



PREPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
CENTRE UNIVERSITAIRE DE TISSEMSILT



MEMOIRE DE MASTER

Présenté par :

- CHAIR Yamina
- ABBES Ghania

Filière : PHYSIQUES

Spécialité : Nano-Physique

Intitulé

**Etude des propriétés structurale et électroniques
d'un skutterudites $BaFe_4As_{12}$**

Devant le jury composé de :

| | | | |
|------------------------|-------------------------------------|-----|-------------------------------------|
| Président : | M. HADJ ZOBIR Miloud | MAA | Centre universitaire de Tissemsilt |
| Directeur de mémoire : | M. BOUCHAREF Mohamed | MCB | Université de Yahia -Faréses -Médéa |
| Examineur : | M ^{me} . BOUDIA Khalthouma | MCA | Centre universitaire de Tissemsilt |

Année universitaire : 2017/2018

Remerciement

Allah le bénéfique soit loué et qu'il nous guide sur la bonne voie

Nous remercions chaleureusement notre encadreur M. BOUCHAREF MOHAMED. Qui a mis toute sa compétence à notre disposition, pour ces directives et conseils judicieux et pour son suivi régulier à l'élaboration de ce travail.

Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements aux membres du jury.

A nos chers professeurs, veuillez trouver ici l'expression de nos sincères remerciements pour la qualité de votre enseignement.

Nos derniers remerciements et ce ne sont pas les moindres, vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A la mémoire de mon père

Ma très chère mère

A mes frères et sœurs

A tout ma famille

A tous mes amis

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

Dédicaces

Je dédie ce travail

A mes très chers parents

A mes frères et sœurs

A tout ma famille

A tous mes amis

Résumé :

Dans ce travail, nous avons présentés une étude sur les propriétés structurales et électronique de $BaFe_4As_{12}$.

Les calculs ont été effectués par la méthode des ondes plans augmentées FP-LAPW qui est basée sur le formalisme de la fonctionnelle de la densité (DFT) Les propriétés structurales telles que les paramètres de maille (a_0) et les modules des compressibilités et ses dérivés (B_0 et B') de $BaFe_4As_{12}$ est calculé par la méthode précédente, avec l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Dans l'étude des propriétés électronique de skutterudite $BaFe_4As_{12}$, on remarque une contribution après le niveau de fermi ceci montre que ce matériau ($BaFe_4As_{12}$) est classe comme un conducteur.

Mots clefs : calcul Ab-initiation, FP-LAPW, DFT, $BaFe_4As_{12}$.

ملخص :

قمنا بدراسة نظرية باستعمال تقريب الأمواج المستوية المتزايدة (FP-LAPW) لتحديد الخصائص البنيوية والالكترونية خطيا في إطار نظرية تابعة الكثافة (DFT) تم حساب كمون التبادل والتعلق باستعمال تقريب التدرج المعمم (GGA) للمركب ($BaFe_4As_{12}$).

ان الخصائص البنيوية مثل ثابت الشبكة (a_0) معامل الانضغاطية ومشتقه (B_0 و B') موافقة مع النتائج النظرية وقد بينت الدراسة الالكترونية ان هذا المركب هو عبارة عن ناقل.

Abstract :

In this work, we presented a study on the structural and electronic properties of $BaFe_4As_{12}$.

The calculations were performed by the increased plane wave method FP-LAPW which is based on the formalism of the density functional (DFT) structural properties such as mesh parameters (a_0) and modules of Compressibilities and its Derivatives (B_0 and B') of $BaFe_4As_{12}$ is calculated by the previous method, with the generalized gradient approximation (GGA) in the study of the electronic properties of Skutterudite $BaFe_4As_{12}$, we notice a contribution after the Fermi level this shows that this Material ($BaFe_4As_{12}$) is classed as a conductor.

Key words : Calculation Ab-Initiation, FP-LAPW, DFT, $BaFe_4As_{12}$.

LISTE DES FIGURES

- Figure I- 1- :** Maille cubique centrée de la structure skutterudite. Le métal de transition est représenté en gris sombre et le pnictogène en gris clair. Connaissant le groupe d'espace, la structure cristallographique est complètement déterminée par la connaissance des trois paramètres y , z (positions des atomes X) et a (paramètre de maille).....6
- Figure –I- 2- :** Maille de la structure skutterudite. a) l'origine est prise en plaçant un atome M (site 8c) à l'origine de la maille. Les anneaux rectangulaires de pnictogènes apparaissent en gris. b) l'origine est prise en position 2a de la structure cristallographique. Les octaèdres de coordination du métal de transition sont représentés en gris sombre, et les atomes de pnictogène en gris clair.....7
- Figure I- 3- :** Structure perovskite (la maille élémentaire ne contient qu'un seul octaèdre ReO_6).....8
- Figure I-4 :** Situation des skutterudites binaires par rapport à la relation d'Oftedal et à la symétrie octaédrique. Les paramètres structuraux sont tirés de [2] pour MSb_3 et MAs_3 et de [4] pour MP_39
- Figure I- 5- :** Maille de la structure skutterudite remplie. La terre-rare est représentée en bleu, le métal de transition en rouge et le pnictogène en vert.....11
- Figure I-6- :** Premières couches de coordination de l'atome de terre-rare en site 2a. a) icosaèdre de pnictogènes. b) cube de métaux de transition. c) cube de terres-rars.....13
- Figure I- 7 :** Maille de la structure skutterudite remplie. La terre-rare est représentée (Ba en bleu), le métal de transition (Fe en rouge) et le pnictogène (As en vert).....16
- Figure II- 1- :** Mise en oeuvre d'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer..27
- Figure II-2- :** Représentation de la densité électronique de la molécule d'eau [39].a) Relief carte montrant les valeurs (\vec{r}) de projetée dans le plan, qui contient les noyaux.b) Représentation de la molécule à trois dimensions.....33
- Figure II- 3- :** Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité.....36

| | |
|--|----|
| Figure II- 4- : Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions :(a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin..... | 38 |
| Figure II-5- : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle..... | 39 |
| Figure II- 6- : L'organigramme des programmes du code wien2k..... | 45 |
| FigureIII-1- : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les structures BaFe ₄ As ₁₂ (NM)..... | 53 |
| Figure-III-2- : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les structures BaFe ₄ As ₁₂ (M)..... | 54 |
| Figure III-3- : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les structures BaFe ₄ As ₁₂ (NM) et (M)..... | 54 |
| Figure III-4- : Structure de bandes de l'BaFe ₄ As ₁₂ en phase skutterudites avec un spin down..... | 56 |
| Figure III-5- : Structure de bandes de l'BaFe ₄ As ₁₂ en phase skutterudites avec un spin up..... | 56 |
| Figure III-6- : Densité d'état totale de spin polarisé de BaFe ₄ As ₁₂ | 57 |
| Figure III-7- : Densité d'état partielle de spin up et down de BaFe ₄ As ₁₂ (a) Les contributions des états de Ba, (b) les contributions des états de la Fe et (c) les contributions des états de As..... | 59 |
| Figure III-8- : Densité d'état partielle de spin up et down de BaFe ₄ As ₁₂ Ce (a) Les contributions des états de Ba, (b) les contributions des états de Fe et (c) les contributions des états de As..... | 59 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|--|----|
| Tableau I-1- : Paramètre de maille, principales distances interatomiques et angles de l'octaèdre CoSb_6 dans la skutterudite binaire CoSb_3 [2]..... | 9 |
| Tableau I- 2- : Paramètres de maille et principales distances interatomiques pour les skutterudites binaires MX_3 [2, 4, 5]. Les distances son données en Å..... | 10 |
| Tableau I-3- : Taille de la cage en position cristallographique 2a dans les skutterudites Binaires en Å..... | 12 |
| Tableau I- 4- : Distances entre le cérium en site 2a et ses plus proches voisins dans $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ en Å..... | 13 |
| Tableau I- 5- : Propriétés de transports de quelques skutterudites partiellement remplies à la température correspondant au maximum de ZT..... | 15 |
| Tableau III-1- : les paramètres, le groupe d'espace et les nombre atomiques du composée $\text{BaFe}_4\text{As}_{12}$ | 53 |
| Tableau III-2- : Les propriétés structurales du BaFe_4As_1 | 55 |
| Tableau III-3- : Moments magnétiques total et locaux par super cellule dans $\text{BaFe}_4\text{As}_{12}$ | 60 |



INTRODUCTION

GENERAL

La physique du solide a connu au cours des dernières décennies un essor impressionnant de par la mise au point de nouvelles techniques de calcul, plus précises et permettant d'obtenir avec une grande rapidité les propriétés de nombreux solides. Le formidable progrès de l'outil informatique et des procédures de calcul numérique, a conduit à la découverte de nouveaux matériaux aux propriétés physique et chimiques spécifiques. En effet, ces matériaux sont à l'origine de la percée de nombreuses technologies modernes.

Ces dernières années les physiciens ont porté un intérêt croissant à la simulation numérique qui est devenue aujourd'hui un enjeu stratégique en termes de recherche scientifique. En pratique, les simulations requièrent à la fois la définition précise d'un système et un modèle physique correct pour que les calculs permettent d'interpréter et/ou de prédire des résultats expérimentaux. Ainsi, il est devenu courant de parler «d'expériences numériques» qui définissent un champ de la physique apparenté à la fois aux approches expérimentales et théoriques. Ces nouvelles techniques de calcul sont basées en général sur des méthodes *ab initio* qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés structurales, électroniques et optiques des systèmes les plus complexes.

Elles sont aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux et elles ont parfois pu remplacer des expériences très coûteuses où même irréalisables en laboratoire. Parmi les méthodes *ab initio*, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode appropriée à la modélisation des solides, de par la simplification drastique qu'elle apporte à la résolution de l'équation de Schrödinger du système étudié. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) est une méthode basée sur la DFT.

Cette dernière est considérée comme l'une des plus précise actuellement, pour le calcul de la structure électronique des solides. Ainsi, la rapidité de calcul de la méthode FPLAPW est impressionnante par rapport aux autres méthodes de premier principe. Il suffit en effet de connaître la composition des matériaux pour pouvoir les simuler à partir de la résolution des équations de la mécanique quantique [1].

Les recherches intensives menées de part le monde au cours de ces dernières décennies ont abouti à de fructueuses découvertes aussi bien du point de vue des matériaux que de leurs propriétés et ont contribué massivement au nouvel essor que connaît la thermoélectricité à l'heure actuelle. Parmi les composés les plus prometteurs, les skutterudites occupent une

place de choix. En effet, constituée de neuf composés binaires, cette famille offre de multiples possibilités d'optimisation des performances par le biais de solutions solides mais c'est avant tout leur qualité de structure ouverte qui leur confère le principal avantage puisque de nombreuses substitutions et insertions d'éléments sont réalisables [2,3]. De ce fait, les propriétés électriques peuvent être ajustées en contrôlant judicieusement le niveau de dopage et le transport thermique peut être contrarié par l'effet de « rattling » engendré par l'atome remplisseur [4].

L'objectif de ce travail est d'aboutir à une meilleure compréhension des propriétés structurales, électroniques d'un skutterudites en utilisant la méthode des ondes planes augmentés FP-LAPW.

Le manuscrit est structuré autour de trois chapitres, une introduction générale et une conclusion.

Le premier chapitre sera dédié à la description des matériaux skutterudites proprement dits. Dans un premier temps, nous détaillerons leur maille cristalline complexe, atout incontestable de ces composés, puis leur structure de bande et la dynamique de réseau qui en découle. Nous discuterons ensuite des résultats de la littérature les plus représentatifs obtenus aussi bien pour les matériaux binaires que pour les skutterudites remplies encore pour les solides nanostructurés.

Le second chapitre est consacré à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), ainsi qu'aux équations de Kohn-Sham et les différentes approximations utilisées pour la détermination du potentiel d'échange et de corrélation à savoir celle de la densité locale (LDA) et celle du gradient généralisé (GGA), les méthodes ab-initio et nous présenterons le formalisme de la méthode des ondes planes augmentées linearisées (FP-LAPW) utilisée dans cette étude, ainsi qu'une description de l'algorithme du code de calcul WIEN2K.

Le troisième chapitre est consacré aux résultats et discussions : premièrement, nous présentons la structure cristalline de nos matériaux étudiés et les détails de calcul. Ensuite nous présentons nos résultats et leurs interprétations relatifs aux propriétés structurales, électroniques, de composant $\text{BaFe}_4\text{As}_{12}$.

