

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 : Rayonnement

Par

**Mme. ZEGGAI Fatiha**

Sur le thème

**Etude des propriétés structurales, élastiques, électroniques  
et optiques de  $\text{CoSb}_3$  et  $\text{IrSb}_3$**

Soutenu le 09/07/2019 devant le jury composé de :

M. Habib BOUTALEB	MCB	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Président
M <sup>elle</sup> . Fatiha SAADAOUI	MAB	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Encadreur
M. Norredine MARBOUH	Doctorant	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Co-encadreur
M. Mostefa ZEMOULI	MCA	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examinateur
M. Mohammed ELKEURTI	Professeur	Université Dr. Tahar Moulay de Saida	Examinateur

**Année Universitaire 2018 - 2019**

## **Abstract**

We performed the first principle calculation which is based on density functional theory (DFT) with the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method implemented in the wien2k code for the study of properties; Structural, elastic, electronic, and optical for both  $\text{CoSb}_3$  and  $\text{IrSb}_3$  materials. On the other hand, to determine the functional exchange and correlation we used the generalized gradient approximation GGA-PBE, GGA-PBEsol and the approximation of the local density LDA to obtain properties results: The structural (parameter  $a$ , bulk modulus and its derivative) and elastic (elastic constants, compressibility modulus, shear modulus, anisotropy factor, poisson ratio, Pugh ratio, compressibility, and Cauchy pressure). results obtained from the network parameters with GGA-PBEsol are in good agreement with the experimental data. From these results, we have chosen this approximation (GGA-PBEsol) with TB-mBJ for the calculation of the electronic, and optical properties (the structure band and density of states) which show that the two materials  $\text{CoSb}_3$  and  $\text{IrSb}_3$  are semiconductors with a narrow direct gap.

Keywords: DFT, FP-LAPW, Bulk, GGA-PBE, GGA-PBEsol, LDA, TB-mBJ,  $\text{CoSb}_3$ ,  $\text{IrSb}_3$

## **Résumé**

Nous avons effectué le calcul de premier principe qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) implémentée dans le code wien2k pour l'étude des propriétés structurales, électroniques élastiques et optiques pour les deux matériaux  $\text{CoSb}_3$  et  $\text{IrSb}_3$ . D'autre part, pour déterminer la fonctionnelle d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE, GGA-PBEsol et l'approximation de la densité local LDA pour obtenir les résultats des propriétés structurales (paramètre de réseau, module de compressibilité et sa dérivée) et élastique (les constantes élastiques, module de compressibilité, le module de cisaillement, le facteur d'anisotropie, le rapport de poisson, le rapport du Pugh, la compressibilité et la pression de Cauchy. Les résultats obtenus des paramètres de réseaux avec GGA-PBEsol sont en bon accord avec les données expérimentales. A partir de ces résultats, nous avons choisi cette approximation (GGA-PBEsol) avec TB-mBJ Pour le calcul des propriétés optiques et électronique (la structure de bande et la densité d'états) qui montrent que les deux matériaux  $\text{CoSb}_3$  et  $\text{IrSb}_3$  sont des semi-conducteurs à faible gap direct.

Mots clés : DFT, FP-LAPW, Bulk, GGA-PBE, GGA-PBEsol, LDA, TB-mBJ,  $\text{CoSb}_3$ ,  $\text{IrSb}_3$

## ملخص

في عملنا هذا فمنا بدراسة المبدأ الأول الذي يرتكز DFT مع الموجة المستوية الخطية باستعمال الكمون الكلي المبني على برنامج wien2k لدراسة الخصائص الهيكلية والبنوية للشبكة باستعمال نظرية التقريبات الثلاث:

GGA-PBE, GGA- PBEsol, LDA

للحصول على النتائج الهيكلية ثابت الشبكة ومعامل الانضغاط ومشتقاته أما الخصائص البنوية :

(الثوابت البنوية معامل الانضغاط و الانضغاطية... rapport du Pugh et poisson et la pression de Cauchy.)

بالنسبة للمواد  $CoSb_3$  et  $IrSb_3$  النتائج المحصل عليها بالنسبة ثابت الشبكة بواسطة GGA-PBEsol

هي جد قريبة من النتائج التجريبية. انطلاقا من هذه النتائج تم اختيار نظرية التقريبية

(GGA-PBEsol) avec TB-mBJ

لحساب (عصابات الطاقة وكثافة الحالات) و الخصائص الضوئية وقد أثبتت النتائج أن هذه المواد هي شبه ناقل ذات منطقة محرمة ضيقة.

الكلمات المفتاحية

- كثافة الحالات - الموجة المستوية الخطية الاتظاظ -

GGA-PBE, GGA-PBEsol, LDA, TB-mBJ,  $CoSb_3$ ,  $IrSb_3$

## **REMERCIEMENT**

En premier lieu, Je remercie ALLAH (الله) le tout-puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon Directeur de mémoire, Melle. SAADAOUI FATIHA qui m'a dirigée tout au long de ce travail et le Co- encadreur M. Norredine MERBOUH.

Je souhaite remercier l'ensemble des membres du jury M. Habib BOUTALEB d'avoir accepté de présider le jury de soutenance ainsi que M. Mostefa ZEMOULI et M. Mohammed ELKEURTI pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'avoir accepté d'examiner ce travail,

Un grand merci à tous mes amis qui m'ont aidé dans la réalisation de ce travail.

Enfin, j'adresse également mes remerciements à tous les membres du département de physique.

## **Dédicace**

Je dédie cet humble travail à:

Mes tres chères personnes

À Maman et papa.

À mes frères et sœurs.

À mon mari et mon fils

A toute la famille Zeggai et Mekki

Pour tous ceux qui m'ont aidée de près ou de loin.

# Table des matières

---

Abstract .....	i
Résumé.....	ii
Remerciements.....	iii
Dédicace.....	iv
CHAPITRE I Introduction.....	1
Bibliographie.....	6
CHAPITRE II- Outils théoriques et Méthodes.....	8
II.1. Equation de Schrödinger.....	9
II.2. Approximation de Born-Oppenheim .....	10
II.3 Approximation Hartree et Hartree-Fock.....	10
II.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	12
II.4.1 Fondements de la DFT .....	12
II.4.2 Les théorèmes de Hohenberg-Kohn.....	14
II.4.3 L'approximation de la densité local (LDA) .....	17
II.4.4 L'approximation du gradient généralisé (GGA) .....	17
II.5 La méthode des ondes planes augmentées (APW).....	18
II.6 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW).....	20
II.6.1 Principe de la méthode LAPW.....	20
II.6.2 Les rôles des énergies de linéarisation $E_l$ .....	21
II.6.3 Amélioration de la méthode (FP-LAPW) .....	22
Bibliographie .....	23
CHAPITRE III- Résultats et discussions.....	25
III.1 Méthode de calcul.....	26
III.2 Propriétés structurales.....	29
III.3 Propriétés élastiques.....	32
III.4 Propriété électroniques.....	35
III.4.1 la structure de bande .....	35
III.4.2 les densités d'états.....	37
III.5 Propriétés optiques.....	40
III.5.1 la fonction diélectrique réelle et imaginaire.....	40
III.5.2 L'indice de la réfraction.....	42
III.5.3 la réflectivité optique.....	42
III.5.4 L'absorption.....	43

## Table des matières

---

Bibliographique.....	45
Conclusion.....	48

## Table des figures

---

Figure (II.1)	Schéma de la résolution auto-cohérente des équations de Kohn et Sham.....	14
Figure (II.2)	Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région Interstitielle.....	19
Figure (III.1)	structures cristallines $\text{CoSb}_3$ et $\text{IrSb}_3$ .....	28
Figure (III.2)	Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les états ferromagnétique et paramagnétique.....	30
Figure (III.3)	Variation de l'énergie totale en fonction du volume.....	31
Figure (III.4)	Structure de bandes des composés $\text{CoSb}_3$ et $\text{IrSb}_3$ .....	37
Figure (III.5)	Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) de $\text{CoSb}_3$ et $\text{IrSb}_3$ .....	38
Figure (III.6)	Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) de $\text{CoSb}_3$ et $\text{IrSb}_3$ entre 0.4eV et 0.4eV.....	39
Figure (III.7)	Partie réelle de la fonction diélectrique de $\text{CoSb}_3$ et $\text{IrSb}_3$ .....	41
Figure (III.8)	Partie imaginaire de la fonction diélectrique de $\text{CoSb}_3$ et $\text{IrSb}_3$ .....	41
Figure (III.9)	Indice de la réfraction de $\text{CoSb}_3$ et $\text{IrSb}_3$ .....	42
Figure (III.10)	Réflectivité optique de $\text{CoSb}_3$ et $\text{IrSb}_3$ .....	43
Figure (III.11)	L'absorption pour $\text{CoSb}_3$ et $\text{IrSb}_3$ .....	44



## Liste des tableaux

---

tableaux (III.1)	Positions atomiques, nombre d'électrons et configuration électroniques de Co, Sb et Ir.....	27
Tableau (III.2)	le paramètre du réseau ( $a$ , en $\text{Å}$ ), module de compressibilité ( $B$ , en GPa) et la dérive $B'$ de $\text{CoSb}_3\text{IrSb}_3$ .....	32
Tableau (III.3)	Constantes élastiques ( $C_{11}$ , $C_{12}$ et $C_{44}$ , en GPa), module de compressibilité ( $B$ , en GPa), module de cisaillement ( $G$ , en GPa), compressibilité ( $\beta$ , en $\text{GPa}^{-1}$ ), pression de Cauchy ( $CP$ , en GPa) et facteur d'anisotropie de Zener ( $A$ ).....	34
Tableau (III.4)	vitesse longitudinale ( $v_l$ , en $\text{m.s}^{-1}$ ), vitesse transversale ( $v_t$ , en $\text{m.s}^{-1}$ ), vitesse moyenne ( $v_m$ , en $\text{m.s}^{-1}$ ) et température de Debye .....	35
Tableau III.5)	Valeurs du gap calculées avec les approximation GGA-PBEsol et GGA-PBEsol TB-mBJ et les valeurs du gap expérimental et théorique disponible dans la littérature.....	36

La nature des bandes occupées les plus hautes, responsable sur les propriétés électroniques d'un matériau, dépend fortement sur la structure cristalline du composé. Une connaissance détaillée de la structure du cristal est donc indispensable avant d'analyser les détails de la structure de bandes électronique. Dans le cas de la structure skutterudite de groupe d'espace  $Im-3$ , classée 204 dans le tableau cristallographie, [1] la cellule conventionnel cubique centrée contient huit formule unités  $MX_3$ .

Les atomes de métal sont situés sur des sites 8c, tandis que les atomes non métalliques occupent les sites 24g. Les dernières positions dépendent de deux paramètres  $y$  et  $z$  qui, avec le paramètre de réseau «  $a$  », définissent complètement le crystal.[2-5]

Une manière simple de décrire la structure skutterudite est de la déduire comme une distorsion de la structure  $ReO_3$  qui est plus symétrique, [6,7] formée par un simple réseau cubique d'atomes métalliques octaédriques entourés de six atomes oxygène. Cette structure peut aussi être considérée comme un arrangement d'octaèdres Fig. 1 ~ a! #.

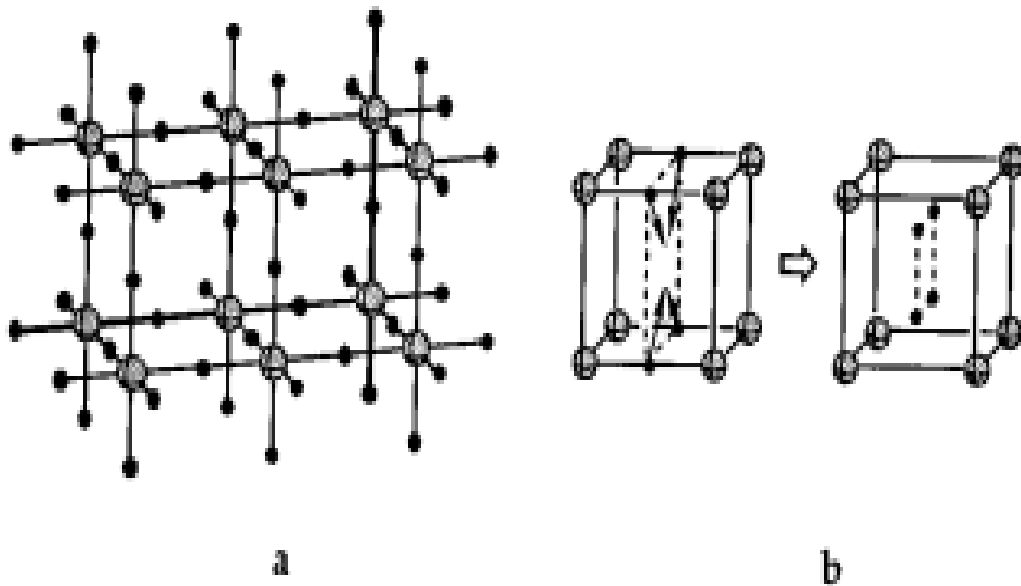


FIGURE (I.1). Structure cristalline de  $ReO_3$  ~ a et la distorsion qui mène à la structure skutterudite : Les boules noires et grises représentent les atomes O et Re respectivement

Les anneaux X4 caractéristiques dans les skutterudites peuvent être obtenus en déplaçant quatre des atomes non métalliques situés sur les bords parallèles d'un cube métallique à son centre, comme indiqué sur la Fig.1 ~ b !. Puisque chaque cube a 12 atomes non métalliques sur ses bords, le déplacement doit être effectué simultanément sur huit cubes voisins. La nouvelle cellule unitaire est ainsi huit fois plus grande que la cellule unitaire  $\text{ReO}_3$  d'origine. Puisqu'il n'y a pas assez d'atomes non métalliques pour former des anneaux X4 au centre de chaque cube, la distorsion laisse un métal sur quatre les cubes sont vides, comme indiqué sur la Fig. 2 ~ a . Dans la skutterudite résultante structure, chaque atome de métal est dans un environnement octaédrique.

