented plane wave plus local orbitals method (FP-LAPW+lo). The exchange–correlation potential is treated by the local density approximation (LDA). Structural parameters, including lattice constant, internal free parameters, bulk modulus and its pressure derivative were calculated. The equilibrium lattice constants and the internal parameters are in agreement with the available experimental results.

We have determined the full set of first-order elastic constants, Young's modulus and Poisson's ratio of these compounds. Band structures, density of states and energy band gap are calculated. It is found that both $CeFe_4As_{12}$ and $CeFe_4Sb_{12}$ are indirect band gap semiconductors. The valence band maximum (VBM) is located at Γ point, where as the conduction band minimum (CBM) is located at N point.

Keywords: Skutterudites, FP-APW+lo, elastic properties.

Résumé

Les propriétés structurales, électroniques et élastiques des skutterudites remplis cas de $CeFe_4X_{12}$ avec (X: l'atome de pnictogène As et Sb) ont été calculés par la méthode linéaire des ondes planes augmentées plus des orbitales locales (FP-LAPW+lo) qui se base sur DFT. Le potentiel d'échange et de corrélation (XC) a été traité par l'approximation de la densité locale (LDA). Les propriétés structurales telles que le paramètre de réseau, les paramètres internes, le module de compressibilité et leur premier dérivé sont calculés. Les valeurs du paramètre de réseau d'équilibre et les paramètres internes sont en bon accord avec les résultats expérimentaux disponibles.

Nous avons calculé les constantes élastiques le module de Young et le facteur de Poisson pour ces matériaux. Ainsi, nous avons calculé les structures de bande et les densités d'états pour le $CeFe_4As_{12}$ et le $CeFe_4Sb_{12}$, ses deux composés ce sont des semi-conducteurs à gap indirect. Le maximum de la bande de valence (VBM) est localisé au point Γ et le minimum de la bande de conduction (CBM) est localisé au point N.

Mot clés : Skutterudites, FP-APW+lo, propriétés élastiques.

ملخص

الخصائص البنوية، الإلكترونية و الميكانيكية للمواد التي تدعى $CeFe_4 X_{12}$ skutterudites remplis (X : As, Sb) تم حسابها بواسطة طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا بالإضافة إلى المدارات المحلية (FP-LAPW+lo). كمن التبادل و الترابط (XC) عولج بتقريب الكثافة المحلية (LDA). الخصائص البنوية مثل ثابت الشبكة، الثوابت الداخلية، معامل الانضغاط و مشتقته الأولى قد تم حسابها. قيم ثابت الشبكة عند التوازن و الثوابت الداخلية المتحصل عليها متوافقة مع النتائج العملية المتوفرة.

قمنا كذلك بحساب ثوابت المرونة، معامل Young و عامل Poisson لهذه المواد. أيضا قمنا بدراسة العصابة الطاقوية فقط بالنسبة ل $CeFe_4Sb_{12}$ و $CeFe_4As_{12}$ ، هذه المواد هي عبارة عن شبه نواقل. الحد الأعلى للعصابة (VBM) متمركز في النقطة Γ و الحد الأدنى (CBM) متمركز في النقطة N.

الكلمات المفتاحية : Skutterudites, FP-APW+lo, ثابت المرونة.