Enfin une conclusion générale résumant nos résultats.

Références :

[1] P. Berastegui, S.Hull and S-G. Eriksson, *J. Phys. Condens. Matter.* 13, 5077 (2001)

[2] Puyet, M. Développement de nouveaux matériaux thermoélectriques avancés de Structure skutterudite, Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, (2004).

[3] Sharp, J. W. Jones, E. C. Williams, R. K. Martin, P. M. Sales, B. C. *Journal of Applied Physics*(1995), 78, 1013.

[4] Nolas, G. S. Cohn, J. L. Slack, G. A. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* (1998), 58, 164.



CHAPITRE I
LES
SKUTTEREDITES

Chapitre I Les skutterudites

| | |
|---|----|
| I.1.Introduction..... | 5 |
| I.2. Les skutterudites binaires MX_3 | 6 |
| I.2.1.Structure cristallographique et symétrie des différents sites | 6 |
| I.3. Les skutterudites remplies $R_yM_4X_{12}$ ($y \sim 1$) | 10 |
| I.3.1. Structure cristallographique et symétrie ponctuelle du site 2a | 11 |
| I.3.2.Les skutterudites partiellement remplies $R_y(MM')_4X_{12}$ ($y < 1$) | 13 |
| I.4.Structure cristalline de $BaFe_4As_{12}$ | 15 |
| I.5.Skutterudites pour applications thermoélectriques | 16 |
| Conclusion..... | 17 |
| Référence | 18 |

I.1.Introduction

Les skutterudites binaires MX_3 (avec M un métal de transition et X un pnictogène P, As, Sb) sont une famille dérivée du minéral $CoAs_3$ présent dans les gisements de cobalt de la ville norvégienne éponyme de Skutterud.

En 1977, Jeitschko et al. Insèrent pour la première fois une terre-rare dans les cages X_{12} des skutterudites binaires pour former une skutterudite ternaire ou skutterudite remplie de formule RM_4X_{12} (R=La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb, U, Th ; M= Fe, Ru, Os et X=P, As, Sb). L'insertion de cet ion électropositif peut conduire à des propriétés thermoélectriques excellentes à hautes températures, grâce à une décroissance de la conductivité thermique due au mouvement local dit de "rattling" des ions dans leurs cages d' X_{12} .

Les propriétés physiques des skutterudites remplies à basse température présentent également un intérêt considérable. En effet, une très large variété d'états magnétiques et électroniques a pu être mise en évidence dans ces composés : ordre ferromagnétique, antiferromagnétique, semi-conducteur, semi-métal, transition métal-isolant.

Une revue sur les skutterudites remplies à basse de terre rare est proposée par Sales. Une base de données électronique est même accessible sur internet [1].

I.2. Les skutterudites binaires MX_3

I.2.1. Structure cristallographique et symétrie des différents sites :

Les skutterudites binaires de la forme MX_3 (avec M un métal de transition et X un pnictogène P, As, Sb) [2] sont une famille dérivée du minéral CoAs_3 présent à l'état d'impureté dans les gisements de cobalt de la ville norvégienne de Skutterud. Leur structure, définissant un nouveau type, a été établie en 1928 par Oftedal.

Elles cristallisent dans le groupe d'espace $\text{Im}\bar{3}$ (groupe n°204) [3]. La structure cristalline est constituée d'un sous réseau cubique simple d'atomes M occupant les positions cristallographiques 8c ($1/4, 1/4, 1/4$), les atomes X occupant les positions cristallographiques 24g (0, y, z). La maille cubique centrée contient 32 atomes (figure 1).

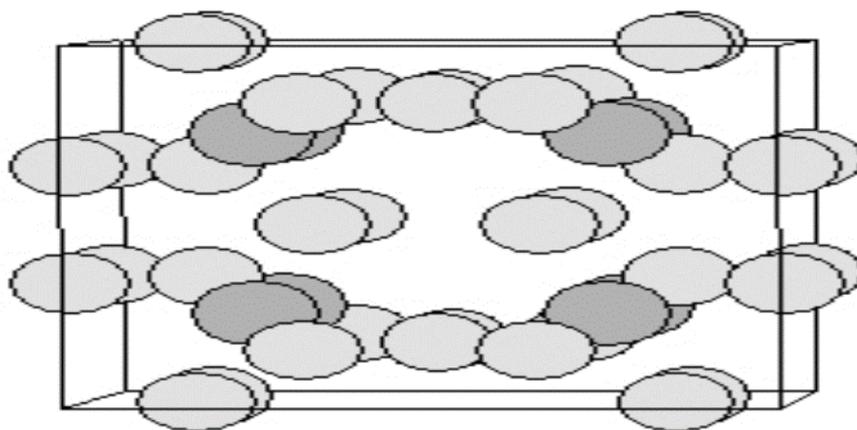


Figure I- 1- : Maille cubique centrée de la structure skutterudite. Le métal de transition est représenté en gris sombre et le pnictogène en gris clair. Connaissant le groupe d'espace, la structure cristallographique est complètement déterminée par la connaissance des trois paramètres y, z (positions des atomes X) et a (paramètre de maille).

Elle peut alors être décrite de deux manières complémentaires :

- la figure (1-a) montre la structure skutterudite en plaçant un atome M (site 8c) à l'origine de la maille. 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 X-X.

- la figure (1-b) 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 M-X, et on voit alors clairement apparaître une cage volumineuse entre les huit octaèdres MX_6 , centrée en 2a.

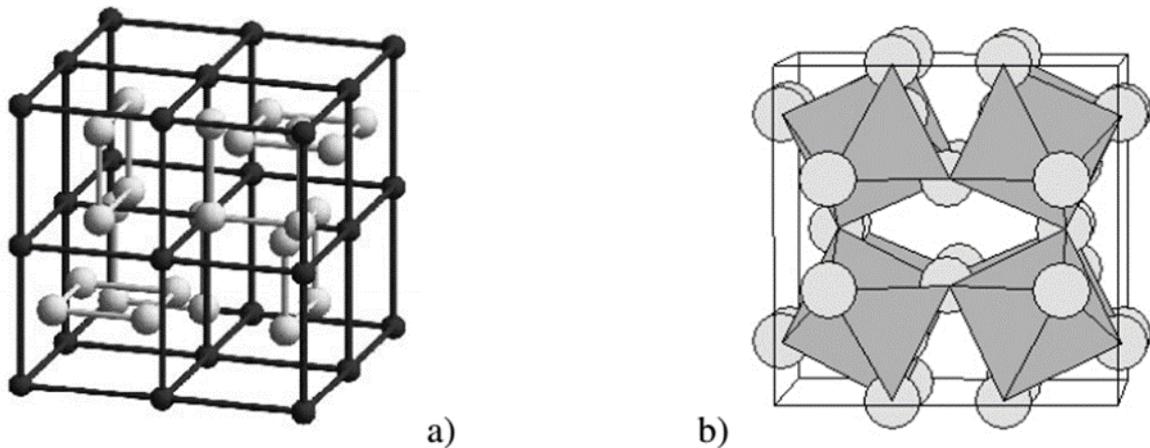


Figure –I- 2- : Maille de la structure skutterudite. a) l'origine est prise en plaçant un atome M (site 8c) à l'origine de la maille. Les anneaux rectangulaires de pnictogènes apparaissent en gris. b) l'origine est prise en position 2a de la structure cristallographique. Les octaèdres de coordination du métal de transition sont représentés en gris sombre, et les atomes de pnictogène en gris clair.

Cette seconde représentation permet d'obtenir une « généalogie » de la structure skutterudite qui peut se concevoir comme résultante d'une perte de symétrie de la structure perovskite ReO_3 (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$, n°221).

Celle-ci est constituée d'atomes de rhénium situés au centre d'octaèdres réguliers, deux octaèdres proches voisins partageant un sommet avec un angle $Re-O-Re$ de 180° (figure I- 2). Le passage de la structure cubique lacunaire ReO_3 à la structure cubique lacunaire de CoX_3 se fait en tiltant les octaèdres MX_6 , avec au passage un doublement de la maille élémentaire.

De la même manière que la structure perovskite, la structure skutterudite fait alors apparaître des cages volumineuses correspondant aux sites 2a de la structure cristallographique. Dans la structure perovskite, les plans X4 sont carrés, ce qui correspond à $y+z=1/2$ (relation dite d'Oftedal). La déformation de la structure lors du passage à la skutterudite fait perdre ce caractère : pour les skutterudites vides (site 2a inoccupé), $y+z$ est voisin de 0,49.

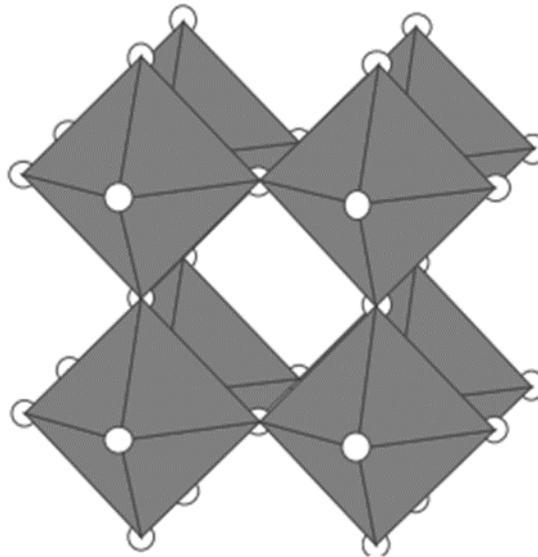


Figure I- 3- : Structure perovskite (la maille élémentaire ne contient qu'un seul octaèdre ReO_6).

Pour que l'octaèdre de pnictogène au centre duquel se trouve le métal de transition soit régulier, les coordonnées du pnictogène y et z doivent vérifier La relation :

$$8y \cdot (2z - 1) = 8z - 3 \quad (\text{I.1})$$

Ce qui est le cas pour la structure perovskite (pour cette dernière, $y=z=1/4$). Les déviations à cette relation observées pour les skutterudites correspondent à une distorsion des octaèdres.

La figure I- 2 situe quelques skutterudites binaires par rapport à la relation d'Oftedal (anneaux carrés de pnictogènes) et à la condition d'obtention d'octaèdres réguliers. Les coordonnées y et z du site pnictogène dévient par rapport aux deux relations. Le type de déformation observé est le même quel que soit l'élément pnictogène X. Le groupe ponctuel de symétrie de l'octaèdre déformé est 3.

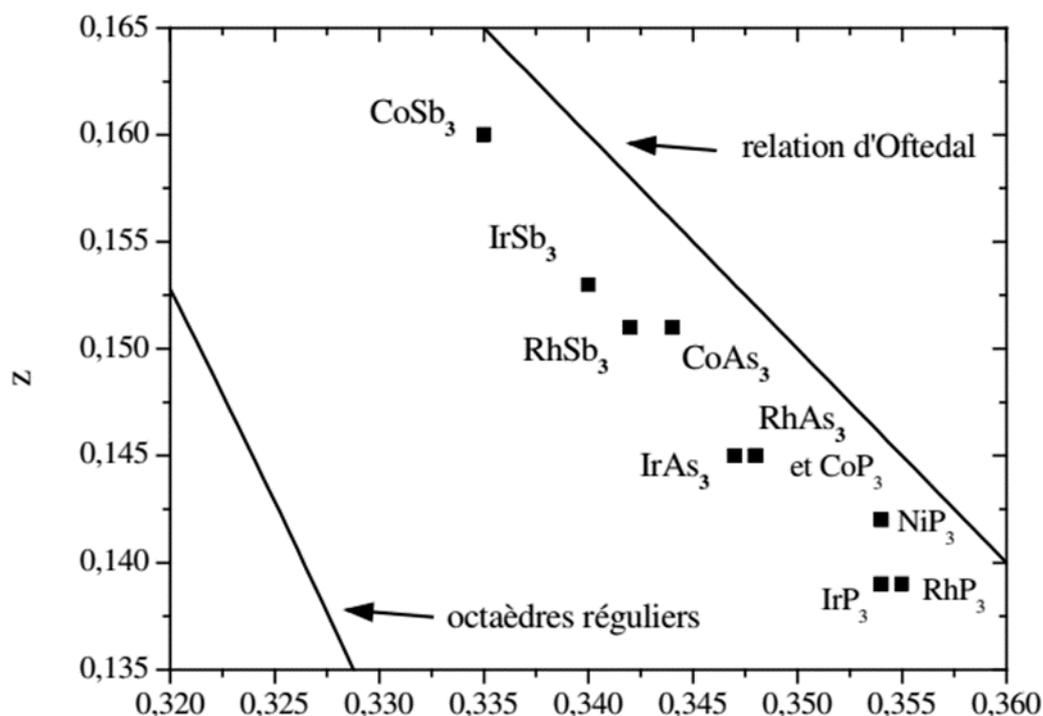


Figure I- 4 : Situation des skutterudites binaires par rapport à la relation d’Oftedal et à la symétrie octaédrique. Les paramètres structuraux sont tirés de [2] pour MSb₃ et MAs₃ et de [4] pour MP₃.