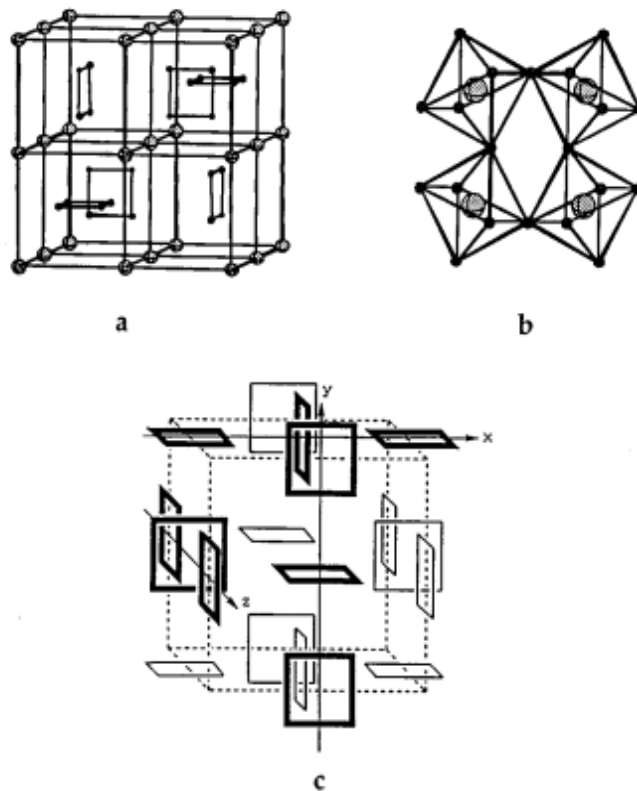


FIGURE (I.2). Structure skutterudite: Cellule unitaire ~ a , coordination des atomes de métal et réseau d'octaèdres à partage de vertex ~ b , et arrangement des anneaux X4 en chaînes ~ c .

Les boules noires et grises représentent respectivement des atomes de nonmétalliques et de métalliques. In ~ c , trois chaînes orthogonales ont été mises en évidence par souci de clarté.

Environnement Fig. 2 ~ b : chaque octaèdre MX<sub>6</sub> partage des sommets avec six octaèdres voisins comme en ReO<sub>3</sub>. Les différences entre les deux structures sont que, dans le cas de skutterudite, les octaèdres MX<sub>6</sub> sont déformés ~ D<sub>3d</sub> local symétrie avec leurs orientations relatives dans le tableau tridimensionnel incliné. Le X<sub>4</sub> dans la structure skutterudite est disposée dans des tableaux linéaires orthogonaux qui sont parallèles à chaque direction cristallographique Fig. 2 ~ c.

Les matériaux à structure cristalline skutterudite [8] possèdent des propriétés de transport intéressantes et possèdent un bon potentiel pour atteindre des valeurs de ZT substantiellement plus grandes que celui des matériaux thermoélectriques. Des études menées au JPL sur CoAs<sub>3</sub>, RhAs<sub>3</sub>, CoSb<sub>3</sub>, RhSb<sub>3</sub> et IrSb<sub>3</sub> ont montré que les échantillons de conductivité type de type p sont caractérisés par des porteurs de charges avec des masses effectives faibles, de très grandes mobilités, faibles résistivités électriques et coefficients de Seebeck modérés. Les mobilités des porteurs de type n des échantillons sont à peu près d'un ordre de grandeur plus faibles, mais de résistivités électriques faibles et de coefficients de Seebeck relativement grande peuvent encore être obtenus avec un niveau de dopage élevé. La conductivités thermique du réseau à température ambiante de ces skutterudites binaires sont de 7 à 10 fois plus grandes que celle de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Cela se traduit par de faibles valeurs de ZT à 300K, alors que des échantillons de CoSb<sub>3</sub> de type n très fortement dopés peuvent atteindre un ZT égale à 1 à 600 ° C. Plusieurs groupes de recherche, principalement aux États-Unis, travaillent maintenant sur la compréhension et l'optimisation des propriétés de transport des skutterudites. La plupart des efforts sont se concentrent sur la réduction de la conductivité thermique du réseau par remplissage des cages octaèdres vides dans la structure skutterudite avec des atomes de terres rares.

La famille des skutterudites a attiré énormément l'attention en tant que matériaux parfaits dans les dispositifs thermoélectriques à énergie renouvelable. Les skutterudites binaires présentent des propriétés de transport remarquables, notamment un degré élevé de mobilité des porteurs [9]. Les propriétés de transport inhabituelles de ces composés sont une conséquence du degré élevé des liaisons covalentes en raison de la faible différence d'électronégativité de leurs éléments constitutifs et de la faiblesse des gaps d'énergie interdite [9.10]

Les skutterudites en vrac avec cette unique propriété physique sont considérées comme des matériaux idéaux pour les applications thermoélectriques; [11] bien que des valeurs plus

élevées du facteur de mérite (ZT) ont été observées dans les super-réseaux par rapport aux matériaux en vrac, mais les super-réseaux ne sont pas utiles dans la production d'énergie à grande échelle en raison de leur coût élevé et de leur transfert de chaleur; par conséquent, les skutterudites en vrac avec des valeurs ZT améliorées sont considérés comme des matériaux idéaux dans les applications thermoélectriques à haute température [11-15].

Tels qu'ils ont été synthétisés, les échantillons IrSb<sub>3</sub> non optimisés rapportés par Slack et Tsoukala[16] (ST) ont des coefficients de Seebeck raisonnablement importants d'environ  $S = 72 \mu\text{V} / \text{K}$ , combinés à une très grande mobilité des trous et une faible conductivité thermique. ST ont spéculé sur la base de:

Le modèle de conductivité thermique minimale[17], ces matériaux sont étudiés par [18] qui ont étudié : Les propriétés électroniques des skutterudites complexes binaires MX<sub>3</sub> (M = Co, Rh, Ir; X = P, As, Sb) sont explorées à l'aide de diverses approches théoriques basées sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), notamment la fonction de Green (GW) ainsi que les méthodes régulières et non régulières de Becke Jhonson (TB-mBJ) modifiées par Tran Blaha.

D'autre part par [19] qui ont étudié : Point de Dirac dégénéré avec des bandes massives à un point critique topologique quantique, structure électronique et liaison dans les phosphures de type skutterudite par la référence [20], d'autre auteurs [21] ont étudié structure électronique et propriétés optiques des antimoniures binaires skutterudites. Mais dynamique du réseau et conductivité thermique des skutterudites CoSb<sub>3</sub> et IrSb<sub>3</sub> à partir des principes premiers: Pourquoi IrSb<sub>3</sub> est un conducteur thermique meilleur que CoSb<sub>3</sub> [22], et Skutterudite: mise à jour par J.-P. Fleurial et coll [23].

Dans ce travail nous avons effectué le calcul de premier principe qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) implémentée dans le code wien2k pour l'étude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques pour les deux matériaux CoSb<sub>3</sub> et IrSb<sub>3</sub>. D'autre part, pour déterminer la fonctionnelle d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE, GGA-PBEsol et l'approximation de la densité local LDA.

Ce travail consiste trois chapitres : Le premier chapitre est due a l'introduction générale,

il contient l'intérêt de ces matériaux, le domaine d'application la structure cristalline et les recherches bibliographiques. Le deuxième chapitre traite les outils théoriques et la méthode utilisée. Le dernier chapitre, nous présentons nos résultats avec une discussions, puis on termine par une conclusion générale.

**Bibliographie**

- [1] I. Z. Oftung, *Kristallografiya* A 66, 517 ~1928!.
- [2] S. Rundqvist and N.-O. Ersson, *Ark. Kemi* 30, 103 ~1968!.
- [3] A. Kjekshus and T. Rakke, *Acta Chem. Scand.* A 28, 99 ~1974!.
- [4] N. Mandel and J. Donohue, *Acta Crystallogr. Sec. B* 27, 2288~1971
- [5] R. T. M. Dobbe, W. J. Lustenhouwer, M. A. Zakrzewski, K.Goubitz, J. Fraanje, and H. Schenk, *Can. Mineral.* 32, 179~1994.
- [6] K. Meisel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 207, 121 ~1932!.
- [7] T.-S. Chang and P. Trucano, *J. Appl. Crystallogr.* 11, 286 ~1978.
- [8] J.-P. Fleurial, T. Caillat and A. Borshchevsky Proceedings of the XVI International Conference on "Thermoelectrics, Dresden, Germany, August 26-29, 1997
- [9] G.J. Snyder and E.S.Toberer, *Nat. Mater.* 7 (2008) 105-114.
- [10] B.C. Sales, D. Mandrus and R.K. Williams, *Science* 272 (1996) 1325-1328.
- [11] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M.S. Dresselhaus, G. Chen and Z. Ren, *Science* 320 (2008) 634-638.
- [12] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts and B. O'Quinn, *Nature* 413 (2001) 597-602.
- [13] T.C. Harman, P.J. Taylor, M.P. Walsh and B.E. LaForge, *Science* 297 (2002) 2229-2232.
- [14] K.F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J.S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E.K. Polychroniadis and M.G. Kanatzidis, *Science* 303 (2004) 818-821.
- [15] J.-P. Fleurial, T. Caillat and A. Borshchevsky, in Proceedings of the 13th International Conference on Thermoelectrics, Kansas City, MO, 30 August to 1 September 1994 (AIP,

New York) (1995) 40-44.

[16]G. A. Slack and V. G. Tsoukala, J. Appl. Phys. 76, 1665 (1994).

[17]G. A. Slack, in Solid State Physics, edited by H. Ehrenreich, F.Seitz, and D. Turnbull (Academic, New York, 1979), VoL 34,p. 1~

[18] Banaras Khan, H.A. Rahnamaye Aliabad, Saifullah, S. Jalali-Asadabadi, Imad Khan, Iftikhar Ahmad, Journal of Alloys and Compounds (2015), doi 10.1016/j.jallcom.2015.06.018.]

[19] J. J. C. Smith, S. Banerjee, V. Pardo, and W. E. PickettPhys. Rev. Lett. 106, 056401 (2011) doi:10.1103/PhysRevLett.106.056401]

[20] Miquel Llunell, Pere Alemany, Santiago Alvarez, and Vladlen P. Zhukov PHYSICAL REVIEW B VOLUME 53, NUMBER 16 (1996)

[21] Kenji Koga, Koji Akai, Kazunori Oshiro, and Mitsuru Matsuura PHYSICAL REVIEW B 71, 155119 s2005d

[22] [Wu Li, and Natalio Mingo PHYSICAL REVIEW B 90, 094302 (2014)]

[23] [J.-P. Fleurial, T. Caillat and A. Borshchevsky Proceedings of the XVI International Conference on Thermoelectrics, Dresden, Germany, August 26-29, 1997



# Outils théoriques et Méthodes

## II.1 Equation de Schrödinger :

Les solides sont constitués par une association de particules élémentaires.

Le problème théorique fondamental de la physique des solides est de comprendre l'organisation intime de ces particules à l'origine de leurs propriétés. Toute l'information que l'on peut obtenir sur un système composé de  $N$  ions et  $n$  électrons, est contenue dans la fonction d'onde  $\Psi$  du système; elle est une fonction de coordonnées des noyaux et des électrons, obtenue par la mécanique quantique dont la base est la résolution de l'équation de **Schrödinger** indépendant du temps qui s'écrit sous la forme [1]:

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

Ou :

$E$  est l'énergie totale du système.

$H$  est l'opérateur hamiltonienne.

$\Psi$  sa fonction d'onde.

Cette équation de base permet de trouver les énergies et les fonctions d'onde associées et les états d'équilibre du système, Il est nécessaire de procéder à un certain nombre de simplification, L'Hamiltonien total de cristal s'écrit :

$$H_{\text{total}} = T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en} \quad (\text{II.2})$$

$$T_e = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 : \text{Energie cinétique des électrons.}$$

$$T_n = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_i^2 : \text{Energie cinétique des noyaux.}$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|R_i - R_j|} : \text{Energie potentielle d'interaction entre les noyaux.}$$

$$V_{e-n} = \sum_{1,i} \frac{Z_i e^2}{|r_i - R_i|} : \text{Energie potentielle d'attraction noyaux-électrons.}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - R_j|} : \text{Energie potentielle de répulsion entre les électrons.}$$

On peut donc écrire l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$\psi = \left[ -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_i^2 - \sum_{1,i} \frac{Z_i e^2}{|r_i - R_1|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|R_i - R_j|} \right] \quad (\text{II.3})$$

La solution de l'équation (I.3) conduit à la résolution d'un problème de N corps qui n'est accessible qu'au prix de certaines approximations. Ces dernières doivent une certaine réalité physique.

## II.2 Approximation de Born-Oppenheimer :

Suivant **Born** et **Oppenheimer** [2], on commence par négliger le mouvement des noyaux par rapport à celui des électrons. Cette approximation est justifiée par le fait que la masse des noyaux est plus de trois ordres de grandeur supérieure à celle des électrons. Alors les électrons se déplacent donc plus rapidement que les noyaux atomiques. On néglige ainsi l'énergie cinétique  $T_n$  des noyaux et l'énergie potentielle noyaux-noyaux  $V_{n-n}$  devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. L'hamiltonien total (II.2) peut alors être remplacé par l'hamiltonien électronique suivant [2] :

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

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

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

Avec  $\Psi_e$  et  $E_e$  l'état propre et l'énergie propre du système de  $N_e$  électrons.

$E_{total}$  = Energie totale du système est alors donnée par :

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

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

## II.3 Approximation Hartree et Hartree-Fock

En 1928. Hartree fut le premier à proposer une méthode [3], dans laquelle, la fonction d'onde à  $N_e$  électrons est représentée comme le produit de fonctions d'onde à une particule.

$$\Psi_{\text{approche}} = \Psi_1(r_1) \cdot \Psi_2(r_2) \cdot \dots \cdot \Psi_N(r_N) \quad (\text{II-7})$$

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

La répulsion coulombienne totale  $V_{ee}$  du système électronique est surestimée.

Le principe d'exclusion de *Pauli* n'est pas pris en compte.

Cette seconde conséquence étant plus grave que la première, l'approximation de « *Hartree-Fock* » [4] a été introduite pour prendre en compte le spin des électrons pour la résolution de l'équation de **Schrödinger**.

L'énergie moyenne électronique est obtenue par minimalisation de l'opérateur hamiltonien par la méthode variation elle :

$$\langle H \rangle = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (\text{II.8})$$

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

$$\left[ -\nabla^2 + W(r) + U_i(r) \right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (\text{II.9})$$

Le premier terme potentiel  $W(\mathbf{r})$  d'équation (I-9) est issu directement du hamiltonien  $H$ . Il représente l'interaction coulombienne de l'électron avec tous les noyaux du cristal, et il possède la périodicité du réseau de Bravais.