Tableau I-1- : Paramètre de maille, principales distances interatomiques et angles de l’octaèdre CoSb₆ dans la skutterudite binaire CoSb₃ [2]

| Distance en Å , déviation <0.005Å, angles en ° | | | | | | | |
|--|-------|-------|-----------|------------|------------|--------------------|---------------------|
| A | y | Z | d (M-6Sb) | d (Sb-1Sb) | d (Sb-1Sb) | Angles (Sb-CoSb) 2 | Angles (Sb-Co-Sb) 2 |
| 9.0347 | 0.335 | 0.160 | 2.524 | 2.855 | 3.000 | 94.17 | 85.85 |

Le tableau I-1 résume les propriétés cristallographiques de la skutterudite binaire la plus étudiée : CoSb₃. Il fait clairement apparaître la déformation de la structure par rapport à la structure perovskite : les anneaux carrés de pnictogène sont devenus rectangulaires, et les octaèdres MX₆ sont déformés. Les deux représentations de la maille font apparaître deux types

de liaisons prédominantes : les liaisons M-X au sein des octaèdres et les liaisons X-X à l'intérieur des anneaux rectangulaires de pnictogènes. Du fait de la très faible différence d'électronégativité entre les éléments M et X, ces deux types de liaisons ont un caractère très covalents.

Le tableau I- 2 résume les paramètres de maille et longueurs de liaisons pour les neuf skutterudites binaires MX₃ avec M=Co, Rh, Ir et X=P, As, Sb. Les liaisons des deux types sont courtes (de l'ordre de la somme des rayons covalents), ce qui met bien en évidence leur Caractère covalent

Tableau I- 2- : Paramètres de maille et principales distances interatomiques pour les skutterudites binaires MX₃ [2, 4, 5]. Les distances sont données en Å.

| Composé | A | d (M-6Sb) | d (Sb-1Sb ₁) | d (Sb-1Sb ₂) |
|-------------------|--------|-----------|--------------------------|--------------------------|
| CoSb ₃ | 9.0347 | 2.524 | 2.855 | 3.000 |
| RhSb ₃ | 9.2322 | 2.624 | 2.788 | 2.917 |
| IrSb ₃ | 9.2533 | 2.617 | 2.832 | 2.961 |
| CoAs ₃ | 8.2057 | 2.337 | 2.478 | 2.560 |
| RhAs ₃ | 8.4507 | 2.437 | 2.451 | 2.569 |
| IrAs ₃ | 8.4673 | 2.439 | 2.456 | 2.591 |
| CoP ₃ | 7.7073 | 2.089 | 2.240 | 2.340 |
| RhP ₃ | 7.9951 | 2.185 | 2.227 | 2.323 |
| IrP ₃ | 8.0151 | 2.188 | 2.233 | 2.340 |

I.3. Les skutterudites remplies R_yM₄X₁₂ (y~1) :

Jeitschko et Braun [6] ont montré en 1977 qu'il est possible d'insérer une terre-rare dans le site 2a de la skutterudite binaire (entre les octaèdres MX₆) 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 élément possédant un électron de moins (fer, ruthénium ou osmium) pour compenser les électrons apportés par l'ion électropositif. Depuis lors, il a été montré que de nombreux autres éléments peuvent être insérés dans la structure : alcalino-terreux [7,8], thorium [9], uranium [10], sodium ou potassium [11], thalium [12], ... Enfin, il a été montré que l'insertion d'un ion électropositif permet de réduire fortement la contribution du réseau à la conductivité thermique [13].

I.3.1. Structure cristallographique et symétrie ponctuelle du site 2a :

Les skutterudites remplies ont une structure cristallographique analogue à celle des skutterudites binaires : elles cristallisent dans le groupe d'espace $Im\bar{3}$, avec l'ion électropositif en site 2a du groupe d'espace, le métal de transition en site 8c et le pnictogène en site 24g (voir figure I-5).

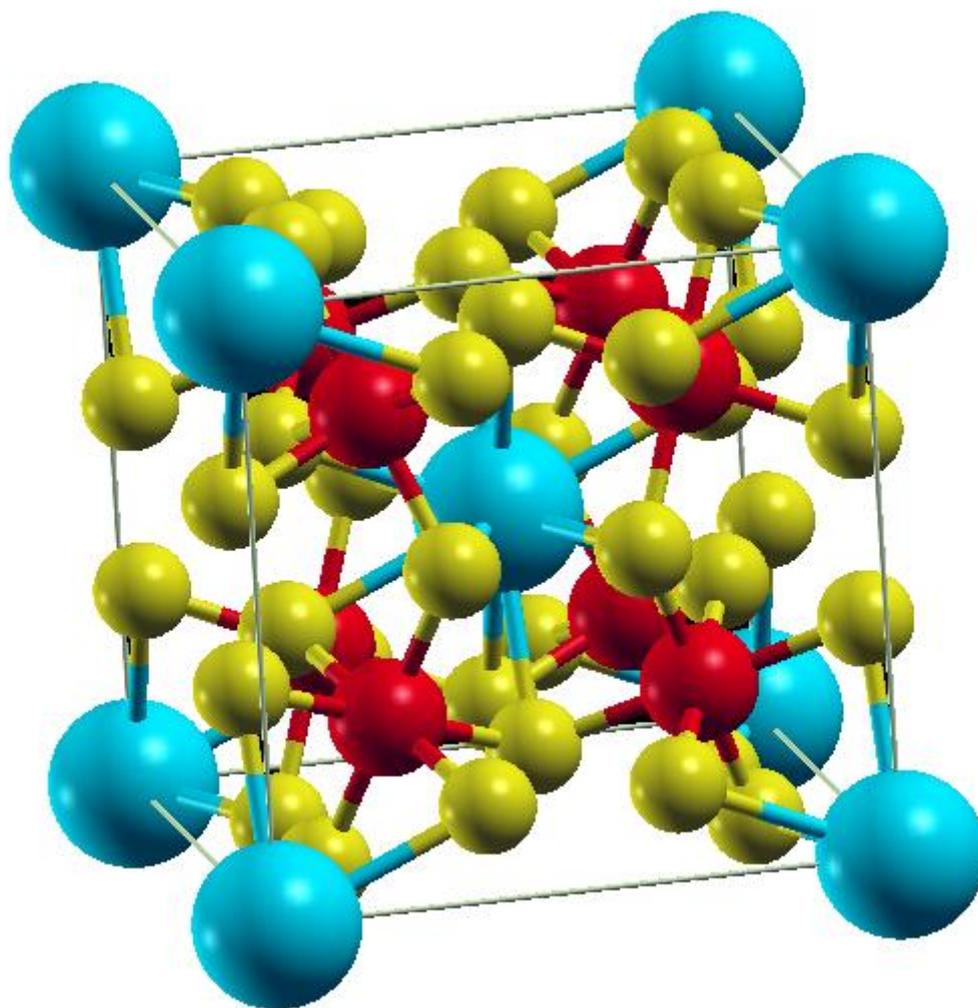


Figure I- 5- : Maille de la structure skutterudite remplie. La terre-rare est représentée en bleu, le métal de transition en rouge et le pnictogène en vert.

La formule générale d'une skutterudite remplie est donc $R_2M_8X_{24}$, ou de manière plus commune RM_4X_{12} en considérant la maille unitaire rhomboédrique.

Tableau I-3- : Taille de la cage en position cristallographique 2a dans les skutterudites binaires [5] en Å.

| CoSb ₃ | RhSb ₃ | IrSb ₃ | CoAs ₃ | RhAs ₃ | IrAs ₃ | CoP ₃ | RhP ₃ | IrP ₃ |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1.892 | 2.024 | 2.040 | 1.825 | 1.934 | 1.931 | 1.763 | 1.909 | 1.906 |

Comme le montre le tableau I-3, la taille de la cage (obtenue ici en soustrayant à la distance entre les sites 2a et 24g le rayon covalent de l'antimoine, pris égal à la moitié de la distance moyenne Sb-Sb [5]) est grande par rapport aux rayons ioniques des terres-rares, et ce tout particulièrement dans les skutterudites à base d'antimoine.

Il n'y a donc pas de variation brutale du paramètre de maille avec le remplissage (il passe de 9,035 Å dans CoSb₃ à 9,135 Å dans CeFe₄Sb₁₂, soit une augmentation de l'ordre du pour cent), et l'ion électropositif est faiblement lié à son environnement.

Ceci se traduit par une amplitude de vibration importante, et donc par des paramètres de déplacement thermique B élevés (facteurs de Debye-Waller) qui sont environ trois fois plus élevés pour la terre-rare que pour le pnictogène ou le métal de transition.

Nous verrons par la suite que cette propriété a des conséquences importantes sur les propriétés de transport thermique.

Une première conséquence est l'impossibilité de synthétiser des phases skutterudites stables avec des terres-rares lourdes (aucune skutterudite stable ne peut être synthétisée avec une terre-rare plus lourde que le terbium, hormis avec l'ytterbium qui peut être divalent ou au moins à valence non-entière) à cause de la contraction lanthanidique : l'atome de terre-rare n'est alors plus suffisamment lié à son environnement.

Pour les antimoniures, la stabilité se limite à Eu et Yb. Les premières couches de coordination de l'atome de terre-rare sont représentées figures I-6a-c, b et les distances correspondantes sont Résumées dans le tableau I- 6 en prenant pour exemple CeFe₄Sb₁₂

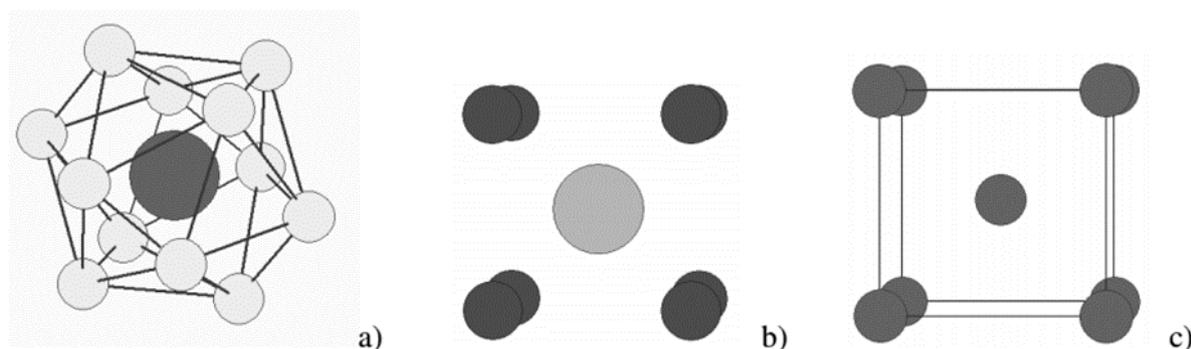


Figure I-6 : Premières couches de coordination de l'atome de terre-rare en site 2a. a) icosaèdre de pnictogènes. b) cube de métaux de transition. c) cube de terres-rares.

Tableau I- 4- : Distances entre le cérium en site 2a et ses plus proches voisins dans $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$

en Å

| $12x\text{Sb}_1$ | $8x\text{Fe}$ | $24x\text{Sb}_2$ | $8x\text{Ce}$ |
|------------------|---------------|------------------|---------------|
| 3.396 | 3.956 | 5.728 | 7.911 |

I.3.2. Les skutterudites partiellement remplies $\text{R}_y(\text{MM}')_4\text{X}_{12}$ ($y < 1$) :

Nous avons vu que lors du passage de CoSb_3 à $\text{R}_y\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$, le comportement semi-conducteur bénéfique pour le pouvoir thermoélectrique est perdu.