Le second terme potentiel  $U_i(r)$  de l'équation (I-9) appelé potentiel moyen auto-cohérent représente la répulsion coulombienne exercée sur l'électron  $i$  par tous les autres électrons  $i \neq j$ , chacun étant dans son état  $\Psi_j$ :

$$U_i(r) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(r')}{|r - r'|} d^3 r' \quad (\text{II.10})$$

Ou :

$$\rho_i(r') = \sum_j |\psi_j(r')|^2 \quad (\text{II.11})$$

Pour chaque densité électronique au point  $\mathbf{r}'$ , il existe  $N$  équations de la forme (II.9), toutes différentes et couplées entre elles par les différents potentiels  $\mathbf{U}(\mathbf{r})$ .

Le calcul est donc sans solution en pratique si l'on ne procède pas à des approximations supplémentaires. Par conséquent, il faut l'équation par approximations successives, jusqu'à ce qu'il y ait auto-cohérence des solutions trouvées.

## II.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

### II.4.1 Fondements de la DFT

La DFT est une méthode de champ moyen. Elle se propose donc de remplacer le système de  $N$  électrons en interaction, par un système fictif, composé de  $N$  électrons indépendants, interagissant avec un potentiel extérieur. Pour cela, le Hamiltonien écrit sous la forme suivante :

$$H = T^i + V^H + V_{ext} + (T + T^i + V + V^H) \quad (\text{II.10})$$

Où  $T^i$  est l'énergie cinétique des électrons indépendants [5],  $T$  l'énergie cinétique totale,  $V^H$  le potentiel de Hartree  $V^H(r) = R^{1/2}(r_0)^{1/2} / jr_0j$ ,  $V^H(r) = \int \rho(r)\rho(r')/|r - r'|$ .  $V$  le potentiel total, et  $V_{ext}$  le potentiel dû aux noyaux. A présent, notons que l'on peut écrire certains termes du Hamiltonien (II.10) en fonction de la densité :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(r) \nabla^2 \phi_i(r) dr + \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} dr' + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr + (T + T^i + V + V^H) \quad (\text{II.11})$$

Où nous avons noté  $\phi_i$  les orbitales mono-électroniques. La fonction d'onde électronique totale est alors décrite par un déterminant de Slater de ces orbitales mono-électroniques :

$\Phi = \det[\phi_i]$  Dans l'expression (II.11) le potentiel d'Hartree et le potentiel externe sont des fonctions de la densité électronique seule, ce qui permet de simplifier grandement le calcul.

En effet, la densité électronique n'est une fonction que des trois coordonnées spatiales, alors que le potentiel réel est une fonction des  $3N$  coordonnées des  $N$  électrons.

S'il était possible d'écrire le terme  $(T - T^i + V - V^H + V^{di\ sp})$  comme une fonctionnelle de la densité, alors la complexité du problème serait drastiquement réduite.

C'est là tout l'apport de Hohenberg et Kohn, qui ont montré d'une part que la donnée de la densité suffisait à définir de manière univoque un système, et d'autre part qu'il était possible

d'écrire  $H = \int V_{ext}(r)\rho(r)dr$  comme une fonctionnelle universelle de la densité, indépendante du système [6]. Si cette fonctionnelle était connue, il serait possible de résoudre de manière exacte l'équation (II.11) pour n'importe quel système. Kohn et Sham ont ensuite proposé un moyen de résoudre pratiquement l'équation de Schrödinger en se basant sur ces principes. Ils mettent le terme  $T-T^i + V - V^H$  sous la forme d'une fonctionnelle de la densité, qu'ils appellent « fonctionnelle d'échange et corrélation »,  $E_{XC}[\rho]$ , dont l'expression exacte est inconnue, et écrivent l'Hamiltonien total comme :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(r) \nabla^2 \phi_i(r) dr + \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \int V_{ext}(r)\rho(r) dr + E_{xc}[\rho] \quad (II.12)$$

Où les orbitales mono-électroniques  $\phi_i$ , appelées « orbitales de Kohn et Sham », définissent la densité de la manière suivante :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (II.13)$$

Ceci permet de résoudre l'équation de Schrödinger associée à l'Hamiltonien (II.12) de manière auto-cohérente : en partant d'une densité électronique initiale, on en déduit une nouvelle valeur du potentiel, qui à son tour impose une nouvelle définition de la densité... L'algorithme s'arrête une fois la variation d'énergie inférieure à un seuil fixé par l'utilisateur. Ce processus est schématisé dans la figure (II.1).

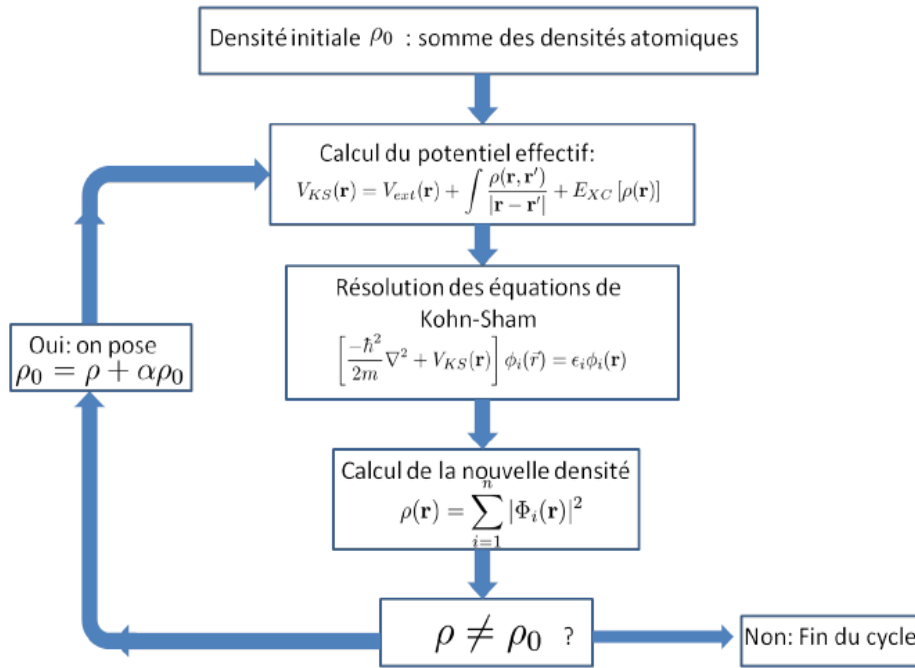


FIGURE II.1 – Schéma de la résolution auto-cohérente des équations de Kohn et Sham

#### II.4.2. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

##### a) Le premier théorème

Pour un système de particules en interaction dans un potentiel extérieur  $V_{ext}$  Hohenberg et Kohn ont montré que ce dernier est une fonctionnelle unique de la densité électronique  $(r)$ [4].

##### b) Le deuxième théorème (principe variationnel)

Il existe une fonctionnelle universelle  $E[\rho(r)]$  exprimant l'énergie totale en fonction de la densité électronique  $\rho(r)$ , valide pour tout potentiel externe  $V_{ext}(r)$ .

L'énergie de l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle et la densité  $\rho_0(r)$  correspondante est la densité exacte de l'état fondamental.

De ce fait l'énergie totale du système qui est une fonctionnelle de la densité électronique prend la forme suivante [7] :

$$E[\rho] = T[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3rd^3r' + E_{xc}[\rho] \quad (II.14)$$

Les théorèmes de Hohenberg-Kohn n'ont pas une grande valeur pratique. Ils déclarent fondamentalement qu'une fonctionnelle exacte de la densité existe cependant ils ne disent rien au sujet de la façon de l'obtenir. Dans cette expression les formules de l'énergie cinétique et

d'échange - corrélation restent toujours inconnues. Puisque la contribution du premier terme à l'énergie totale est importante il ne peut pas être exprimé par une expression approximative contrairement au terme  $E_{xc}$ .

### Approche de Kohn-Sham

On vient de voir que l'expression de la fonctionnelle de l'énergie cinétique dans (II.14) est inconnue. Pour pallier à ce problème Kohn et Sham ont proposé, en 1965, de remplacer le système réel de particules en interaction par un système fictif sans interaction et qui possède une densité électronique identique que le système réel. Dans ce cas l'opérateur de l'énergie cinétique sera connu. La fonctionnelle exacte d'énergie prend la forme suivante [8]:

$$E[\rho] = T_0[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] + V_{xc}[\rho] \quad (\text{II.15})$$

Où l'énergie potentielle de répulsion entre les électrons est,

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II.16})$$

Et l'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons est,

$$V_{ext}[\rho] = \sum_{i=1}^{N_n} \int \frac{Z_i \rho(r)}{|r-R'_i|} \quad (\text{II.17})$$

L'énergie cinétique de l'état fondamentale  $T_0[\rho]$  de notre système fictif est :

$$T_0 = \sum_{i=1}^{N_e} \int \phi_i^{KS}(r) \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i^{KS}(r) dr \quad (\text{II.18})$$

Où  $\phi_i^{KS}$  sont les orbitales de Kohn et Sham. La densité électronique de système est :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_e} \int |\phi_i^{KS}|^2 \quad (\text{II.19})$$



L'énergie cinétique du système réel prend la majeure partie de l'énergie cinétique exacte. La différence entre les énergies cinétiques du système réel et du système fictif de l'état fondamental  $\Delta T = T_{r\acute{e}el} - T_0$  est petit devant  $T_{r\acute{e}el}$ .

Le dernier terme de l'équation (II.15) s'appelle la fonctionnelle de l'échange-corrélation.

Il est constitué de deux termes l'énergie d'échange et l'énergie de corrélation et il contient :

- la différence,  $\Delta T$ , entre l'énergie cinétique du système,  $T_{r\acute{e}el}$ , et l'énergie cinétique calculée à partir du système fictif. Les orbitales de Kohn-Sham qui minimisent l'énergie totale doivent satisfaire à l'équation mono-électronique :

$$H^{KS} \phi_i^{KS} = E_i \phi_i^{KS}(r) \quad (\text{II.20})$$

$$(T + V_{ee} E_{xc} + V_{ext}) \phi_i^{KS}(r) = E_i \phi_i^{KS}(r) \quad (\text{II.21})$$

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^{Nn} \int \frac{Z_i \rho(r)}{|r-R'|} dr + \int \frac{\rho(r')}{|r-R'|} dr' + V_{xc}(r) \right) \phi_i^{KS} = E_i \phi_i^{KS}(r) \quad (\text{II.22})$$

$V_{xc}$  est le potentiel d'échange corrélation qui est la dérivée de la fonctionnelle d'énergie d'échange et de corrélation :

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (\text{II.23})$$

Les fonctionnelles  $E_{xc}$  sont souvent exprimés en termes de densité d'énergie  $\varepsilon_{xc}$  qui dépend de la densité d'électrons :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (\text{II.24})$$

Si nous connaissions la fonctionnel exacte  $E_{xc}$  l'approche Kohn-Sham doit être une théorie exacte.

Sachant que :

$$E_{xc}[\rho(r)] = E_x[\rho(r)] + E_c[\rho(r)] \quad (\text{II.25})$$

#### II.4.3 L'approximation de la densité local (LDA) :

L'approximation de la densité local (**LDA**) [9] consiste à traiter un système inhomogène, comme localement homogène (gaz uniforme d'électrons en interaction ou  $\rho$  est constante) ; par suite l'énergie d'échange et de corrélation dépend uniquement de la densité électronique en point  $\mathbf{r}$ , négligeant toute influence de l'inhomogénéité du système (on considère que la densité varie très lentement).

Elle s'exprime en fonction de l'énergie d'échange et de corrélation par particule  $\epsilon_{xc}$  :

$$E_{xc}^{LDA} \left[ \int \rho(r) \epsilon_{xc} \right] = \int \rho(r) \epsilon_{xc} [\bar{\rho}(r) dr] \quad (\text{II.26})$$

La LDA suppose que la fonctionnelle de  $\epsilon_{xc}$  est purement local. Cette énergie est divisée en :

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (\text{II.27})$$

Où  $\epsilon_x$  est l'énergie d'échange et  $\epsilon_c$  est l'énergie de corrélation.

#### II.4.4 : l'approximation du gradient généralisé (GGA) :

L'approche LDA se fondait sur le modèle du gaz d'électrons et supposait donc une densité électronique uniforme. Cependant les systèmes atomiques ou moléculaires sont le plus souvent très différents d'un gaz d'électrons homogène et, de manière plus générale, on peut considérer que tous les systèmes réels sont inhomogènes c'est-à-dire que la densité électronique possède une variation spatiale. Les méthodes dites GGA (*Generalized gradient approximation*), parfois aussi appelées méthodes non locales, ont été développées de manière à prendre en compte cette variation de la densité en exprimant les énergies d'échanges et de corrélation en fonction de la densité mais également de son gradient (c'est-à-dire sa dérivée première). De manière générale, l'énergie d'échange-corrélation est définie dans l'approximation GGA comme :

$$E_{xc}^{GGA} [n_\alpha, n_\beta] = \int n(\vec{r}) \epsilon_{xc} [n_\alpha, n_\beta, \nabla n_\alpha, \nabla n_\beta] d^3 r. \quad (\text{II.28})$$

Globalement, les fonctionnelles GGA sont construites selon deux types de procédures différents. L'un est de nature empirique et consiste en une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de molécules. On peut citer comme exemple de fonctionnelle construite selon ce processus les fonctionnelles d'échange notée B (Becke88) [10], PW (Perdew-Wang) [11] ou bien encore mPW (*modified* Perdew-Wang) . [12] La deuxième procédure consiste à construire les fonctionnelles sur la base des principes de la mécanique quantique (et est en ce sens plus rationnelle). Les fonctionnelles d'échange B88 (Becke88) [13], P (Perdew86) [14] ou PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [15] sont construites de cette manière

### II.5 La méthode des ondes planes augmentées (APW):

En 1937, Slater [16] proposa comme base, les fonctions d'ondes planes augmentées (APW: Augmented Plane Wave) pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT. Pour faciliter la résolution de l'équation de Schrödinger nous considérons un cristal représenté par un réseau de sphères sans recouvrement centrées sur les différents sites atomiques. Dans cette sphère le potentiel cristallin est remplacé sa moyenne sphérique périodique  $V(r)$  (approximation muffin-tin). Dans la zone interstitielle entre les sphères, le potentiel est supposé constant, égale à sa valeur moyenne (zéro muffin-tin):

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V(r) & r \leq r_0 \\ 0 & r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II.29})$$

Avec  $r = |\vec{r}|$

En conséquence, les fonctions d'onde du cristal sont développées dans des bases différentes selon la région considérée : solutions radiales multipliées par des harmoniques sphériques dans les sphères MT et ondes planes dans la région interstitielle (figure (II.2)).