Une solution pour restaurer cet état semi-conducteur serait de substituer partiellement le fer par du cobalt ou du nickel pour former des composés de la forme $\text{RFe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$ [14].

Un décompte électronique montre que dans le cas d'une terre-rare trivalente, $x=3$ permettrait d'obtenir un composé isoélectronique de CoSb_3 .

Cependant, il a été montré que le taux de remplissage de la cage est lié au taux de substitution x , et que les tentatives de substitutions conduisent à la formation de skutterudites partiellement remplies de formule générale $\text{R}_y\text{Fe}_{4-x}(\text{Co/Ni})_x\text{Sb}_{12}$ [15, 16] avec y proche de 1 pour $x=0$ et proche de 0 pour $x=4$ (cobalt) ou $x=2$ (nickel).

En conséquence, Meisner et coll. ont proposé de décrire la structure des skutterudites partiellement remplies par un modèle de solution solide entre deux compositions extrêmes, l'une correspondant à une skutterudite binaire et l'autre à une skutterudite totalement Remplie [17].

Autrement dit, pour une substitution du fer par le cobalt $\text{R}_y\text{Fe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ correspondrait

$(4-x).RFe_4Sb_{12+x}.Co_4Sb_{12}$ avec une cage vide, et pour une substitution du fer par le nickel $R_yFe_{4-x}Ni_xSb_{12}$ correspondrait à $(4-x).RFe_4Sb_{12+x}.Fe_2Ni_2Sb_{12}$. Ce modèle impose la relation $y = (4-x)/4$, qui est effectivement vérifiée dans la série $Ce_yFe_{4-x}Co_xSb_{12}$ présentée par Meisner et coll. Malgré l'interdépendance de x et y , de nombreux auteurs ont montré qu'il est possible d'optimiser la concentration de porteurs de charge du matériau à la fois en type p (skutterudites riches en fer) et en type n (skutterudites riches en cobalt ou en nickel) en modifiant la composition (voir par exemple [18, 19]). Dans ce cadre, des pouvoirs thermoélectriques proches de $200 \mu V.K^{-1}$ à 300K ont été observés par Chapon et coll. dans la série $Ce_yFe_{4-x}Ni_xSb_{12}$ [16], soit des valeurs assez proches de celles de $CoSb_3$.

L'aspect le plus intéressant des skutterudites partiellement remplies est la diminution importante de la contribution du réseau à la conductivité thermique observée par rapport aux skutterudites remplies. En effet, un gain pouvant aller jusqu'à un facteur 2 a été observé pour certaines compositions présentant un taux de remplissage fractionnaire.

Cette diminution importante de λL semble être liée à une diffusion importante des phonons par des masses entre la lacune et la terre-rare. Ce modèle de fluctuation de masse [17] explique bien le fait qu'un minimum de la contribution des phonons à la conductivité thermique est présent pour des taux de remplissage y proches de 0,3. La valeur de λL est alors proche de celle de la conductivité thermique de réseau minimale calculée, et elle est du même ordre que la contribution électronique.

Les meilleurs facteurs de mérite adimensionnels dans des skutterudites ont été observés pour des skutterudites partiellement remplies et atteignent des valeurs nettement supérieures à l'unité, ce qui en fait les meilleurs matériaux pour la génération d'électricité par effet thermoélectrique dans la gamme de température 550K-800K. Le tableau I-5 résume les propriétés thermoélectriques de quelques skutterudites partiellement remplies à la température correspondant au maximum de ZT.

Tableau I- 5- : Propriétés de transports de quelques skutterudites partiellement remplies à la température correspondant au maximum de ZT.

| | Type | ρ ($m\Omega.cm$) | S ($\mu V.K^{-1}$) | $\lambda(mW.cm^{-1}.K^{-1})$ | ZT _{max} | T(ZT _{max}) (K) |
|---|----------|----------------------------|-------------------------|------------------------------|-------------------|------------------------------|
| Ce_{0.28}Fe_{1.52}Co_{2.48}Sb₁₂ | P | 1.7 | 240 | 24 | 1.1 | 750 |
| Yb_{0.19}Co₄Sb₁₂ | N | ~1 | -220 | ~30 | 1 | 600 |
| Ba_{0.3}Co_{3.02}Ni_{0.05}Sb₁₂ | N | 0.7 | ? | ~40 | 1.25 | 900 |
| Ba_{0.27}Co_{3.02}Fe_{0.98}Sb₁₂ | P | 1.5 | 200 | 23 | 0.9 | 750 |
| Ba_{0.24}Co₄Sb₁₂ | N | 0.45 | -170 | ~50 | 1.1 | 850 |

I.4. Structure cristalline de BaFe₄As₁₂ :

BaFe₄As₁₂ appartient à la famille des skutterudites remplies ("filled skutterudite"). Il cristallise dans une structure cubique centrée visible sur la figure I-7 .Le groupe d'espace est Im⁻³ et le groupe ponctuel est T5h. Le paramètre de maille est de 8.3975Å. La terre rare Ba (en blue, en (0, 0,0,)) remplit les cages icosaédriques d'antimoine AS (en vert, en (0,0.3474, 0.1534) et équivalents), les atomes d Fe sont en rouge et sont aux positions (0.25, 0.25, 0.25) et leurs équivalents. La masse molaire est 1259.44 g/mol.

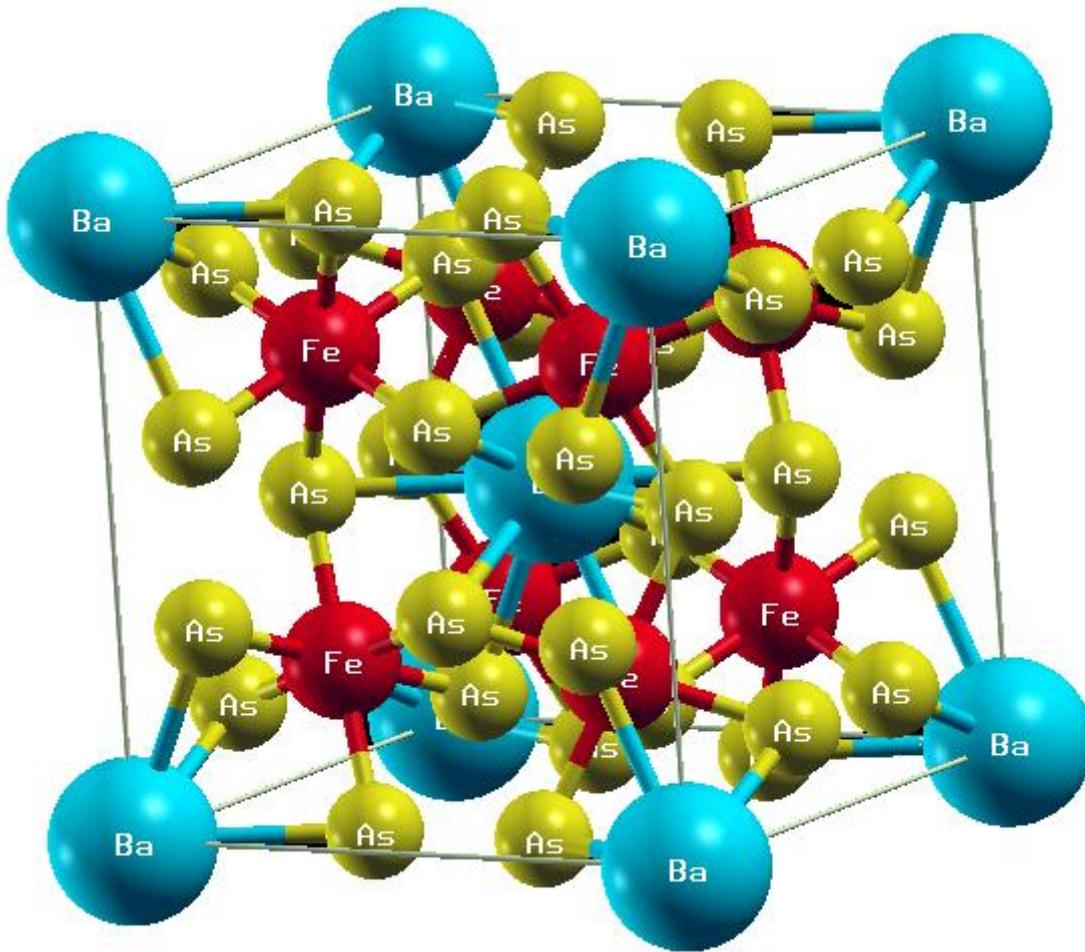


Figure I- 7 : Maille de la structure skutterudite remplie. La terre-rare est représentée (Ba en bleu), le métal de transition (Fe en rouge) et le pnictogène (As en vert).

I.5. Skutterudites pour applications thermoélectriques :

Les générateurs thermoélectriques et les dispositifs de refroidissement présentent plusieurs avantages par rapport à d'autres technologies de conversion d'énergie : ils sont fiables, peuvent fonctionner sans surveillance dans des environnements hostiles, et sont également respectueux de l'environnement. Toutefois, leur application a été limitée jusqu'à présent en raison de l'efficacité de conversion relativement faible des matériaux thermoélectriques traditionnels utilisés dans les dispositifs. De nouveaux matériaux plus efficaces sont nécessaires.

Les résultats récents sur les propriétés physico-chimiques et de transport des matériaux skutterudite sont montrés que leur conductivité thermique en réseau est trop élevée pour obtenir un coefficient de mérite élevé. Plusieurs approches ont été récemment proposées pour diminuer la conductivité thermique du réseau des matériaux skutterudite. Ils sont décrits et illustrés par des résultats expérimentaux récents. Il est démontré qu'une faible conductivité thermique peut être atteinte et que des valeurs de ZT élevées sont possibles pour les skutterudites [20].

I.6.Conclusion :

Tout au long de ce chapitre, on a illustré les améliorations qui ont été obtenues depuis les skutterudites binaire jusqu' aux skutterudites remplies.

En outre, bien que les skutterudite restent une technologie en cours de développement, on a suivi l'évolution et la simplification des principaux procédés mis en œuvre ces dernières années par les laboratoires académique et les centres de recherche industrielle pour développer les skutterudites.

Référence :

- [1] Marie-Aude Measson, La skutterudite $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$: supraconductivité et corrélation, 8/12/2005.
- [2] A. Kjekshus and T. Rakke, Compounds with the skutterudite type crystal structure - III- Structural data for arsenides and antimonides, *Acta Chemica Scandinavia*, Vol. 28 (1974), pp. 99.
- [3] I. Z. Oftung, Die Kristallstruktur von skutterudit und speiskobalt chloanthit, *Zeitschrift fuer Kristallographie*, Vol. 66 (1928), pp. 517.
- [4] S. Rundquist and N. O. Ersson, Structure and bonding in skutterudite type phosphides, *Ark. Kemi*, Vol. 30, No. 10 (1968), pp. 103.
- [5] 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*, Vol. 79 (1996), pp. 4002.
- [6] W. Jeitschko and D. J. Braun, $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ with filled CoAs type structure and isotypic Ln_xMyPz , *Acta Crystallographica*, Vol. 33 (1977), pp. 3401.
- [7] N. T. Stetson, S. M. Kauzlarich and H. Hope, The synthesis and structure of two filled skutterudite compounds $\text{BaFe}_4\text{Sb}_{12}$ and $\text{BaRu}_4\text{Sb}_{12}$, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 91 (1991), pp. 140.
- [8] C. B. H. Evers, L. Boonk and W. Jeitschko, Alkaline earth transition metal antimonides $\text{AT}_4\text{Sb}_{12}$ with $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ structure, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, Vol. 620 (1994), pp. 1028.
- [9] D. J. Braun and W. Jeitschko, Thorium containing pnictides with the $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$ structure, *Journal of the Less-Common Metals*, Vol. 76 (1980), pp. 33.
- [10] G. P. Meisner, M. S. Torikachvili, K. N. Yang *et coll.*, $\text{UFe}_4\text{P}_{12}$ and $\text{CeFe}_4\text{P}_{12}$: nonmetallic isotopes of superconducting $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$, *Journal of Applied Physics*, Vol. 57, No. 8 (1985), pp. 3073.
- [11] A. Leithe-Jasper, W. Schnelle, H. Rosner *et coll.*, Ferromagnetic Ordering in Alkali Metal Iron Antimonides: $\text{NaFe}_4\text{Sb}_{12}$ and $\text{KFe}_4\text{Sb}_{12}$, *Physical Review Letters*, Vol. 91 (2003), pp. 037208.
- [12] B. C. Sales, B. C. Chakoumakos and D. Mandrus, Thermoelectric properties of thallium filled skutterudites, *Physical Review B*, Vol. 61 (2000), pp. 2475.