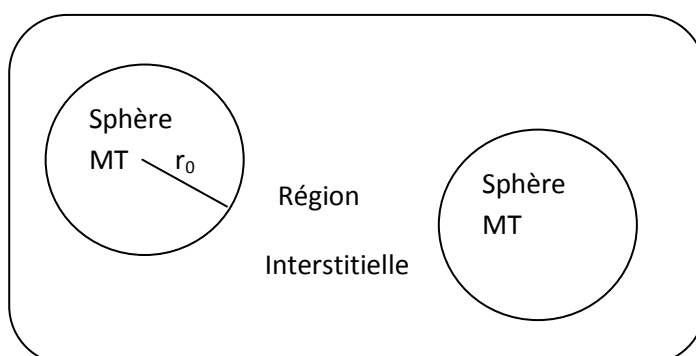


Figure (II.2) : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

Donc la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_0(I) \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_0(MT) \end{cases} \quad (II.30)$$

Où  $r_0$  Représente le rayon de la sphère muffin-tin.

$\Omega$  : est le volume de la cellule élémentaire.

$G$  : est le vecteur du réseau réciproque.

$A_l$  et  $B_l$  les coefficients du développement en harmonique sphériques  $Y_{lm}$ .

Notons que l'origine des coordonnées sphériques est prise aux centres des sphères atomiques.

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

$$\left\{ -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (II.31)$$

Où  $E_l$ : paramètre d'énergie.

$V(r)$ : Le composant sphérique du potentiel dans la sphère.

Les fonctions radiales sont définies par l'équation précédente, sont orthogonales à tout état propre du coeur, mais cette orthogonalité disparaît sur la limite de la sphère [16]. Comme le montre l'équation suivante:

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (II.32)$$

$U_1$  et  $U_2$ : sont les solutions radiales pour ces énergies  $E_1$  et  $E_2$  respectivement.

Dans cette méthode, Slater a fait un choix particulier pour les fonctions d'ondes, il montre que les ondes planes sont les solutions de l'équation de Schrödinger dans un potentiel constant.

Tandis que, les fonctions radiales sont la solution dans le cas du potentiel sphérique. Donc, il prouve que  $E_l$  est égale à la valeur propre  $E$

Cette approximation est très bonne pour les matériaux à structure cubique à faces centrées, et

de moins en moins satisfaisante avec la diminution de symétrie du matériau.

Pour assurer la continuité de la fonction  $\phi(r)$  à la surface de la sphère MT, les

$A_{lm}$  coefficients doivent être développés en fonction des coefficients  $C_G$  des ondes planes

Existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [17], nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(r_l)} \sum_G C_G J_l(|K+G|r_0) Y_{lm}^*(K+G) \quad (\text{II.33})$$

$J_l$ : La fonction de Bessel.

Où l'origine est prise au centre de la sphère et  $r_0$  est son rayon, Ainsi les  $A_{lm}$  sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et le paramètre d'énergie  $E_l$  sont des coefficients variationales dans la méthode (APW).

Les fonctions d'ondes se comportent comme des ondes planes dans la région interstitielle, et elles augmentent dans la région de coeur et se comportent comme des fonctions radiales. Pour L'énergie  $E_l$ . Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec  $E_l$  es égale à la bande d'énergie indiquée par  $G$ . ceci signifiait que les bandes d'énergie ne peuvent pas obtenues par une simple diagonalisation, et ceci implique de traiter le déterminant Séculaire comme une fonction de l'énergie.

La fonction qui apparaît dans l'équation (II.32) est dépendante de, et peut devenir nulle à la Surface de la sphère MT, cela conduit à la séparation entre les fonctions radiales et les ondes Planes. Pour résoudre ce problème, plusieurs modifications ont été apportés sur la méthode

APW. Parmi ces dernières, on cite le travail d'Anderson [18], ainsi que celui de Koelling [19].

La modification consiste à représenter la fonction d'onde  $\phi(r)$  à l'intérieur de la sphère par une Combinaison linéaire des fonctions radiales  $U_l(r)$  et de leurs dérivées  $\dot{U}_l(r)$  par rapport à l'énergie.

## II.6 La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW):

### II.6.1. Principe de la méthode LAPW:

Les fonctions de base à l'intérieur de la sphère sont des combinaisons linéaires des Fonctions radiales  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  et leurs dérivés  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  par rapport à l'énergie. Les Fonctions sont définies comme dans la méthode (APW) et la fonction doit satisfaire la

Condition suivante :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.34})$$

La fonction d'onde s'écrit comme suite :

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega} \sum_{\sigma} C_{\sigma} e^{i(G+K) \cdot r_0} & r_0 \in r_0(I) \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r \in r_0(MT) \end{cases} \quad (\text{II.35})$$

Où:

$A_{lm}$ : sont des coefficients correspondant à la fonction  $U_l$ .

$B_{lm}$ : sont des coefficients correspondant à la fonction  $\dot{U}_l$ .

Les fonctions (FP-LAPW) sont des ondes planes uniquement dans les zones interstitielles comme dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de  $E_l$  [18] comme suit :

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (\text{II.36})$$

où :  $0((E - E_l)^2)$  représente l'erreur quadratique énergétique.

Avec cette procédure la précision est moins bonne que celle de la méthode APW. Les erreurs introduites dans le calcul de la fonction d'onde et de l'énergie, sont de l'ordre  $(E - E_l)^2$ ,  $(E - E_l)^4$  respectivement. Les fonctions LAPW forment une bonne base qui permet, avec un seul  $E_l$ , d'obtenir toutes les bandes de valence dans une grande région d'énergie. Lorsque cela n'est pas possible, on peut généralement diviser en deux parties la fenêtre énergétique, ce qui est une grande simplification par rapport à la méthode APW. En général, si  $U_l$  est égale à zéro à la surface de la sphère, sa dérivée  $\dot{U}_l$  sera différente de zéro. Par conséquent, le problème de la continuité à la surface de la sphère MT ne se posera pas dans la méthode LAPW.

### II.6.2 Les rôles des énergies de linéarisation $E_l$ :

Les rôles des énergies de linéarisation : Les fonctions  $U_l$  et  $\dot{U}_l$  sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même  $l$ , et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que la non orthogonalité de quelques états de cœur dans la

méthode FP-LAPW exige un choix délicat de  $R$ . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier  $R$ . La solution idéale dans de tels cas est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes, et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, doit être choisi le plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même  $l$ .

### **II.6.3 Amélioration de la méthode (FP-LAPW)**

Le but de la méthode FP-LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation. Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir les énergies au voisinage du centre des bandes. Cependant, ce n'est pas toujours possible et il existe de nombreux matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de  $R$  n'est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie: par exemple, les matériaux avec des orbitales 4f [20,21] et les éléments des métaux de transition [22,23]. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est un état intermédiaire entre l'état de valence et l'état de cœur. Il existe deux moyens pour traiter cette situation :-L'usage des fenêtres d'énergie multiple- L'utilisation d'un développement en orbitales locales

## Bibliographie

- [1] E. Schrödinger, Ann.phys, **79**, 489, (1926); E. Schrödinger, Ann. Phys. **79**, 361, (1926).
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Physic. , **84**, 457, (1927).
- [3] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc. **24**, 89, (1928).
- [4] V. Fock. Z. Phys. **61**, 126(1930).
- [5] WEIZSÄCKER, C. V. Zur theorie der kernmassen. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei 96, 7 (1935), 431–458. 15
- [6] HOHENBERG, P., AND KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. Physical review 136, 3B (1964), B864. 12, 15
- [7] P. Hohenberg et W. Kohn, Phys. Rev.136 (1964) 864.
- [8] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. .140 (1965) 1133.
- [9] J. C. Slater, « *Simplification of the Hartree-Fock Method* », *Phys. Rev.*, vol. 81, n° 3, **1951**, p. 385-390 ([DOI 10.1103/PhysRev.81.385](https://doi.org/10.1103/PhysRev.81.385))
- [10] (en) A. D. Becke, « *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior* », *Phys. Rev. A*, vol. 38, n° 6, **1988**, p. 3098 ([DOI 10.1103/PhysRevA.38.3098](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098))
- [11] J.P. Perdew, K. Burke et Y. Wang, « *Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system* », *Phys. Rev. B*, vol. 54, n° 23, **1996**, p. 16533-16539 ([DOI 10.1103/PhysRevB.54.16533](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.16533))
- [12] C. Adamo et V. Barone, « *Exchange functionals with improved long-range behavior and adiabatic connection methods without adjustable parameters: The mPW and mPW1PW models* », *J. Chem. Phys.*, vol. 108, **1998**, p. 664 ([DOI 10.1063/1.475428](https://doi.org/10.1063/1.475428))
- [13] A.D. Becke, « *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior* », *Phys. Rev. A*, vol. 38, **1988**, p. 3098-3100 ([DOI 10.1103/PhysRevA.38.3098](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098))
- [14] J.P. Perdew et Y. Wang, « *Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation* », *Phys. Rev. B*, vol. 33, n° 12, **1986**, p. 8800-8802 ([DOI 10.1103/PhysRevB.33.8800](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.8800))



- [15] J.P. Perdew, K. Burke, et M Ernzerhof, « *Generalized Gradient Approximation Made Simple* », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, n° 18, **1996**, p. 3865-3868 (DOI 10.1103/PhysRevLett.77.3865)
- [16] J.C. Slater, *Phys. Rev.*, 51, 846 (1937).
- [17] M. B. Kanoun. thèse de doctorat. First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN: Mn systems, univesité de Tlemcen. (2004).
- [18] D.D. Koelling and G.O. Arbman, *J. Phys. F* 5, 2041 (1975).
- [19] M.Z. Huang, W. Y. Ching, *J. Phys. Chem Solids*. 46. 977 (1985).
- [20] W. Kohn, *Phys. Rev.* 74, 1763 (1948).
- [21] D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 44, 7451 (1991).
- [22] S. Goedecker and K. Maschke, *Phys. Rev. B* 42, 8858 (1990).
- [23] D. J. Singh and H. Krakauer, *Phys. Rev. B* 43, 1441(1991).

## Résultats et discussions

# Résultats et discussions

## Résumé

Nous avons effectué le calcul de premier principe qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) implémentée dans le code wien2k pour l'étude des propriétés structurales, électroniques élastiques et optiques pour les deux matériaux  $\text{CoSb}_3$  et  $\text{IrSb}_3$ . D'autre part, pour déterminer la fonctionnelle d'échange et de corrélation nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE, GGA-PBEsol et l'approximation de la densité local LDA pour obtenir les résultats des propriétés structurales (paramètre de réseau, module de compressibilité et sa dérivée) et élastique (les constantes élastiques, module de compressibilité, le module de cisaillement, le facteur d'anisotropie, le rapport de poisson, le rapport du Pugh, la compressibilité et la pression de Cauchy. Les résultats obtenus des paramètres de réseaux avec GGA-PBEsol sont en bon accord avec les données expérimentales. A partir de ces résultats, nous avons choisi cette approximation (GGA-PBEsol) avec TB-mBJ Pour le calcul des propriétés optiques et électronique (la structure de bande et la densité d'états) qui montrent que les deux matériaux  $\text{CoSb}_3$  et  $\text{IrSb}_3$  sont des semi-conducteurs à faible gap direct.

### III.I Méthode de calcul

Dans cette étude nous avons choisi les deux matériaux  $\text{CoSb}_3$  et  $\text{IrSb}_3$  pour étudier les propriétés structurales, élastiques, électroniques et optiques. Nous avons utilisé les trois approximations l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE [1], GGA-PBEsol [2] et l'approximation de la densité local LDA [3] avec le code wien2k [4] pour obtenir le paramètre de réseau, le module de compressibilité et sa dérivée par rapport à la pression. L'équation de Birch-Murnaghan est utilisée dans l'ajustement de la courbe d'optimisation de l'énergie en fonction du volume de la maille élémentaire du cristal [5].

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\} \quad (\text{III.1})$$

$E$  : l'énergie,  $E_0$  : l'énergie minimale de la courbe,  $V_0$  : volume minimale de la courbe

$B$  ; Le module de compressibilité

$B'_0$  : La dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression

## Résultats et discussions

$$B'_0 = \left( \frac{\partial B}{\partial P} \right)_{P=0} \quad (\text{III.2})$$

Concernant les propriétés électroniques et optique, nous avons utilisé l'approximation du gradient généralisé GGA-PBEsol pour traiter la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation avec une grille de points k de  $14 \times 14 \times 14$  dans la première zone de Brillouin correspondant à 3000 points k. Tandis qu'une grille de points k de  $12 \times 12 \times 12$  correspond à 2000 points pour déterminer les propriétés structurales et élastiques. D'une manière simple, nous avons choisi  $R_{\text{mt}} \times K_{\text{max}} = 7$  où  $R_{\text{mt}}$  est le plus petit rayon de la sphère muffin-tin et  $K_{\text{max}}$  est le vecteur d'onde le plus grand. Les rayons muffin-tin utilisés pour les trois atomes Co, Sb, et Ir sont 2.25, 2.27, et 2.39.....respectivement. L'énergie de coupure qui sépare les électrons de cœur des électrons de valence est -6.0 Ry avec un critère de convergence pour l'énergie égale à  $10^{-5}$ Ry.

Les éléments utilisés dans le fichier « struct » de départ du code Wien2k sont les paramètres de réseau expérimentaux, le group spécial et les positions atomiques.