- [13] D. T. Morelli and G. P. Meisner, Low temperature properties of the filled skutterudite $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$, *Journal of Applied Physics*, Vol. 77 (1995), pp. 3777.
- [14] B. C. Sales, D. Mandrus and R. K. Williams, Filled skutterudite antimonides: a new class of thermoelectric materials, *Science*, Vol. 272 (1996), pp. 1325.
- [15] D. T. Morelli, G. P. Meisner, B. Chen *et coll.*, Cerium filling and doping of cobalt triantimonide, *Physical Review B*, Vol. 56 (1997), pp. 7376.
- [16] L. Chapon, D. Ravot and J. C. Tedenac, Nickel substituted skutterudites- synthesis, structural and electrical properties, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 282 (1999), pp. 58.
- [17] G. P. Meisner, D. T. Morelli, S. Hu *et coll.*, Structure and lattice thermal conductivity of fractionally filled skutterudites- solid solutions of fully filled and unfilled end members, *Physical Review Letters*, Vol. 80 (1998), pp. 3551.
- [18] X. F. Tang, L. M. Zhang, R. Z. Yuan *et coll.*, High temperature thermoelectric properties of n-type $\text{Ba}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, *Journal of Materials Research*, Vol. 16, No. 12 (2001), pp. 3343.
- [19] X. Tang, L. Chen, T. Goto *et coll.*, Effects of Ce filling fraction and Fe content on the thermoelectric properties of Co rich $\text{Ce}_y\text{Fe}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$, *Journal of Materials Research*, Vol. 16, No. 3 (2001), pp. 837.
- [20] T. Caillat, A. Borshchevsky, J. -P. Fleurial, *Proceedings of the XIth International Conference on Thermoelectrics*, pp. 98, 1993.



CHAPITRE II
METHODES DE
CALCUL

Chapitre II Méthode de calcul

| | |
|--|----|
| II.1 Introduction..... | 22 |
| II. 2. Le problème à N corps | 23 |
| II.3 Equation de Schrödinger | 23 |
| II.4. Présentation d'un hamiltonien d'un cristal..... | 24 |
| II.4.1. L'expression de l'hamiltonien | 24 |
| II.5 Approximation de Born-Oppenheimer | 26 |
| II.6. Approximation de Hartee | 27 |
| II.7. Approximation de Hartee-Fock | 28 |
| II.8.Théorèmes de Hohenberg et Khon | 30 |
| II.8.1. Origine de la DFT | 31 |
| II.8.2. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité(DFT) | 31 |
| II.8.3. Cadre de la DFT | 32 |
| II.9.La Densité électronique | 32 |
| II.9.1. Définition de la Densité électronique | 32 |
| II.10. Les équations de Kohn-Sham | 33 |
| II.10.1. Résolution des équations de Kohn-Sham | 34 |
| II.11. Approximation de la densité locale (LDA) | 36 |
| II.12. Approximation du gradient généralisé (GGA) | 37 |
| II.13.La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) | 37 |
| II.14. La méthode des ondes planes augmentées (APW) | 38 |
| II.15. Ondes planes augmentées linéarisées | 40 |

| | |
|---|-----------|
| II.16. Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW | 41 |
| II.17. Méthodes ab- initio | 42 |
| II.18. Wien2k..... | 42 |
| II.19. Description générale du code de simulation WIEN2k | 42 |
| II.20. Le code de calcul Wien2k | 43 |
| II.21. Structure du code Wien2k | 45 |
| II.22. Conclusion..... | 46 |
| Référence..... | 47 |

II.1 Introduction

La compréhension des différentes propriétés des matériaux consiste à étudier le système d'électrons et de noyaux fortement interagissant qui le constituent. Malheureusement la résolution de l'équation de Schrödinger pour un tel système est extrêmement difficile, il faut donc faire recours à diverses approximations. Une des méthodes les plus utilisées est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), développée par Hohenberg et Kohn [1].

L'objectif principal de la (DFT) est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique qui dépend de $3N$ variables (N est le nombre total de particules du système) par la densité électronique est seulement fonction de trois variables, il s'agit donc d'une quantité plus facile à traiter tant mathématiquement que conceptuellement. Le principe de la (DFT) consiste en une reformulation du problème quantique à N corps en un problème mono corps.

Il existe plusieurs méthodes de calcul des propriétés des solides et leur point commun est la résolution de l'équation de Kohn et Sham de façon auto cohérente. Cette dernière est l'origine de plusieurs méthodes numériques, parmi ces méthodes qui sont utilisées dans le calcul ab-initio, la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (FP-LAPW : Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) qui permettent de gagner plusieurs ordres de grandeur dans le temps de calcul qui seront présentées dans les paragraphes suivants [57].

II. 2. Le problème à N corps :

La fonction d'onde de N électrons dépende de 3N coordonnées spatiales et de N coordonnées de spins. Où N est le nombre d'électrons. Par exemple, nous prenons l'atome d'oxygène qui possède Z=8 électrons.

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_7, \vec{x}_8) \quad (\text{II.1})$$

Donc, sa fonction d'onde contient $4 \times 8 = 32$ variables. Pour stocker cette fonction sur un tableau de 10 valeurs par coordonnées des 8 électrons, il faut $10^{1 \times 4 \times 8} = 10^{32}$ octets soit 10^{20} To! (si l'on admet que chaque valeur est stockée sur 1 octet). En postulant un moyen destockage futuriste ayant un débit de 1 To/s, il faudra tout de même 3 169 milliards d'années pour écrire la fonction d'onde (sachant que l'univers est vieux d'environ 13,7 milliards d'années !) [2].

Plusieurs questions sont apparues autour de ce problème : Comment résoudre le Problème à N corps ? Autrement dit, comment obtenir l'état fondamental du système à partir de l'équation de Schrödinger ?, sachant qu'à partir de trois corps en interaction, il est impossible de répondre à cette question exactement.

Pour répondre à toutes ces questions des nombreuses approches ont été développées pour franchir cette difficulté.

Premièrement, on trouve l'approximation de Born-Oppenheimer suivie par l'approximation de Hartree et aussi l'approximation de Hartree-Fock.

Ensuite la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité qui repose sur la notion de la densité comme une quantité dépendante de 3 variables seulement.

II.3 Equation de Schrödinger :

L'état d'un système à M noyaux et N électrons est décrit en mécanique quantique par une fonction d'onde ψ satisfaisant à l'équation de

Schrödinger [3] :

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II-2})$$

Où H représente l'hamiltonien du système cristallin, ψ sa fonction propre et E l'énergie propre.

La fonction d'onde ψ dépend de toutes les particules de cristal.

L'hamiltonien H contient différentes formes d'énergie :

$$H = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{N-N} + V_{e-N} \quad (\text{II.3})$$

Dans cette expression T_n et T_e sont les opérateurs énergie cinétique des noyaux et des électrons qui s'expriment tout deux sous la forme de sommes de contributions individuelles :

$$\hat{T}_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{R}_i}{M_n} \quad (\text{II.4})$$

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla^2 \vec{r}_i}{M_e} \quad (\text{II.5})$$

Les opérateurs énergie potentielle : noyau-noyau, électron-noyau électron-électron sont les sommes des interactions coulombiennes entre particules chargées :

$$\hat{V}_{n-n} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad (\text{II.6})$$

$$\hat{V}_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.7})$$

$$\hat{V}_{e-e} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.8})$$

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger (I-2) n'est possible que pour les systèmes hydrogénéoides mais dans la plupart de cas, il faut faire recours à des approximations, en particulier à celle de Born-Oppenheimer.

II.4. Présentation d'un hamiltonien d'un cristal

II.4.1. L'expression de l'hamiltonien

D'une manière générale, on cherche à modéliser un système quantique formé de N_n noyaux (situés en R_n , de charge Z_n et de masse m_n), et de N_e électrons (situés en r_i) en interaction coulombienne. On détermine l'état fondamental d'un système quantique en résolvant l'équation de Schrödinger sous la forme suivante :

$$H\Psi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_n) = E_n \Psi_n(\vec{r}_i, \vec{R}_n) \quad (\text{II.9})$$

Où la fonction d'onde est associé au niveau d'énergie E_n , H est l'opérateur Hamiltonien du système $\{N_n \text{ noyaux} + N_e \text{ électrons}\}$, sa forme est :

$$H = \hat{T} + \hat{V} \quad (\text{II.10})$$

Avec \hat{T} et \hat{V} sont les opérateurs associés respectivement à l'énergie cinétique et l'énergie potentielle.

Le problème général peut être posé sous la forme d'une équation du mouvement de toutes les particules présentées dans le cristal. Plus précisément, si le système est composé de « N

électrons » et « M noyaux », on exprime ces opérateurs sous la forme d'une somme d'opérateurs. L'hamiltonien exact du cristal (non relativiste) résulte de la présence des forces électrostatiques d'interaction : Répulsion où l'attraction suivant la charge des particules (ions, électrons).

$$\hat{T} = \hat{T}_e + \hat{T}_N \quad (\text{II.11})$$

$$\hat{V} = \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} \quad (\text{II.12})$$

H est un opérateur différentiel non relativiste comprend tous les formes d'énergie [4] :

❖ L'énergie cinétique des électrons \hat{T}_e :

$$\hat{T}_e = \sum_i \hat{T}_i = \sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right) \quad (\text{II.13})$$

❖ L'énergie cinétique des noyaux \hat{T}_n

$$\hat{T}_\alpha = \sum_\alpha \hat{T}_\alpha = \sum_\alpha \left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha \right) \quad (\text{II.14})$$

❖ L'énergie de répulsion entre des électrons (deux par deux) \hat{V}_e :

$$\hat{V}_e = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{V}_{ij} \quad (\text{II.15})$$

❖ L'énergie d'interaction entre des noyaux (deux par deux)

$$\hat{V}_n = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_\alpha - R_\beta|} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \hat{V}_{\alpha\beta} \quad (\text{II.16})$$

Où Z_α et Z_β sont les charges des noyaux α et β

❖ L'énergie d'attraction noyaux – électrons \hat{V}_{e-n} :

$$\hat{V}_{e-n} = \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_\alpha|} = \sum_{i,\alpha} \hat{V}_{i\alpha} \quad (\text{II.17})$$

On remplace les deux équations (I.11) et (I.12) dans (I.10), l'hamiltonien d'un cristal pourra être présenté sous la forme :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_e + \hat{V}_N + \hat{V}_{eN} \quad (\text{II.18})$$

La même chose si on remplace l'hamiltonien dans l'équation (I.2), on aura :

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_e + \hat{V}_N + \hat{V}_{eN} + \hat{V})\Psi = E\Psi \quad (\text{II.19})$$

Généralement, pour une molécule donnée, il y a plusieurs fonctions propres Ψ acceptables caractérisées par les différentes valeurs propres E associés.

Le calcul de l'énergie de l'état fondamental du système, c.-à-d. le minimum global de l'énergie est analytiquement très difficile pour la plupart des systèmes. Et malgré les connaissances mathématiques actuelles la résolution de l'équation (I.2) reste impossible.

II.5 Approximation de Born-Oppenheimer :

L'approximation de Born-Oppenheimer [5] considère que les noyaux sont très lourds et donc plus lents que les électrons. Les noyaux apparaissent comme immobiles.

Dans cette approximation, on étudier le mouvement des électrons dans le champ des noyaux supposés fixes. On néglige ainsi l'énergie cinétique T_n et l'énergie potentielle noyaux-noyaux devient une constante qu'on peut choisir comme la nouvelle origine des énergies. On définit alors l'hamiltonien électronique :

$$H = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (\text{II.20})$$

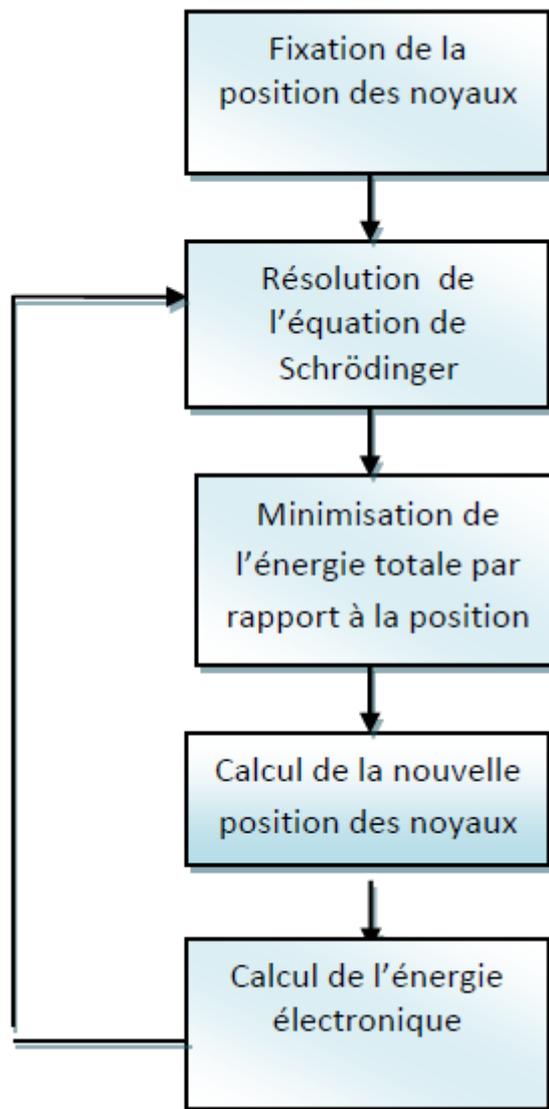


Figure II- 1- : Mise en oeuvre d'algorithmique de l'approximation de Born-Oppenheimer.

II.6. Approximation de Hartree :

Bien que l'approximation de Born-Oppenheimer ait traité la partie électronique seulement, nous sommes devant un problème à N corps à cause du terme d'interaction électron-électron.

Elle ne peut pas être résolue exactement pour d'un seul électron. *Douglas Hartree*(1927) [6] proposa une méthode permettant de calculer les fonctions d'onde et les énergies approchées d'ions et d'atomes.

Pour cela, l'idée de base de cette approximation consiste à considérer que les électrons se déplacent indépendamment les uns des autres, leur mouvement est décorrélé. Ainsi, si on

considère deux électrons 1 et 2, la probabilité de présence de l'électron de coordonnées r_1 dans l'orbitale 1 est indépendante de celle de l'électron de coordonnées r_2 .

L'Hamiltonien d'un tel système s'écrit :

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (\text{II. 21})$$

Où h est le Hamiltonien mono-électronique.

La fonction d'onde électronique qui permet de résoudre ce Hamiltonien est constituée d'un produit mono-électronique.

Elle est appelée produit de Hartree [7] (Hartree Product (HP)) :

$$\Psi^{HP}(x_1; x_2; \dots; x_N) = |\varphi_i(x_1)\varphi_j(x_2) \dots \varphi_k(x_N)| \quad (\text{II. 22})$$

Cette approximation est basée sur l'hypothèse d'électrons libres ce qui ne prend pas en considération les interactions entre les électrons et des états de spin. Un grand mérite de cette approche est d'avoir proposé une solution auto-cohérente au problème du système électronique [8]. Elle a quatre conséquences importantes :

- ✓ La répulsion coulombienne totale V_{e-e} du système électronique est surestimée.
- ✓ Simple à résoudre, mais ne donne pas de très bons résultats.
- ✓ Chaque électron ressent sa propre charge.
- ✓ Le principe d'exclusion de Pauli n'est pas pris en compte.

Une fonction d'onde plus raisonnable doit être antisymétrique lorsqu'on fait un échange de deux électrons [9]. Cette dernière conséquence étant plus grave, l'approximation de «Hartree- Fock » [10] prend en compte le spin pour la résolution de l'équation de Schrödinger.

II.7. Approximation de Hartree-Fock :

L'approximation de Hartree ne présente pas encore une solution de l'équation de Schrödinger. En effet, pour que le système décrit soit physiquement acceptable, les électrons doivent obéir au principe d'exclusion de Pauli (antisymétrique) C.-à-d. que l'échange de deux électrons dans la fonction d'onde doit entraîner l'apparition d'un signe négatif :

$$\Psi(x_1; x_2) = -\Psi(x_2; x_1) \quad (\text{II. 23})$$

D'abord, on cherche une solution approximative pour l'équation de Schrödinger électronique [11].

La généralisation de la méthode de Hartree qui prend en considération ces derniers critères est proposée en 1930 par *Fock Slater* [12], est connue par la méthode de Hartree Fock [13]. Cette généralisation est assurée en remplaçant les fonctions d'onde de Hartree par un déterminant de Slater ; on définit le déterminant de Slater comme un déterminant d'ordre N formé sur N spin orbitales distinctes qui sont des fonctions mono-électroniques des variables d'espace et de spin [14].

Ce théorème permet d'exprimer les fonctions d'ondes polyélectroniques en termes de combinaison linéaire de déterminant de Slater [14], c.-à-d le déterminant comprend les fonctions d'onde mono-électroniques comme combinaison linéaire de toutes les fonctions de Hartree. On écrit le déterminant de Slater comme [15] :

$$\begin{aligned} \Psi^s(x_1, x_2, \dots, x_N) &= |\phi_i(x_1)\phi_j(x_2) \dots \phi_k(x_N)\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_i(x_1) & \phi_j(x_1) & \dots & \phi_k(x_1) \\ \phi_i(x_2) & \phi_j(x_2) & \dots & \phi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_i(x_N) & \phi_j(x_N) & \dots & \phi_k(x_N) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (\text{II.24})$$

Sous la forme développée, ce déterminant de Slater s'exprime :

$$\Psi^s(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{q=1}^{N!} (-1)^{p_q} p_q \{ \phi_i(x_1) \phi_j(x_2) \dots \phi_k(x_N) \} \quad (\text{II.25})$$

Où P_q est un opérateur de permutation, P_q est le nombre de transpositions nécessaires pour obtenir la permutation.

Dans l'équation (I.24), le facteur $N!^{-1/2}$ s'assure que la condition de normalisation est réalisée [16], comme pour les spin-orbitales. Ce déterminant présente la propriété d'être orthonormé :

$$\langle \Psi^s | \Psi^s \rangle = 1 \quad (\text{II.26})$$

La permutation des coordonnées de deux électrons correspond à la permutation de deux lignes ou deux colonnes où le déterminant change le signe c.-à-d le déterminant satisfait le principe d'antisymétrie.

Cette méthode cherche l'état fondamental à partir du principe variationnel [17] pour trouver le ϕ_{SD} qui correspond à la plus petite valeur de l'énergie. On fait varier les $\{X_i\}$ à condition qu'ils gardent l'orthonormalité) pour obtenir l'énergie minimale [18, 19] :

$$E_{HF} = \min_{\phi_{SD}} E[\phi_{SD}] \quad (\text{II. 27})$$

$$E_{HF} = \min_{\phi_{SD}} \langle \phi_{SD} | \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} | \phi_{SD} \rangle \quad (\text{II. 28})$$

La première contribution est l'énergie cinétique des orbitaux non interactifs, le dernier est l'énergie du potentiel externe.

Dans le déterminant de Slater, l'interaction coulombienne produit deux termes :

$$\langle \phi_{SD} | \hat{V}_{ee} | \phi_{SD} \rangle = E_H[\phi_{SD}] + E_x[\phi_{SD}] \quad (\text{II. 29})$$

- ❖ Le premier terme est la contribution de Hartree.
- ❖ Le deuxième terme est l'intégrale d'échange [20].

Notons que cette méthode néglige toute corrélation entre les positions relatives de deux électrons en dehors de celle qui introduite par la forme antisymétrique de, ceci peut avoir une influence non négligeable sur la précision des calculs. Les équations de Hartree-Fock sont différentes de celles de Hartree par le terme d'échange avec une forme intégrale d'opérateur [21].

II.8. Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Le formalisme de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est basé sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn [31] :

Premièrement, Hohenberg et Kohn ont montré que l'énergie totale d'un gaz d'électrons en présence d'un potentiel extérieur est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$:

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{II.31})$$

Deuxièmement, Hohenberg et Kohn montrent que la valeur minimale de cette fonctionnelle est l'énergie exacte de l'état fondamental et que la densité qui conduit à cette énergie est la densité exacte de l'état fondamental. Les autres propriétés de l'état fondamental sont fonctionnelles de cette densité.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.32})$$

ρ_0 la densité de l'état fondamental La fonctionnelle de l'énergie totale de l'état fondamental s'écrit comme suit :

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r) \rho(r) dr + F[\rho] \quad (\text{II.33})$$

Où V_{ext} représente le potentiel externe agissant sur les particules.

Représente le potentiel externe agissant sur les particules.

La fonctionnelle $[F \rho(r)]$ est universelle pour n'importe quel système à plusieurs électrons puisqu'elle ne dépend que de la densité des électrons. Si la fonctionnelle $[F \rho(r)]$

est connue, alors, il sera relativement facile d'utiliser le principe variationnel pour déterminer l'énergie totale et la densité électronique de l'état fondamental pour un potentiel extérieur donné.

Malheureusement, le théorème de Hohenberg et Kohn ne donne aucune indication sur la forme de $[F \rho(\mathbf{r})]$.

II.8.1. Origine de la DFT :

La DFT trouve ses origines dans le modèle développé par *Llewellyn Thomas* [22] et *Enrico Fermi* [23, 24, 25]. Elle est basée sur le postulat référencé à la fin des années 1920.

Il stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en représentant son énergie cinétique selon une fonctionnelle de cette grandeur. Cependant, le manque de précision ainsi que l'impossibilité de traiter des systèmes moléculaires comme un modèle trop simple. En effet, le point faible de cette approche résidait dans l'expression de l'énergie cinétique qui ne prenait pas en compte les orbitales atomiques. Et aussi la précision obtenue était inférieure à celle de Hartree-Fock à cause de l'absence du terme d'échange-corrélation.

Dirac a amélioré cette théorie en ajoutant à ce dernier une énergie d'échange fonctionnelle de la densité électronique. Mais le terme de corrélation électronique restait toujours absent dans cette nouvelle approche.

Néanmoins, il faudra attendre le milieu des années 1960 où les contributions de Pierre Hohenberg, Walter Kohn et Lu Sham sont établies le formalisme théorique sur lequel repose la méthode actuelle. En 1998, Walter Kohn (1923) fut récompensé du prix Nobel de Chimie pour « son développement de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité ».

II.8.2. La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) :

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (que l'on appellera en anglais Density Functional Theory) [26, 27, 28, 29] est devenue, au fil des dernières décennies, un outil théorique qui a pris une place très importante parmi les méthodes utilisées pour la description et l'analyse des propriétés physiques et chimiques pour les systèmes complexes, particulièrement pour les systèmes contenant un grand nombre d'électrons [27, 28]. La DFT est une reformulation du problème quantique à N corps et comme son nom l'indique, c'est une théorie qui utilise uniquement la densité électronique en tant que la fonction fondamentale au lieu de la fonction d'onde comme le cas dans la méthode de Hartree et Hartree-Fock.

II.8.3. Cadre de la DFT :

L'objectif principal de DFT est de remplacer la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique en tant que quantité de base pour les calculs. Alors que la fonction d'onde multiélectronique dépend de $3N$ variables (où N est le nombre total de particules du système), la densité est en fonction de trois variables qu'elle s'agit d'une quantité plus facile à traiter tant que mathématiquement que conceptuellement.

La DFT nous permet de résoudre l'équation de Schrödinger à N corps en ne faisant intervenir que l'observable $\rho(\vec{r})$ définie dans l'espace physique R^3 qui se substitue à un espace de configurations à $3N$ variables dans lequel est définie la fonction d'onde (Hartree-Fock). Le formalisme de la DFT est basé sur le théorème de Hohenberg et Kohn [30].