Les matériaux Skutterudites ont une formule générale de  $\text{MX}_3$ , les atomes M sont des métaux de transition de la colonne 9 (Co, Rh ou Ir), X sont les éléments P, As ou Sb et sont appelés « pnictogène » cristallisant dans la structure cubique avec groupe spécial Im-3 classé 204 dans le tableau cristallographique et la maille élémentaire contient 16 atomes et 32 atomes dans la maille conventionnelle, les positions atomiques de Co, Sb et Ir, le nombre d'électrons et la configuration électronique sont montrés dans le tableau (III.1).

tableaux (III.1) : Positions atomiques, nombre d'électrons et configuration électronique de Co, Sb et Ir

	CoSb <sub>3</sub> [6]	IrSb <sub>3</sub> [7]
Positions atomiques	Co (0.25, 0.25, 0.25) Sb (0, 0.3351, 0.1602)	Ir (0.25, 0.25, 0.25) Sb (0,0.3407, 0.1538)
Nombre d'électrons	Co 27 Sb 51	Ir 77
Configuration électronique	Co [Ar] 3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup> Sb [Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	Ir [Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>

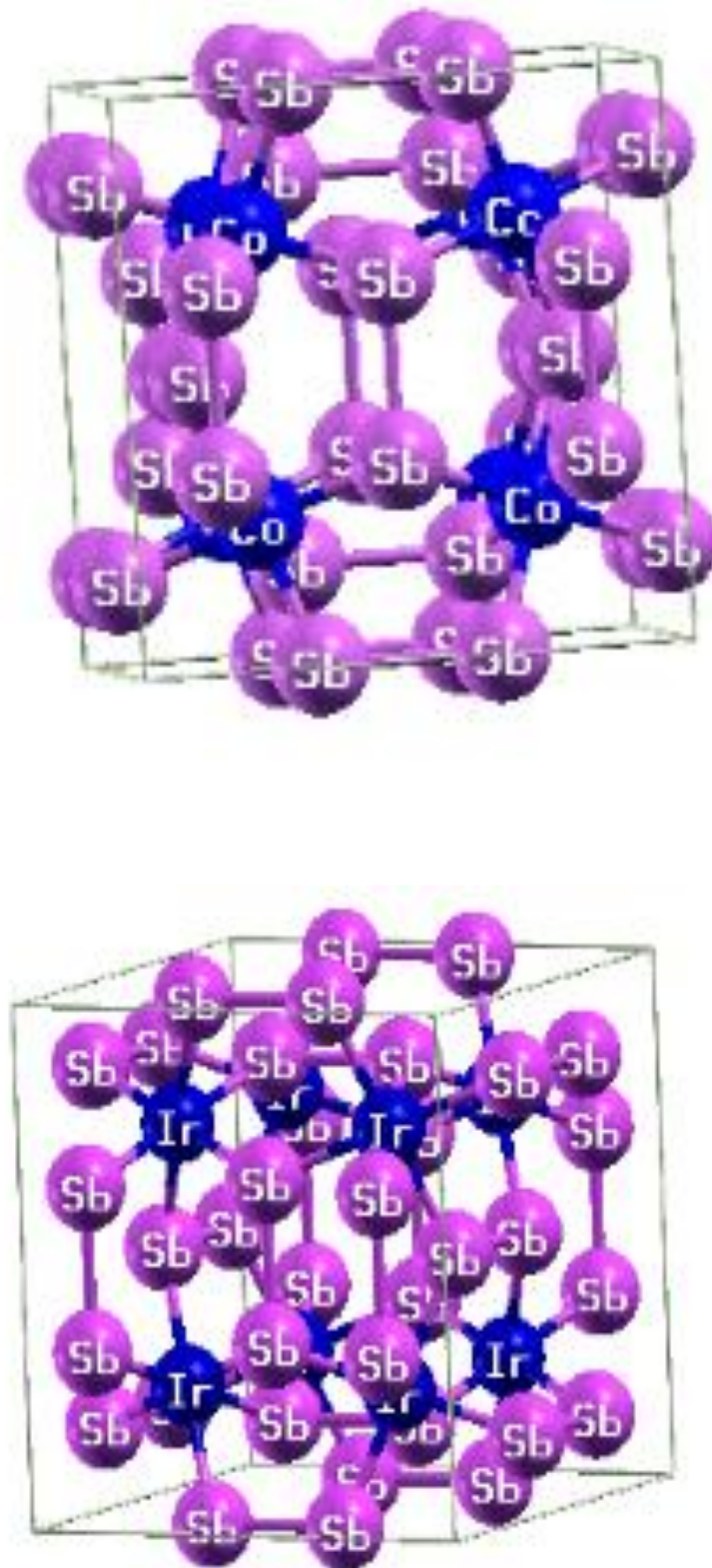


Figure (III.1) : structure cristalline  $\text{CoSb}_3$  et  $\text{IrSb}_3$

# Résultats et discussions

---

## III.2. Propriétés structurales

Dans cette étape, nous allons voir et vérifié la stabilité des états ferromagnétique et paramagnétique des matériaux  $\text{CoSb}_3$  et  $\text{IrSb}_3$  avec l'approximation GGA-PBE. D'après la figure (III.2), on voit que les deux courbes de l'états ferromagnétique et paramagnétique sont superposées ce qui n'indique aucune différence entre les énergies minimales des deux états et à partir de ce résultats, nous avons choisi l'état paramagnétique comme base pour l'étude des propriété de ces matériaux. Ce chois est compatible avec le travail des références [10, 11, 13,14].

Pour les propriétés structurale, la figure (III.3) présente les graphes d'optimisation de l'énergie on fonction du volume, avec de la densité local LDA et du gradient généralisé GGA-PBE et GGA-PBEsol pour obtenir les valeurs théoriques des paramètres de réseau, le module de compressibilité et sa dérivé par apport à la pression. Ces résultats sont listés dans le tableau (3-2). Sur la base d'une discussion globale, on peut dire que les valeurs du paramètre de réseau pour  $\text{CoSb}_3$  et  $\text{IrSb}_3$  calculées avec l'approximation GGA-PBEsol sont on bon accord avec les données expérimentales [8, 9]. Nos valeur obtenus avec GGA-PBE sont proche aux calculs théoriques qui existent dans la littérature [11,14] et LDA [10,14]. On note que les valeurs du paramètre de réseau et le modules de compressibilité obtenus avec GGA-PBEsol se trouvent entre les valeurs obtenues avec l'approximation LDA et celles trouvées GGA-PBE. Pour le module de compressibilité de  $\text{IrSb}_3$ , calculé avec l'approximation GGA-PBEsol est en bon accord avec l'expérience [12] tandis que la valeur calculée avec GGA-PBE est supérieure à la valeur expérimentale. D'autre part, la valeur du module de compressibilité de  $\text{IrSb}_3$  calculée par LDA est inferieure à celle obtenue expérimentalement. Pour le matériau  $\text{CoSb}_3$ , aucune valeur expérimentale n'est disponible pour la comparaison.

## Résultats et discussions

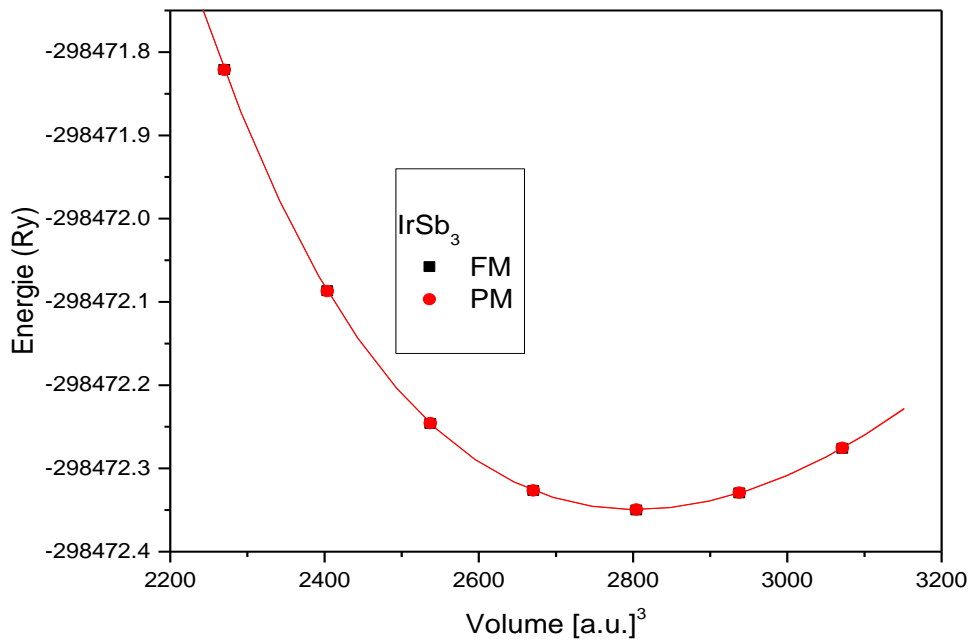
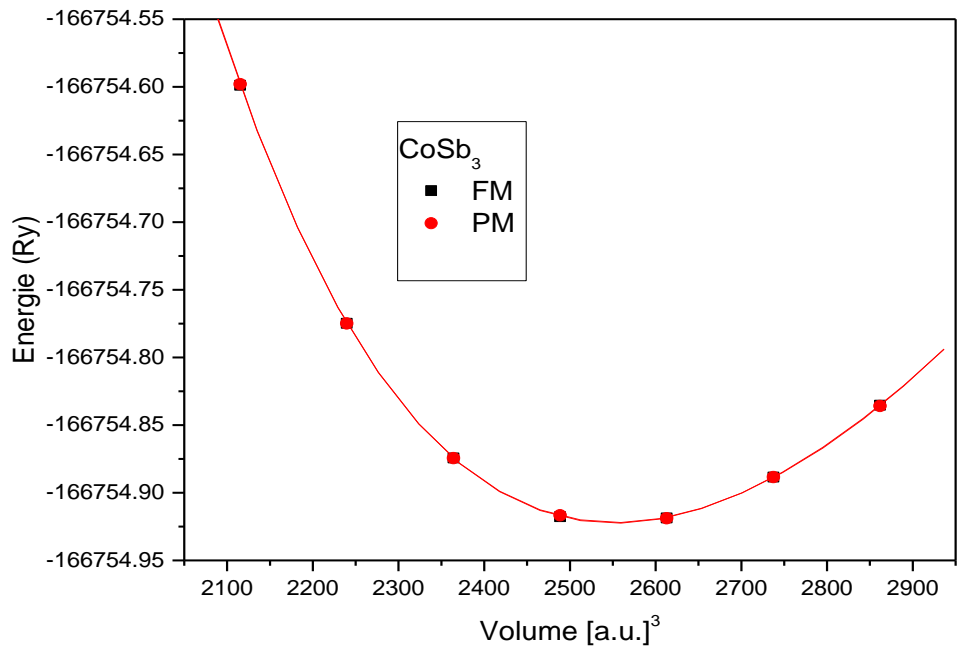


Figure (III.2) : Variation de l'énergie totale en fonction du volume dans les états ferromagnétique et paramagnétique

## Résultats et discussions

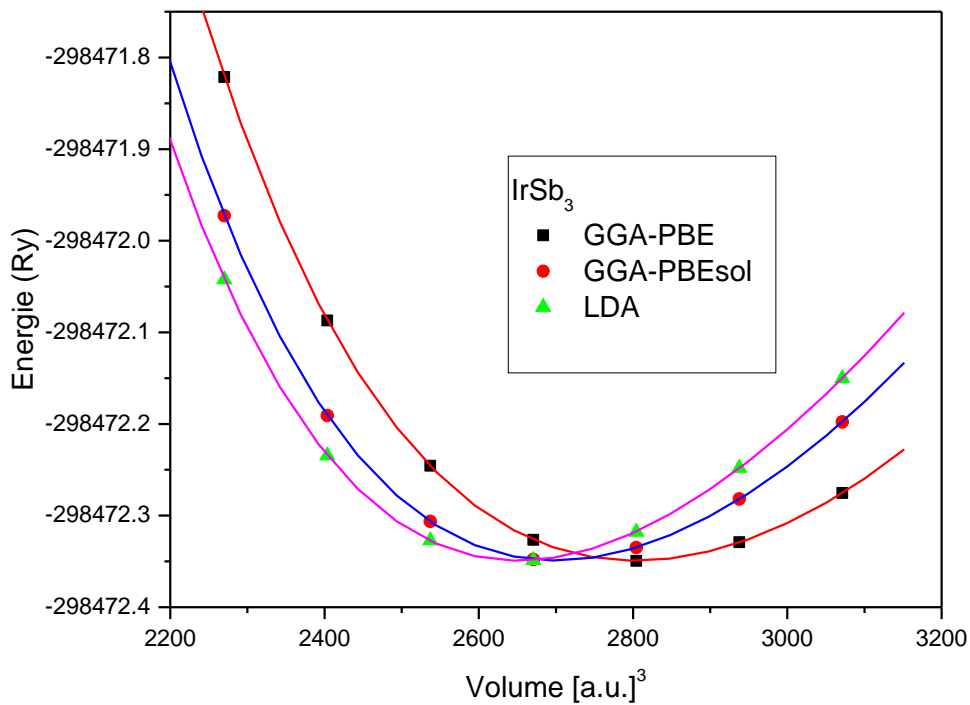
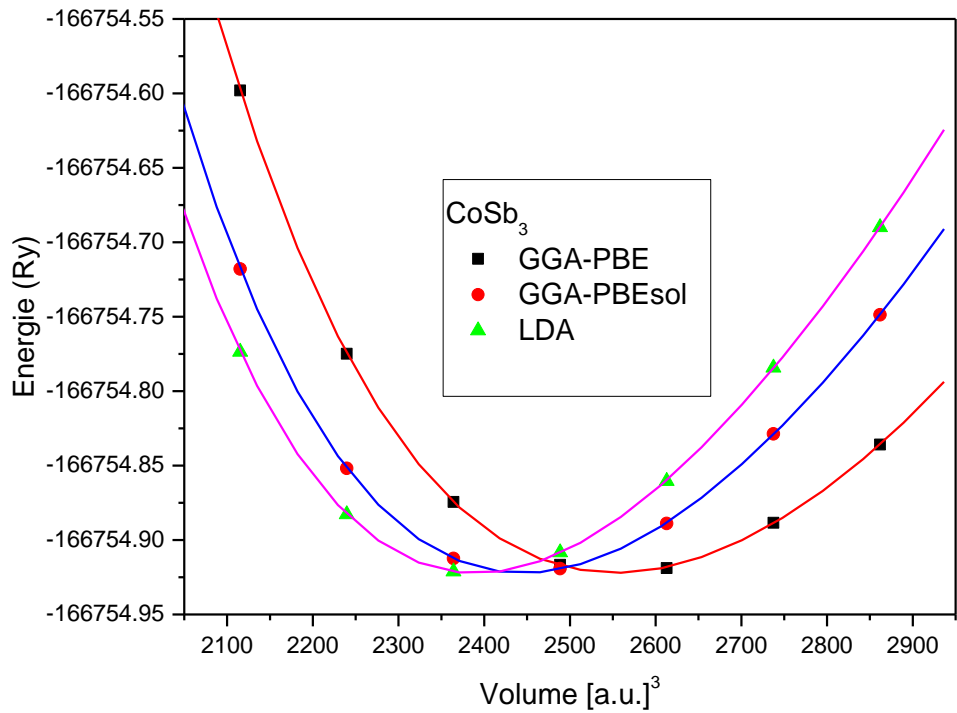


Figure (III.3): Variation de l'énergie totale en fonction du volume pour  $\text{CoSb}_3$  et  $\text{IrSb}_3$



## Résultats et discussions

**Tableau (III.2):** le paramètre du réseau ( $a$ , en Å), module de compressibilité ( $B$ , en GPa) et la dérivée  $B'$  de  $\text{CoSb}_3$   $\text{IrSb}_3$ .