L'hamiltonien d'un système de N électrons qui se déplacent dans un potentiel extérieur fixe V_{ext} est donné par :

$$H = T + V_{ee} + V_{\text{ext}} = \sum_i^N -(\nabla_i^2) + \frac{1}{2} \sum_i^N V_{\text{ext}}(r_i) \quad (\text{II. 30})$$

Où T : l'énergie cinétique, V_{ee} : la répulsion coulombienne électron-électron et V_{ext} : l'interaction avec le potentiel extérieur.

Avant d'aborder les fondements de la DFT, il paraît essentiel de définir la quantité centrale de cette théorie : la densité électronique $\rho(r)$:

II.9. La Densité électronique :

Les électrons sont définis comme étant des particules indiscernables et indissociables. Au tour de cette réalité, un électron ne peut être localisé au tant que une particule individuelle [32]. Chaque particule possède la probabilité de présence dans un élément de volume.

II.9.1. Définition de la Densité électronique :

La densité électronique $\rho(\vec{r})$ est la probabilité de trouver l'un des N électrons dans l'élément de volume $d\vec{r}$. Donc, elle est définie comme l'intégrale multiple sur les coordonnées d'espace et de spin de tous les électrons [26, 27, 28,29] :

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)|^2 d\sigma_1 d\sigma_2 dr_2 \dots dr_N \quad (\text{II.31})$$

II.9.2. Les propriétés de la densité électronique [32] :

1. $\rho(\vec{r})$ est une fonction positive dépendant seulement des 3 coordonnées (x, y, z) de l'espace (3 variables) qui tend vers zéro quand r tend vers l'infini et dont l'intégrale sur tout l'espace donne le nombre N d'électrons :

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0 \quad (\text{II.32})$$

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$$

2. $\rho(\vec{r})$ est une observable qui peut être mesurée expérimentalement

(Par diffraction X)

3. Sur chaque position atomique, le gradient présente une discontinuité :

$$\lim_{r,a \rightarrow 0} [\nabla_a + 2Z_a] \vec{\rho}(\vec{r}) = 0 \quad (\text{II.33})$$

$\rho(r)$ Représente la moyenne sphérique de $\rho(\vec{r})$

4. L'asymptote exponentielle pour une grande distance par rapport à un noyau est :

$$\rho(\vec{r}) \exp[-2\sqrt{2I} |\vec{r}|] \quad (\text{II.34})$$

Avec I : l'énergie d'ionisation exacte.

Une des caractéristiques de la densité est que chaque position d'un atome (\vec{r}) représente un maximum avec une valeur finie. Cette configuration résulte de la force attractive exercée par les noyaux. Le gradient $\rho(\vec{r})$ de est discontinu ce qui implique l'apparition des points de rebroussement (cuspidés) [32].

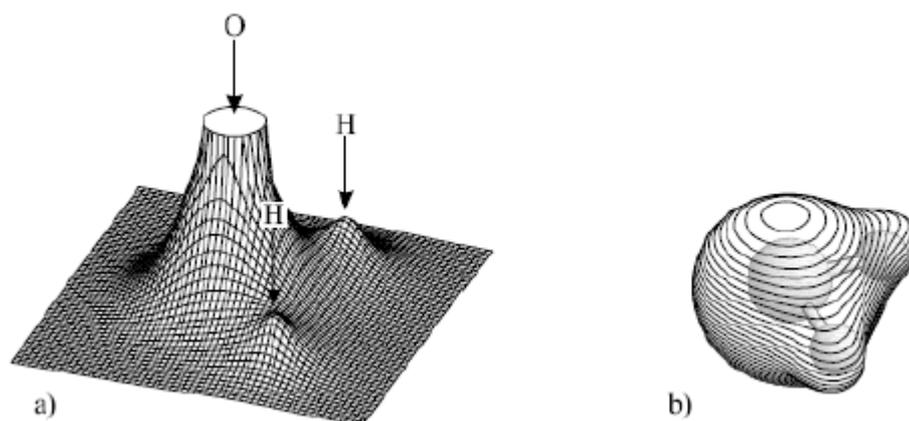


Figure II-2- : Représentation de la densité électronique de la molécule d'eau [39]. a) Relief carte montrant les valeurs (\vec{r}) de projetée dans le plan, qui contient les noyaux. b) Représentation de la molécule à trois dimensions.

II.10. Les équations de Kohn-Sham :

Kohn et Sham [33] ont écrit la densité électronique comme étant la somme des densités des particules libres. Ils ont utilisé le principe variationnel pour obtenir l'énergie de l'état fondamental et la densité donnant la fonctionnelle $E_{xc}[\rho]$. Par conséquent, la fonctionnelle d'énergie $E_{V_{ext}}[\rho]$ s'écrit sous la forme :

$$E_{V_{ext}}[\rho] = T_0[\rho] + V_H[\rho] + V_{XC}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (\text{II.35})$$

Où :

T_0 : est l'énergie cinétique du système sans interaction

V_H : désigne le terme Hartree (l'interaction de Coulomb classique entre les électrons).

V_{xc} : le terme qui comprend les effets de l'échange et de la corrélation.

V_{ext} : inclut l'interaction coulombienne des électrons avec les noyaux et celle des noyaux entre eux.

Le terme de Hartree et celui de l'énergie cinétique jouent un rôle important dans la description des états des électrons libres. Ces termes sont les plus importants dans la description des états des électrons libres. La différence entre l'énergie cinétique réelle et celle des électrons non interagissant ainsi que la différence entre l'énergie d'interaction réelle et celle de Hartree sont prises en compte dans l'énergie d'échange et corrélation $E_{xc}[\rho]$.

L'équation de Schrodinger s'écrit alors :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{d^3r_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \rho(\mathbf{r}_j) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.36})$$

Où Le potentiel d'échange et corrélation est donné par la fonctionnelle dérivée :

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})} \quad (\text{II.37})$$

Et la densité de l'état fondamental est donnée par une somme sur l'ensemble des orbitales occupées :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{occup} |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{II.38})$$

La détermination de l'état fondamental du système revient alors à résoudre d'une manière auto-cohérente, l'ensemble des équations (II-32), appelées équations de Kohn et Sham. La somme des trois termes $V_H + V_{xc} + V_{ext}$ constitue un potentiel effectif V_{eff} .

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

II.10.1. Résolution des équations de Kohn-Sham :

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

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum c_{ij} \Phi_j(\mathbf{r}) \quad (\text{II.39})$$

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

La résolution des équations de *Kohn et Sham* revient à déterminer les coefficients C_{ij} pour les orbitales occupées qui minimisent l'énergie totale. La résolution des équations de *KS* pour les points de symétrie dans la première zone de *Brillouin* permet de simplifier les calculs.

Cette résolution se fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations autocohérent illustré par l'organigramme de la *Figure II.1*. On commence par injecter la densité de charge initiale ρ_{in} pour diagonaliser l'équation séculaire :

$$(H - \varepsilon_i S)C_i = 0 \quad (\text{II.40})$$

Où H représente la matrice hamiltonienne et S la matrice de recouvrement.

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

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

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (\text{II.41})$$

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

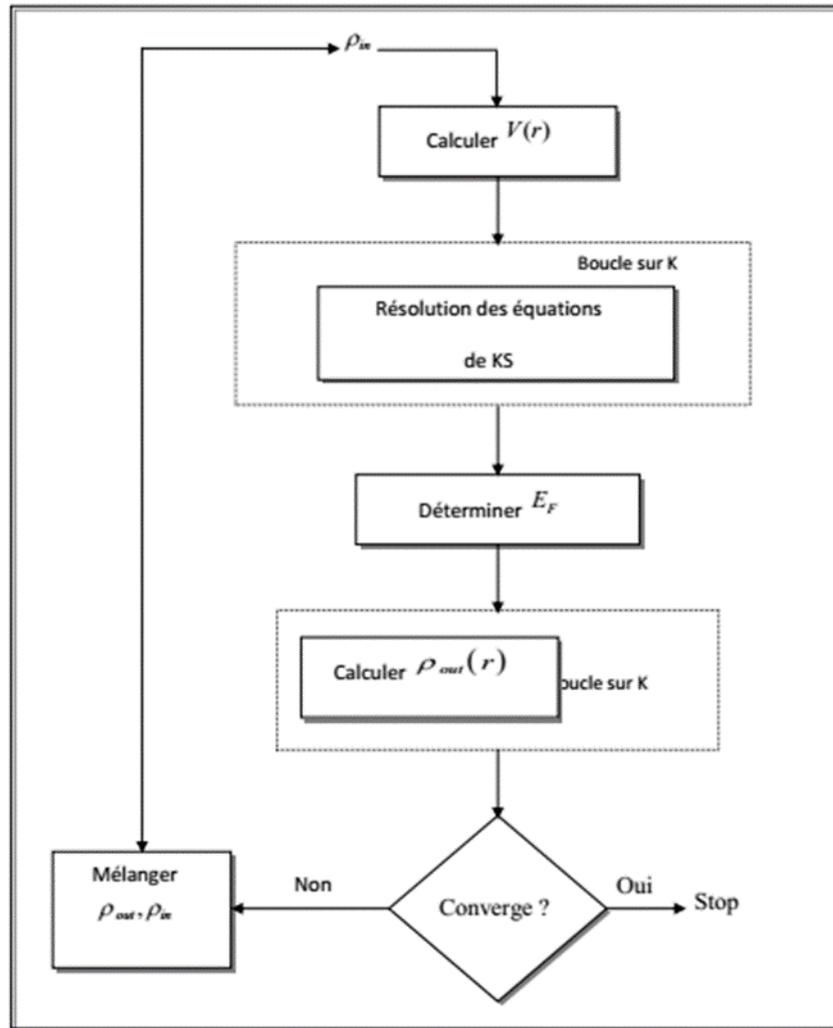


Figure II- 3- : Diagramme de la théorie de la fonctionnelle de la densité

II.11. Approximation de la densité locale (LDA) :

L'approximation de la densité locale (Local Density Approximation LDA) repose sur l'hypothèse que les termes d'échange-corrélation ne dépendent que de la valeur locale de $\rho(r)$. C'est-à-dire qu'elle traite un système non homogène comme étant localement homogène. L'énergie d'échange-corrélation s'exprime alors de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] d^3r \quad (\text{II.42})$$

Où $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par électron dans un gaz d'électrons dont la distribution est supposée uniforme.

La LDA suppose que la fonctionnelle $\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)]$ est purement local. Cette énergie est divisée en deux termes :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)] \quad (\text{II.43})$$

Où :

$\varepsilon_x[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange

$\varepsilon_c[\rho(r)]$ est l'énergie de corrélation.

La fonctionnelle ε_{xc} peut être constante, mais généralement, elle est déterminée par des procédures de paramétrage comme celles de Wigner [33], Ceperly et Alder [34], Perdew et Zunger [35], Kohn et Sham [33], Hedin et Lundqvist [36] et Perdew et Wang [37].

Pour les systèmes magnétiques, le spin électronique introduit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit être alors étendue à l'Approximation de la Densité Locale de Spin (LSDA : *Local Spin Density Approximation*), où l'énergie d'échange et corrélation est fonctionnelle des deux densités de spin, haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] d^3r \quad (\text{II.44})$$

II.12. Approximation du gradient généralisé (GGA) :

Dans plusieurs cas, la LDA a donné des résultats fiables, mais dans d'autres cas elle a présenté des contradictions avec les résultats expérimentaux. La plupart des corrections qui ont été introduites à la LDA reposent sur l'idée consistant à tenir compte des variations locales de la densité. Pour cette raison le gradient de la densité électronique a été introduit conduisant à l'approximation du gradient généralisé GGA (generalized Gradient Approximations), dans laquelle l'énergie d'échange et de corrélation est en fonction de la densité électronique et son gradient :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \rho(r) f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (\text{II.45})$$

$f[\rho(r), \nabla\rho(r)]$ étant la fonction d'échange et de corrélation dépendante de la densité électronique et son gradient, et si on tient compte du spin, l'équation (II.25) s'écrit :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int d^3r f(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}) \quad (\text{II.46})$$

Les paramétrisations utilisées pour la GGA sont différentes. Parmi elles celles de Perdew *et al.* (1992) [38] et Perdew *et al.* (1996) [39]. Il existe plusieurs versions de la GGA les plus utilisées sont celles de Perdew et Wang [40] et Perdew [41].