	Parameters	Present travail			Autres calculs		Experience
		LDA	GGA-PBE	GGA-PBE sol	LDA	GGA-PBE	
$\text{CoSb}_3$	$a_0$	8.915	9.112	8.982	8.972 <sup>k</sup> 8.94 <sup>e</sup> 8.911 <sup>c</sup>	9.144 <sup>d</sup> 9.14 <sup>e</sup>	9.035 <sup>a</sup>
$\text{IrSb}_3$	$B_0$	106.764	86.04 4	99.652		85 <sup>d</sup>	
	$B'$	5.21	5.20	5.20			
	$a_0$	9.2280	9.397	9.283	9.225 <sup>c</sup>	9.445 <sup>d</sup>	9.2503 <sup>b</sup>
	$B_0$	119.395 3	100.3 27	113.442		107 <sup>d</sup>	112.4 <sup>f</sup>
	$B'$	5.206	5.165	5.159			

a [8] b [9] c [10] d [11] e [14] f [12] k [13]

### III.3 Propriétés élastiques

Les équations utilisées dans les propriétés élastiques sont :

Le module de la compressibilité

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

La compressibilité

$$\beta = \frac{1}{B} \quad (\text{III.4})$$

Module de cisaillement :

$$G = C_{44} \quad (\text{III.5})$$

## Résultats et discussions

---

Le facteur d'anisotropie pour des cristaux cubiques s'écrit

$$A = \frac{2 C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (\text{III.6})$$

Le rapport de poisson :

$$\sigma = \frac{1}{2} - \frac{E}{6B} \quad (\text{III.7})$$

La pression de Cauchy:

$$CP = C_{12} - C_{44} \quad (\text{III.8})$$

Les vitesses acoustiques longitudinale et transversale,  $v_l$  et  $v_t$  respectivement, s'expriment à partir de l'équation de Navier [20, 21] :

$$v_l = \left[ \frac{3B + 4G_H}{3\rho} \right]^{1/2} \quad (\text{III.9})$$

$$v_t = \left[ \frac{G_H}{\rho} \right]^{1/2} \quad (\text{III.10})$$

$$\frac{1}{v_m^3} = \frac{1}{3} \left( \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \quad (\text{III.11})$$

La température de Debye  $\theta$  [22] :

$$\theta_D = \left( \frac{h}{k_B} \right) \left( \frac{3n}{4\pi V} \right)^{1/3} v_m \quad (\text{III.12})$$

$h$  est la constante de Plank,  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $V$  volume de la maille.

Les résultats obtenus des propriétés élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ , le modules de compressibilités, le modules de catissaient, le rapport de Pugh, la pression de Cauchy et le facteur d'anisotropie élastique sont illustrés dans le tableau (III.3) avec les trois approximations GGA-PBE, GGA-PBEsol et LDA. Aucun travail théorique ou expérimental pour la comparaison. On peut

## Résultats et discussions

conclure que les valeurs des constants élastiques obtenues avec l'approximation GGA-PBEsol sont comprises entre les valeurs obtenues avec l'approximation GGA-PBE et celles trouvées avec LDA. Les valeurs des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  et le module de compressibilité vérifient les conditions de stabilités mécaniques c'est-à-dire

$$C_{11} - C_{12} > 0 \quad , \quad C_{44} > 0 \quad , \quad C_{11} < B < C_{12} \quad (III.13)$$

Donc les composés  $\text{CoSb}_3$  et  $\text{IrSb}_3$  sont stables dans la structure cubique.

D'autre part, d'après la référence [23] on sait bien que si la pression de Cauchy est négative, alors la liaison directionnelle est prédominante et si la pression de Cauchy est positive, la liaison métallique prédomine. Nos résultats donnent une pression de Cauchy négative pour le deux composés ce qui implique la prédominance des liaisons directionnelles. Ceci est compatible avec l'étude des propriétés électroniques.

D'autre part, les valeurs du facteur d'anisotropie des deux composés calculées par les trois approximations sont différents à 1, ainsi les nos matériaux sont élastiquement anisotropes.

Le tableau (III.4) nous avons montre les résultats des vitesses longitudinale, transversale et moyenne ainsi que la température de Debye calculées avec les trois approximations GGA-PBE, GGA-PBEsol et LDA aucun donnée expérimental et théoriques pour les comparaisons.

Tableau (III.3) : constantes élastiques ( $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$ , en GPa), module de compressibilité ( $B$ , en GPa), module de cisaillement ( $G$ , en GPa), compressibilité ( $\beta$ , en  $\text{GPa}^{-1}$ ), pression de Cauchy ( $CP$ , en GPa) et facteur d'anisotropie de Zener ( $A$ )

		$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$B$	$G$	$\beta$	$CP$	$A$
$\text{CoSb}_3$	Présent travail								
	LDA	260.056	33.610	67.388	109.091	83.064	0.009	-33.778	0.733
	GGA-PBE	218.246	27.988	59.824	91.407	72.098	0.011	-32.726	0.757
	GGA-PBEsol	252.934	31.118	63.530	105.056	79.551	0.009	-32.412	0.717
	Exp								
$\text{IrSb}_3$	Présent travail								
	LDA	272.451	46.997	75.148	122.147	88.444	0.008	-28.151	0.784
	GGA-PBE	247.495	40.290	72.114	109.358	83.401	0.009	-31.824	0.805
	GGA-PBEsol	266.336	42.387	75.429	117.036	88.400	0.008	-33.042	0.789
	Exp				112.4 <sup>a</sup>				

## Résultats et discussions

Tableau (III.4) : vitesse longitudinale ( $v_l$ , en  $\text{m.s}^{-1}$ ), vitesse transversale ( $v_t$ , en  $\text{m.s}^{-1}$ ), vitesse moyenne ( $v_m$ , en  $\text{m.s}^{-1}$ ) et température de Debye

		$v_l$	$v_t$	$v_m$	$\theta_D$
CoSb <sub>3</sub>	Présent travail				
	LDA	5254.77	3230.01	3564.49	378.051
	GGA-PBE	5018.96	3111.94	3431.06	355.85
	GGA-PBEsol	5211.7	3199.14	3530.92	371.507
IrSb <sub>3</sub>	Présent travail				
	LDA	5048.7	3064.38	3386.08	346.756
	GGA-PBE	4968.72	3055.39	3371.65	339.25
	GGA-PBEsol	5038.34	3090.79	3411.56	347.314

### III.4 Propriété électroniques

#### III.4.1 La structure de bande

Nous avons aussi calculé les propriétés électroniques telles que la structure de bandes et la densité d'états. La structure de bande est tracée suivant les points de haute symétries  $\Gamma$ , H, N,  $\Gamma$ , P de la structure cubique centrée dans la premier zone de Brillouin dans le réseau réciproque pour les deux matériaux avec l'approximation du gradient généralisé GGA-PBEsol et TB-mBJ. La figure (III.4) montre la structure de bande pour CoSb<sub>3</sub> où on peut constater l'existence d'un faible gap direct de 0.416 eV au point  $\Gamma$ . Le matériau est donc un semiconducteur à faible gap. Des valeurs expérimentales pour le gap sont incluses dans le tableau (III.5). On note que nos résultats de la valeur du gap pour CoSb<sub>3</sub> obtenues avec GGA-PBEsol et TB-mbj sont plus proches aux données expérimentales [15,17] et légèrement inférieures aux valeurs des références [16] qui sont mesurées à la température de 850 K et

## Résultats et discussions

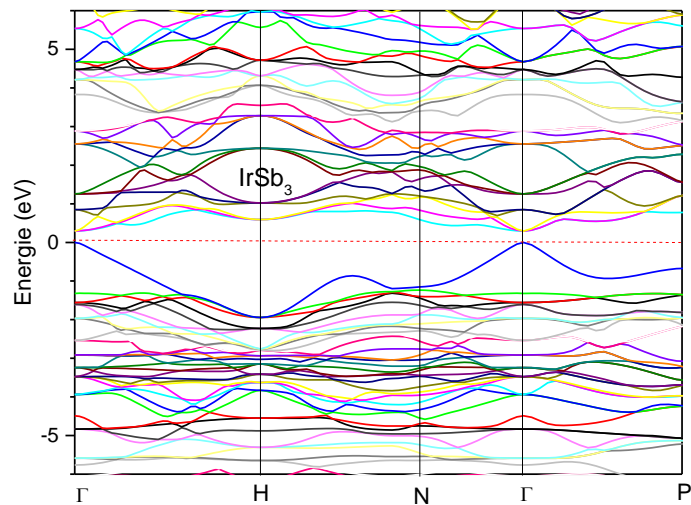
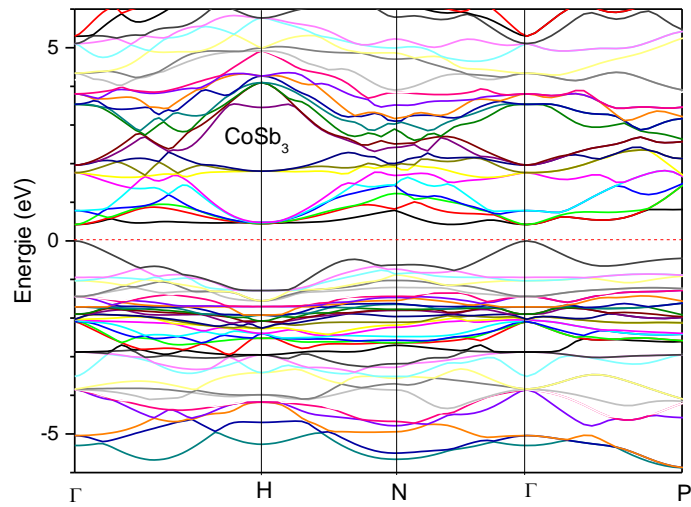
supérieur aux valeurs théoriques disponible [11,14] et plus proche à celles de la référence[18] qui utilise la même approche.

Pour IrSb<sub>3</sub> la figure de la structure de bande montre que ce matériau est de caractère semiconducteur à faible gap direct au point de haut symétrie  $\Gamma$ . Les valeurs du gap obtenues avec GGA-PBEsol et TB-mbj sont inférieures aux donnée expérimentales [16 ,19]

Tableau (III.5) : Valeurs du gap calculées avec les approximation GGA-PBEsol et GGA-PBEsol TB-mBJ et les valeurs du gap expérimental et théorique disponible dans la littérature.

Eg	GGA-PBEsol	GGA-PBEsol-TB-mBj	GGA-WC	GGA-PBEsol-TB-mBj	LDA	Eg Exp
CoSb <sub>3</sub>	0.165	0.416	0.118 <sup>f</sup>  0.17 <sup>k</sup> 0.089 <sup>d</sup> 0 <sup>f</sup>	0.58 <sup>d</sup>	0.22 <sup>k</sup>	0.63 <sup>a</sup> 0.55 <sup>b</sup> 0.50 <sup>c</sup>
IrSb <sub>3</sub>	Metal	0.297		0.87 <sup>d</sup>		1.18 <sup>a</sup> 1.40 <sup>e</sup>

<sup>a</sup>[16], <sup>b</sup>[17], <sup>c</sup> [15], <sup>d</sup>[18], <sup>e</sup>[19] <sup>f</sup>[11] <sup>k</sup>[14]



**Figure (III.4) :** Structure de bandes des composés CoSb<sub>3</sub> et IrSb<sub>3</sub>.

### III.4.2 les densités d'états

Les résultats obtenus des densités d'états partielle et totale pour les deux matériaux CoSb<sub>3</sub> et IrSb<sub>3</sub> sont montrés dans la figure (III.5) avec l'approximation

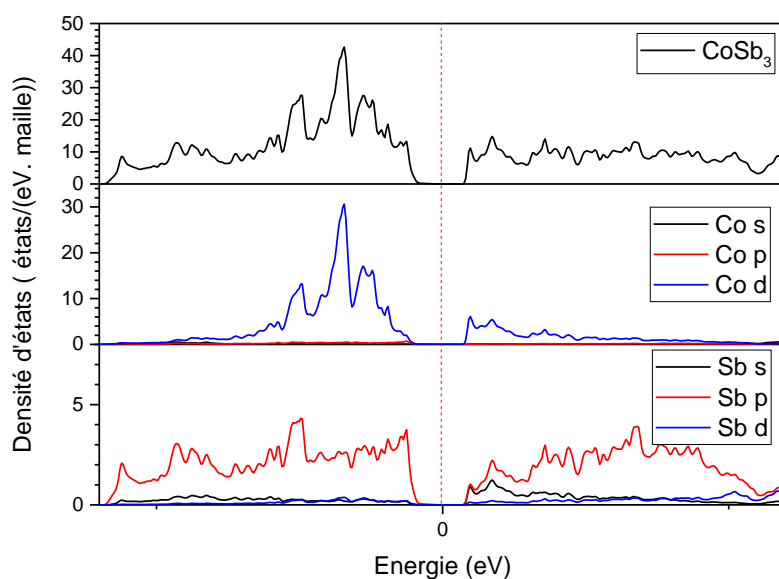
GGA-PBEsol et TB-mbj dans l'intervalle d'énergie de -6 eV jusqu'à 0.6 eV.

## Résultats et discussions

On constate que le haut de la bande de valence entre 0 et -2.82 eV est composé principalement des états  $d$  de l'atome Co avec une faible contribution des états  $Sb d$  et des états  $p$  des atomes Co et Sb. D'autre part, dans cette région on remarque un pic intense de 42.68 situé autour de -1.72 eV principalement due aux états Co  $d$  dans le bas de la bande de valence entre -2.82 eV et -6 eV avec un faible mélange des états  $p$  et  $d$  de l'atome Sb. On note aussi que la densité d'états près du niveau de Fermi très faible ceci montre dans la figure (III.6) de la densité d'état entre -0.4 eV et 0.42 eV due des états  $p$  et  $d$  de l'atome Co et Sb  $d$ . tandis que, on remarque une très faible mélange des états des orbitales  $s, p, d$  pour les deux atomes dans la bande de conduction entre -0.416 eV et 6 eV.

Ce qui concerne la densité d'états total et partielle pour  $IrSb_3$  On remarque dans le haut de la bande de valence entre 0 eV et -3.74 eV due à la contribution principale des états  $d$  de l'atome Ir avec une faible mélange des états  $Sb d$  et des états  $p$  des atomes Ir et Sb, d'autre côté dans cette région on remarque un pic intense 25.83 états/(eV. maille) situé autour -2.99 eV résulte principalement des états Ir  $d$  dans le bas de la bande de valence entre -3.74 eV et -6 eV une faible contribution des états  $d$  de l'atome Ir et faible contribution des états  $p, d$  de l'atome Sb. On note aussi que la densité d'états près des niveaux de Fermi très faible ceci montre dans la figure (III.6) de la densité d'état entre -0.4 eV et 0.42 eV due des états  $p$  et  $d$  de l'atome Ir et Sb  $d$ .

Tandis que, on remarque une très faible mélange des états des orbitales  $s, p, d$  pour les atomes Ir et Sb dans la bande de conduction entre -0.297 eV et 6 eV.



# Résultats et discussions

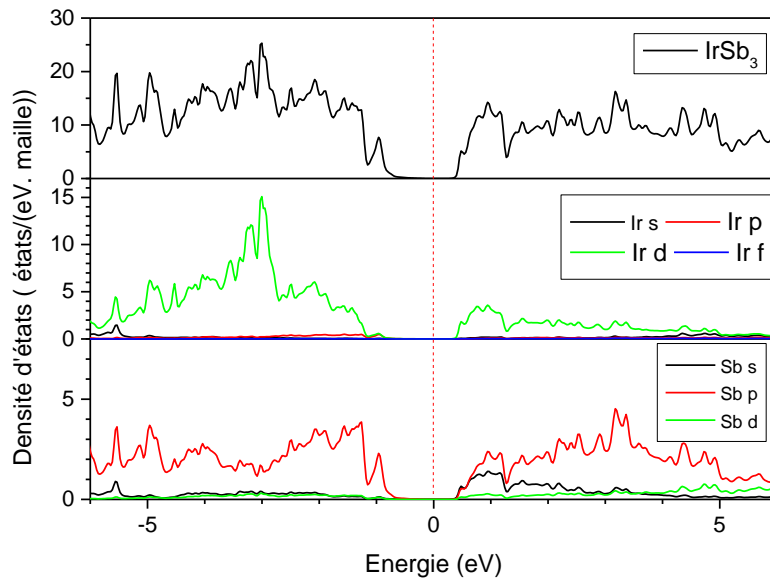
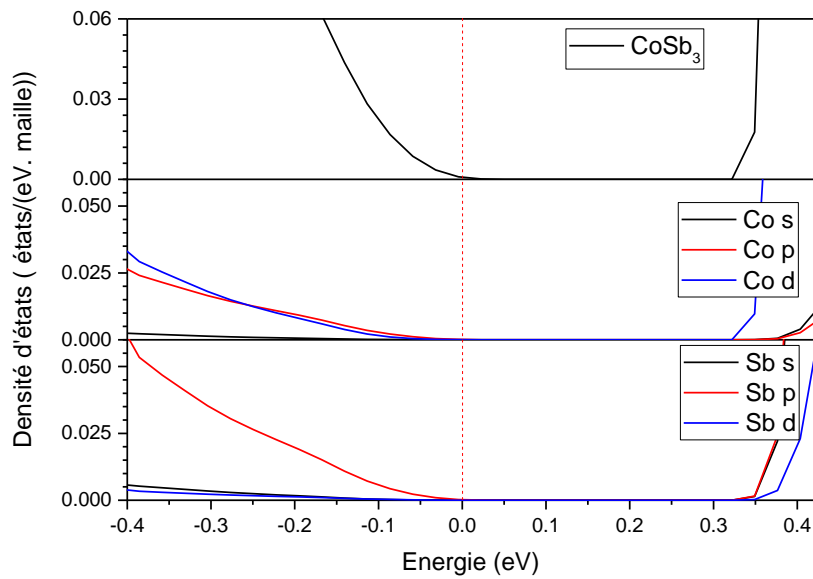


Figure (III.5) : Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) de CoSb<sub>3</sub> et IrSb<sub>3</sub>





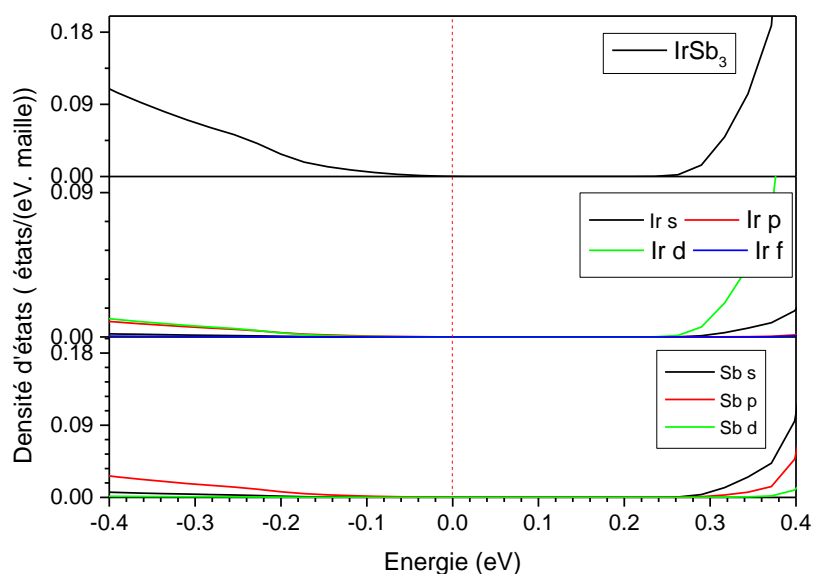
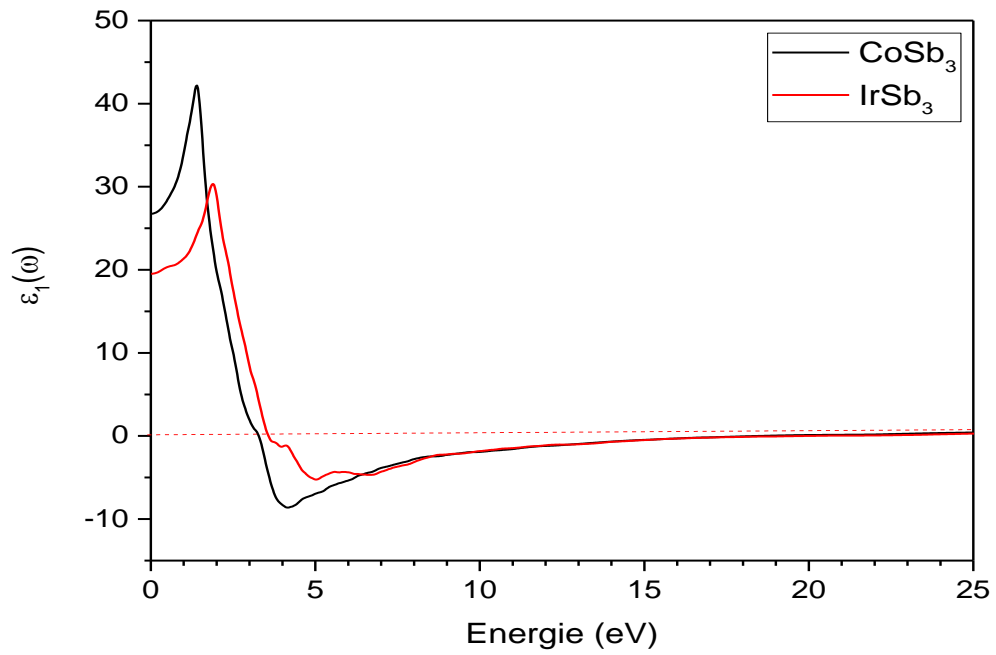


Figure (III.6) : Densités d'états totales (TDOS) et partielles (PDOS) de  $\text{CoSb}_3$  et  $\text{IrSb}_3$  entre  $-0.4\text{eV}$  et  $0.4\text{eV}$

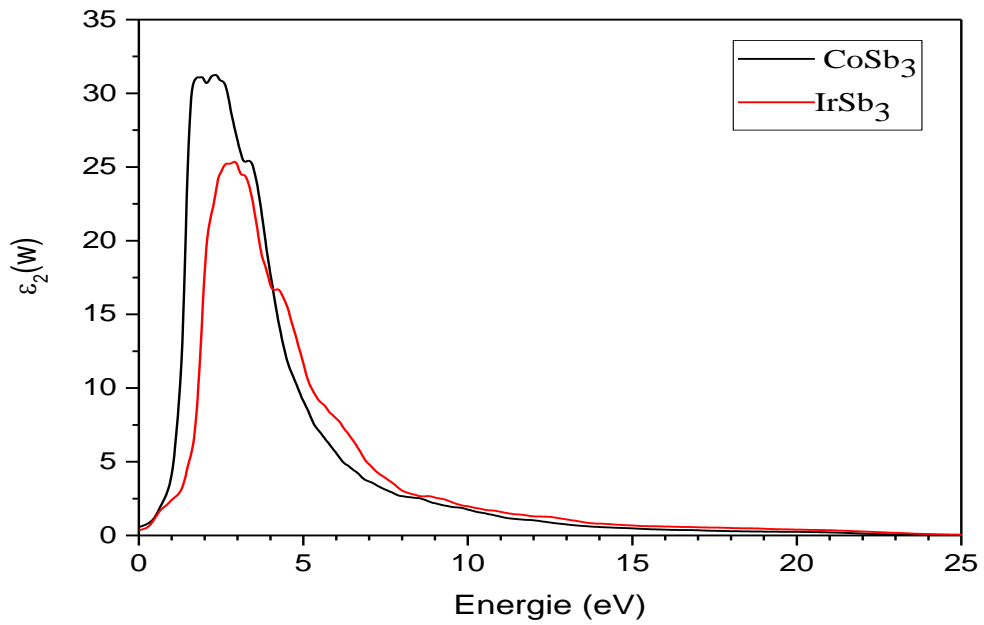
### III.5. Propriétés optiques

#### III.5.1 la fonction diélectrique réelle et imaginaire

Les figures (III.7) et (III.8) montrent la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique respectivement pour  $\text{CoSb}_3$  et  $\text{IrSb}_3$ . La fonction diélectrique statique pour  $\text{CoSb}_3$  et  $\text{IrSb}_3$  est de 26.23 19.27 respectivement. On constate que les parties réelles dans la direction X pour  $\text{CoSb}_3$  et  $\text{IrSb}_3$  sont presque égales au-delà de 10 eV. La partie réelle de la fonction diélectrique s'annule à 3.23, 3.62 eV respectivement et 20.07 eV ce qui réduit la fonction diélectrique à la partie imaginaire seulement. D'autre part la figure 5 représente la variation du gap optique dans la partie imaginaire de la fonction d'électrique pour  $\text{CoSb}_3$  et  $\text{IrSb}_3$  dans la direction X est d'environ 0.25 et 0.30 eV, respectivement.



**Figure (III.7):** Partie réelle de la fonction diélectrique de  $\text{CoSb}_3$  et  $\text{IrSb}_3$



**Figure (III.8):** Partie imaginaire de la fonction diélectrique de  $\text{CoSb}_3$  et  $\text{IrSb}_3$

## III.5.2 L'indice de la réfraction

La figure (III.9) montre l'indice de la réfraction pour les deux matériaux  $\text{CoSb}_3$  et  $\text{IrSb}_3$ . L'indice de réfraction statique pour  $\text{CoSb}_3$  et  $\text{IrSb}_3$  est 5.13 et 4.44 respectivement. Ces valeurs correspondent à la racine carrée de la fonction diélectrique réelle statique.

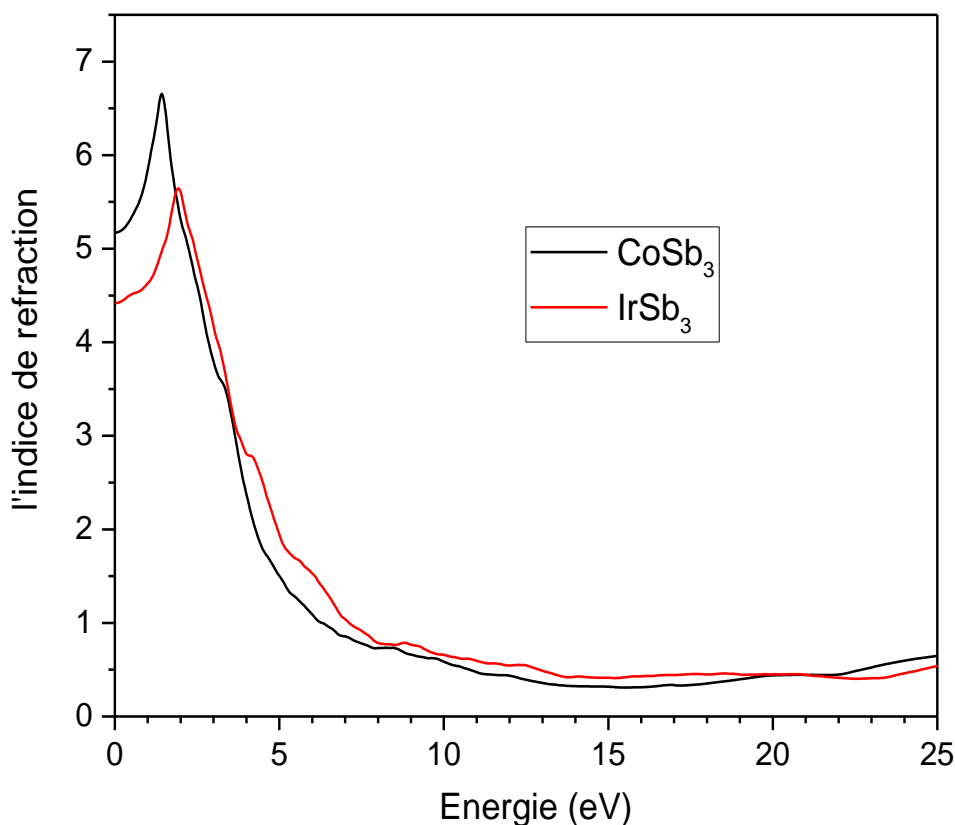
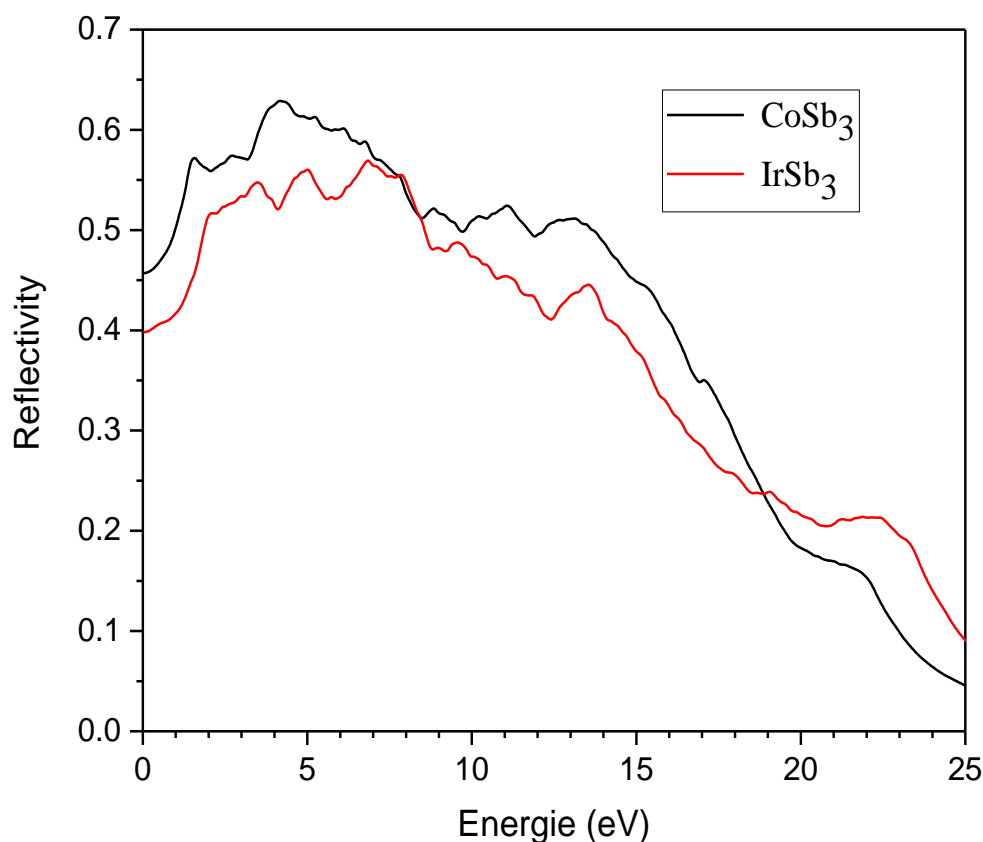


Figure (III.9) : Indice de la réfraction de  $\text{CoSb}_3$  et  $\text{IrSb}_3$

## III.5.3 la réflectivité optique

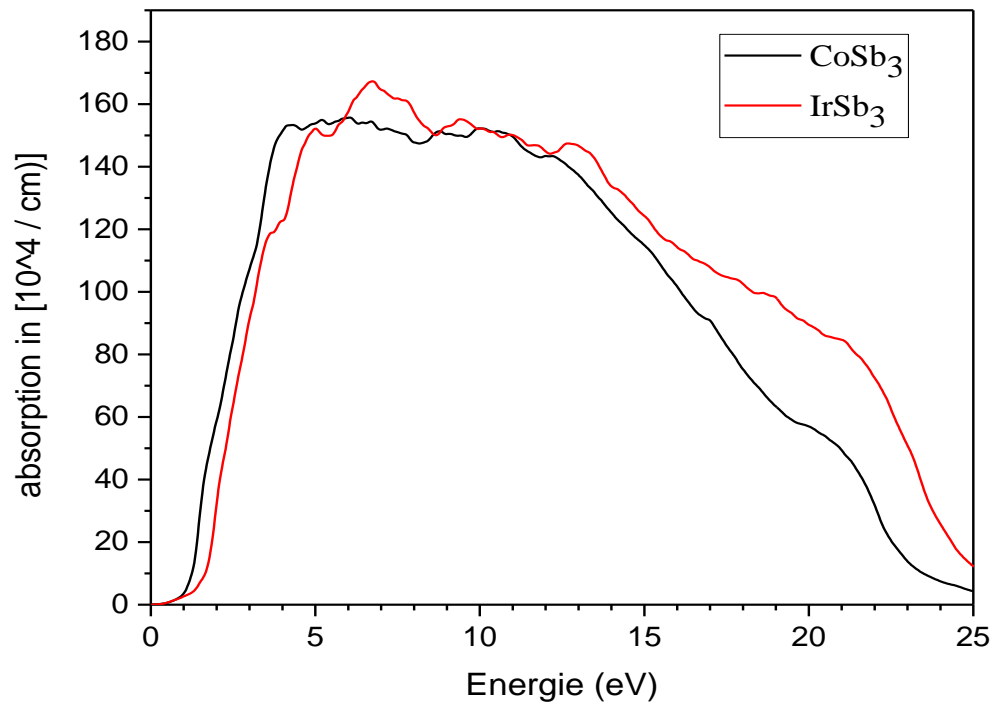
La figure (III.10) montre la réflectivité optique pour les deux matériaux  $\text{CoSb}_3$  et  $\text{IrSb}_3$ . On remarque bien que la valeur maximale de la réflectivité pour  $\text{CoSb}_3$  et  $\text{IrSb}_3$  est 62% et 56% respectivement située autour de 4.15 eV et 6.91 eV respectivement du domaine ultraviolet.



**Figure (III.10) :** Réflectivité optique de CoSb<sub>3</sub> et IrSb<sub>3</sub>

### III.5.4 L'absorption

La figure (III.11) montre l'absorption pour CoSb<sub>3</sub> et IrSb<sub>3</sub>. Les points à faibles énergies 0.416 eV et 0.297 eV pour CoSb<sub>3</sub> et IrSb<sub>3</sub> respectivement représentent la transition électronique de la bande de valence à la bande de conduction qui s'appelle le seuil d'absorption. L'absorption est maximale à 6.23 eV pour CoSb<sub>3</sub> et 6.69 eV pour IrSb<sub>3</sub> se trouvant dans le domaine ultraviolet. La plage d'absorption est de 0.416 à 23.70 eV pour CoSb<sub>3</sub> et de 0.297 eV à 24.28 eV pour IrSb<sub>3</sub>.



**Figure (III.11):** l'absorption pour CoSb<sub>3</sub> et IrSb<sub>3</sub>

## Résultats et discussions

---

### Bibliographie

- [1] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996)
- [2] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Phys. Rev. Lett. **100**, 136406 (2008)
- [3] J.P. Perdew, A. Zunger, Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981)
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001)
- [5] F. Birch, Phys. Rev. **71**, 809 (1947)
- [6] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structure* ~Interscience, New York, 1948!
- [7] A. Kjekshus and T. Rakke, Acta Chem. Scand., Ser. A **28**, 99 s1978d.
- [8] H. Anno\* and K. Matsubara T. Caillat and J.-P. Fleurial PHYSICAL REVIEW B 15 OCTOBER 2000-II
- [9] T. Caillat, A. Borshchevsky, and J.-P. Fleurial, J. Appl. Phys. **80**, 4442 (1996).
- [10] Wu Li, and Natalio Mingo PHYSICAL REVIEW B **90**, 094302 (2014) DOI: 10.1103/PhysRevB.90.094302
- [11] d Kenji Koga,<sup>1</sup> Koji Akai,<sup>2</sup> Kazunori Oshiro,<sup>1</sup> and Mitsuru Matsuura<sup>1</sup>PHYSICAL REVIEW B **71**, 155119 s2005d
- [12] G. A. Slack and V. G. Tsoukala, J. Appl. Phys. **76**, 1665 s1994d.
- [13] Daehyun Wee, Boris Kozinsky, Nicola Marzari, Marco Fornari PHYSICAL REVIEW B **81**, 045204 \_2010\_ DOI: 10.1103/PhysRevB.81.045204
- [14] J O. Sofo G. D. Mahan PHYSICAL REVIEW B VOLUME 58, NUMBER 23 15 DECEMBER 1998-I
- [15] D. Mandrus, A. Migliori, T. W. Darling, M. F. Hundley, E. J. Peterson, and J. D. Thompson, Phys. Rev. B **52**, 4926 \_1995\_.
- [16] T. Caillat, J.-P. Fleurial, and A. Borshchevsky, J. Crystal Growth, 166,722-726 (1996).

## Résultats et discussions

---

- [17] G.S. Nolas, G.A. Slack, T. Caillat and G.P. Meisner, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 2622-262
- [18] Banaras Khan, H.A. Rahnamaye Aliabad, Saifullah, S. Jalali-Asadabadi, Imad Khan, *Journal of Alloys and Compounds* DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.06.018
- [19] G.A. Slack and V.G. Tsoukala, *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 1665-1671.
- [20] E. Schreiber, O.L. Anderson, and N. Soga, *Elastic Constants and their Measurements*, McGraw-Hill, New York, 1973.
- [21] O.L. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* **24** (1963) 909.
- [22] G.Gökoğlu, *J. Phys. Chem. Solids* **69** (2008) 2924; P. Wachter, M. Filzmoser, and J. Rebizant, *Physica B* **293** (2001) 199.
- [23] D.G.Pettifor, *Mater.Sci. Technol.* **8** (1992) 345.

## Conclusion



Dans ce travail nous avons utilisé les trois approximations: L'approximation du gradient généralisé GGA-PBE, GGA-PBEsol, l'approximation de la densité locale LDA pour déterminer la fonctionnelle d'échange et de corrélation, et la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel complet (FP-LAPW) ; implémentée dans le code wien2k basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT); pour étudier les propriétés structurales, élastiques. Concernant les propriétés électroniques et optiques nous avons utilisé la méthode (GGA-PBEsol) avec TB-mBJ, pour les deux matériaux  $\text{CoSb}_3$  et  $\text{IrSb}_3$ .

D'après nos résultats obtenus on peut dire que:

Les valeurs du paramètre de réseau pour  $\text{CoSb}_3$  et  $\text{IrSb}_3$  calculées avec l'approximation GGA-PBEsol sont en bon accord avec les données expérimentales. Nos valeurs obtenues avec GGA-PBE sont proches des calculs théoriques qui existent dans la littérature LDA.

On note que les valeurs du paramètre de réseau et le module de compressibilité obtenus avec GGA-PBEsol se trouvent entre les valeurs obtenues avec l'approximation LDA et celles trouvées GGA-PBE. Pour le module de compressibilité de  $\text{IrSb}_3$ , calculé avec l'approximation GGA-PBEsol est en bon accord avec l'expérience. Tandis que la valeur calculée avec GGA-PBE est supérieure à la valeur expérimentale. D'autre part, la valeur du module de compressibilité de  $\text{IrSb}_3$  calculée par LDA est inférieure à celle obtenue expérimentalement. Pour le matériau  $\text{CoSb}_3$ , aucune valeur expérimentale n'est disponible pour la comparaison. D'autre part les propriétés élastiques montrent pour les deux matériaux avec les trois approximations GGA-PBE, GGA-PBEsol et LDA que les valeurs des constantes élastiques obtenues avec l'approximation GGA-PBEsol sont comprises entre les valeurs obtenues avec l'approximation GGA-PBE et celles trouvées avec LDA. Les valeurs des constantes élastiques  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  et le module de compressibilité vérifient les conditions de stabilité mécanique dans la structure cubique.

En plus, nos résultats donnent une pression de Cauchy négative pour les deux composés ce qui implique la prédominance des liaisons directionnelles. D'autre part nos matériaux sont élastiquement anisotropes.

Les résultats des vitesses; longitudinale, transversale et moyenne ainsi que la température de Debye calculées avec les trois approximations GGA-PBE, GGA-PBEsol et LDA, n'ont aucune donnée ni expérimental ni théorique pour les comparer.

Ce qui concerne les propriétés électroniques, la structure de bandes et la densité d'états avec l'approximation du gradient généralisé GGA-PBEsol et TB-mBJ, la structure de bande montre pour CoSb<sub>3</sub> l'existante d'un faible gap direct de 0.416 eV au point  $\Gamma$  et pour IrSb<sub>3</sub> l'existante d'un faible gap direct de 0.297 eV au point  $\Gamma$ . donc les deux composés ont un caractère semi-conducteur à faible gap direct au point de haute symétrie  $\Gamma$ .

Pour les Propriétés optiques on conclut la fonction diélectrique statique pour CoSb<sub>3</sub> et IrSb<sub>3</sub> est de 26.23 19.27 respectivement. La partie réelle de la fonction diélectrique s'annule à 3.23, 3.62 eV respectivement ainsi que pour la valeur 20.07 eV, ce qui réduit la fonction diélectrique à la partie imaginaire seulement. L'indice de réfraction statique pour CoSb<sub>3</sub> et IrSb<sub>3</sub> est 5.13 et 4.44 respectivement, la valeur maximale de la réflectivité pour CoSb<sub>3</sub> et IrSb<sub>3</sub> est 62% et 56% respectivement située autour de 4.15 eV et 6.91 eV respectivement du domaine ultraviolet.

le seuil d'absorption à faibles énergies 0.416 eV et 0.297 eV pour CoSb<sub>3</sub> et IrSb<sub>3</sub> respectivement représentent la transition électronique de la bande de valence à la bande de conduction.