II.13. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

En 1937, Slater [42] a développé la méthode de l'onde plane augmentée (APW).

Après plusieurs modifications faites par Anderson [43]. Cette méthode devienne la méthode des ondes planes augmentées linéairement (FP-LAPW). Pour décrire le potentiel cristallin, Slater introduit l'approximation du potentiel Muffin-tin.

Ce potentiel est représenté dans *Fig.II.3* et *Fig.II.4*. Selon cette approximation, le potentiel est sphériquement symétrique à l'intérieur des sphères atomiques du rayon

r_s [$U(r) = U(|r|)$] et assumé constant à l'extérieur [$U(r) = U_0$]. Pour plus de simplification, l'énergie à l'origine calculée peut être choisie de telle façon que U_0 soit nulle [$U_0 = 0$].

Donc, le potentiel s'écrit sous la forme :

$$U(r) = \begin{cases} U(r) & \text{pour } r \leq r_0 \\ 0 & \text{pour } r > r_0 \end{cases} \quad (\text{II.47})$$

Avec $r = |r|$

Avant d'entamer cette nouvelle méthode, en commençant tout d'abord par décrire la méthode (APW) et les motivations derrière le développement de la méthode (FPLAPW).

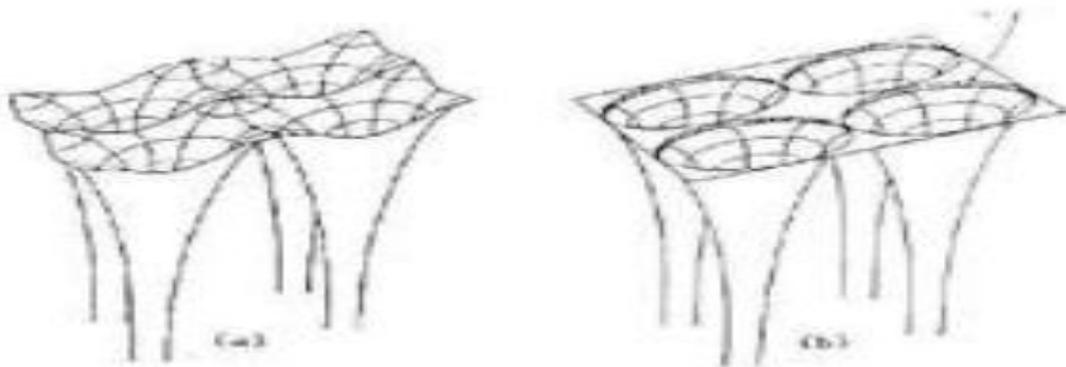


Figure II- 4 : Potentiel cristallin d'un réseau carré à deux dimensions : (a) potentiel total, et (b) potentiel muffin-tin.

II.14. La méthode des ondes planes augmentées (APW) :

Slater considère que l'espace est divisé en deux types de régions (voir *Figure II-4*) région de coeur et région interstitielle; La région près du noyau a un potentiel et une fonction d'onde similaire à ceux d'un atome isolé (alors, le potentiel varie fortement).

Cette région est limitée par une sphère atomique (S) de rayon r_0 et le potentiel possède la symétrie sphérique. Dans la région interstitielle les fonctions d'ondes sont planes et le potentiel est constant.

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

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} = \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r < r_0 \\ \sum_{lm} A_{lm} U_{LY_{lm}} & r \geq r_0 \end{cases} \quad (\text{II.48})$$

Ω : Volume de la maille unitaire.

Y_{lm} : Les harmoniques sphériques.

C_G : Coefficients de développement.

$U(r)$: La solution régulière de l'équation suivante [26] :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (\text{II.49})$$

Où : paramètre d'énergie. E_l

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

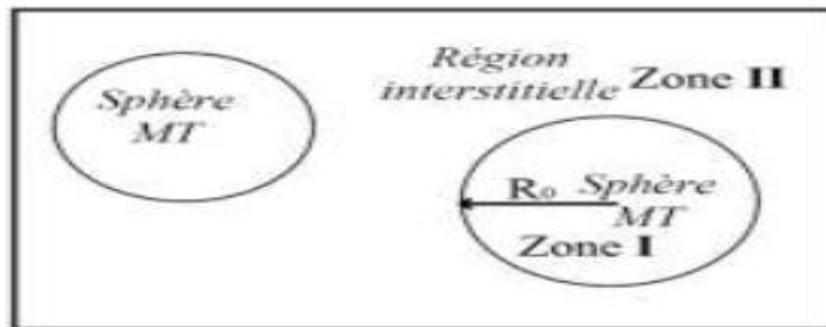


Figure II-5- : Schéma de la répartition de la maille élémentaire en sphères atomiques et en région interstitielle.

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 [42]. Comme le montre l'équation suivant :

$$(E_1 - E_2) r U_1, U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (\text{II.50})$$

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

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 φ_r à la surface de la sphère MT, les

Coefficients Alm doivent être développés en fonction des coefficients CG des ondes planes existantes dans les régions interstitielles. Ainsi, après quelques calculs algébriques [44], nous trouvons que :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega_{Ul}(r_l)}} \sum_G C_G J_l (|\mathbf{K}+\mathbf{j}|r_0) Y_{lm}^* (\mathbf{K}+\mathbf{j}) \quad (\text{II.51})$$

J_J : La fonction de Bessel.

Où l'origine est prise au centre de la sphère et r est son rayon, Ainsi les Alm sont complètement déterminés par les coefficients des ondes planes, et le paramètre d'énergie El sont des coefficients variationnelles 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 El . Les fonctions APWs sont des solutions de l'équation de Schrödinger, avec El est 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 $Ul(r)$ qui apparaît dans l'équation (I.50) 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 [43], ainsi que celui de Koelling et Abrman [45].

La modification consiste à représenter la fonction d'onde φ_r à l'intérieur de la sphère par une combinaison linéaire des fonctions radiales $Ul(r)$ de leurs dérivées $Ul'(r)$ par rapport à l'énergie.

II.15. Ondes planes augmentées linéarisées :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW : Linearized augmented plane wave), les fonctions de base à l'intérieur de la sphère « Muffin-tin » sont une combinaison linéaire des fonctions

radiales $U^{\alpha}_{lm}(r)Y_{lm}(\hat{r})$ et leurs dérivées par rapport à

l'énergie $U^{\alpha}_{lm}(r)Y_{lm}(\hat{r})$ Les fonctions $U^{\alpha}_{lm}(r)Y_{lm}(\hat{r})$ sont définies comme dans la méthode APW, mais l'énergie El est fixe et les fonctions $U^{\alpha}_{lm}(r)Y_{lm}$

(r^\wedge) doit en satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} - v^\alpha(r)^2 - El \right\} r \dot{U}_{lm}^\alpha(r) = r U_{lm}^\alpha(r) \quad (\text{II.52})$$

Les fonctions de bases sont données par :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} = \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_0 \quad (r \in \text{II}) \\ \sum_{lm} [A_{lm}^\alpha U_L^\alpha + B_{lm}^\alpha U_l^\alpha] Y_{lm}(\hat{r}) & r \leq (r \in \text{I}) \end{cases} \quad (\text{II.53})$$

Où B_{lm}^α sont les coefficients correspondant à la fonction ul et sont de même nature que les coefficients A_{lm}^α . Dans la méthode LAPW on utilise les ondes planes dans la région interstitielle. Alors que dans la région des sphères « Muffin-tin » on utilise les ondes planes augmentées linéarisées.

En résumant quelques avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW, on note :

- ✓ Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes au point k sont obtenues avec une seule diagonalisation. Alors que dans la méthode APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- ✓ Le temps de calcul est réduit car les énergies des bandes à un point donné (k) sont obtenues avec une seule diagonalisation, ce qui n'est pas le cas de la méthode APW.
- ✓ La convergence est devenue plus rapide dans LAPW en comparaison avec la méthode APW.
- ✓ Le problème de l'asymptote dans LAPW est éliminé par l'introduction de la dérivée de la fonction par rapport à l'énergie qui garantit le non découplement des ondes planes avec les fonctions radiales, en comparaison avec la méthode APW.

II.16. Les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW :

On peut les résumer en quelques points :

- Dans la méthode LAPW, les énergies des bandes (au K-point donné) sont obtenues avec précision grâce à une seule diagonalisation. Alors que dans l'APW, il est nécessaire de calculer l'énergie pour chaque bande.
- Le problème d'asymptote (à la frontière de la sphère) ne se pose pas dans LAPW c-à-d suite à l'introduction de la dérivée de la fonction radiale (la continuité) assure le non découplement des ondes planes et les orbitales locales ;

- Les fonctions de base de LAPW ont une grande flexibilité à l'intérieur des sphères, ce qui présente une conséquence de la liberté variationnelle au contraire de l'APW où le paramètre d'énergie est a priori fixe au lieu d'être variationnel.
- Dans la méthode LAPW, le temps de calcul est considérablement réduit et la convergence rapidement atteinte [57].

II.17. Méthodes ab initio :

Les paramètres ajustés aux résultats expérimentaux ne sont pas utilisés. Les calculs sont généralement plus complexes nécessitant de gros moyens informatiques. Les calculs ab initio proviennent, soit des méthodes de Hartree Fock (et post-Hartree Fock) utilisant la fonction d'onde pour décrire le système quantique, soit de celles de la théorie de la fonctionnelle de la densité qui utilise la densité électronique. Le principal avantage de la DFT est l'économie du temps de calcul [53].

II.18. Wien2k :

Historiquement, Wien2k a été développé par *Peter Balhaet Karlheinz Schwartz* de l'institut de Chimie des matériaux d'Université Technique de Vienne (Autriche).

Ce code a été distribué pour la première fois en 1990. Les versions suivantes ont été WIEN93, WIEN97, WIEN2K.

Une application réussie de la méthode FP-LAPW est le programme Wien, un code développé par *Blaha, Schwartz et Luitz* [46]. Il a été appliqué avec succès pour le gradient du champ électrique [47,48], les systèmes supraconducteurs à haute température, les minéraux, les surfaces des métaux de transition [49], les oxydes non ferromagnétiques [50] et même les molécules [51].

Wien2k [52] consiste en différents programmes indépendants qui sont liés par le CSHEL SCRIPT.

II.19. Description générale du code de simulation WIEN2k :

Le code de simulation WIEN2K a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par *Blaha P., Schwarz K., Sorintin P. et Trickey S. B.* dans *Comput. Phys. Commun.* 59 (1990) 399. Dans les années qui suivirent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code WIEN original ont été développées (appelées, selon l'année de leur parution, WIEN93, WIEN95 et WIEN97). Nous avons utilisé la version WIEN2k (année 2012) qui a subi une amélioration notable, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité (multiplateformes), et de convivialité (interface utilisateur) [54]. Le package WIEN2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous

un système d'exploitation UNIX (LINUX dans notre cas, qui est la version d'UNIX disponible sur les ordinateurs personnels PC à microprocesseurs Intel).

Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code, parmi lesquelles [55] :

- Les bandes d'énergie, la densité des états et le surface de Fermi.
- La densité d'électrons, la densité de spins, et les facteurs de structure aux rayons X.
- L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre, les optimisations de structure.
- Les gradients de champ électrique, les décalages isomériques, les champs hyperfins.
- La polarisation des spins (structures ferro-, antiferromagnétique ou autres), le couplage spin-orbite.
- Les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X.
- Les propriétés optiques.

II.20. Le code de calcul Wien2k :

Dans ce travail, nous avons utilisé la méthode FP-LAPW, implémentée dans le codeWien2k. Le code Wien2k consiste en différents programmes indépendants (voir lafigureII.6) qui sont liés par un script C. Shell :

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

SGROUP : calcule les points de symétrie et le groupe d'espace de la structure introduite.

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.

INSTGEN LAPW : permet de définir la polarisation du spin de chaque atome. Ces est très important pour les calculs en spins polarisés et en particulier pour les cas antiferromagnétique ; ou il est demandé d'inverser le spin des atomes AFM et/ou de fixer les pins des atomes non-magnétique.

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

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

DSTART : Il génère une densité de départ pour le cycle SCF par la superposition des densités atomiques générées dans LSTART.

Alors un cycle 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 coeur et les densités.

MIXER : Mélange les densités d'entrée et de sortie **[56]**

II.21. Structure du code Wien2k :

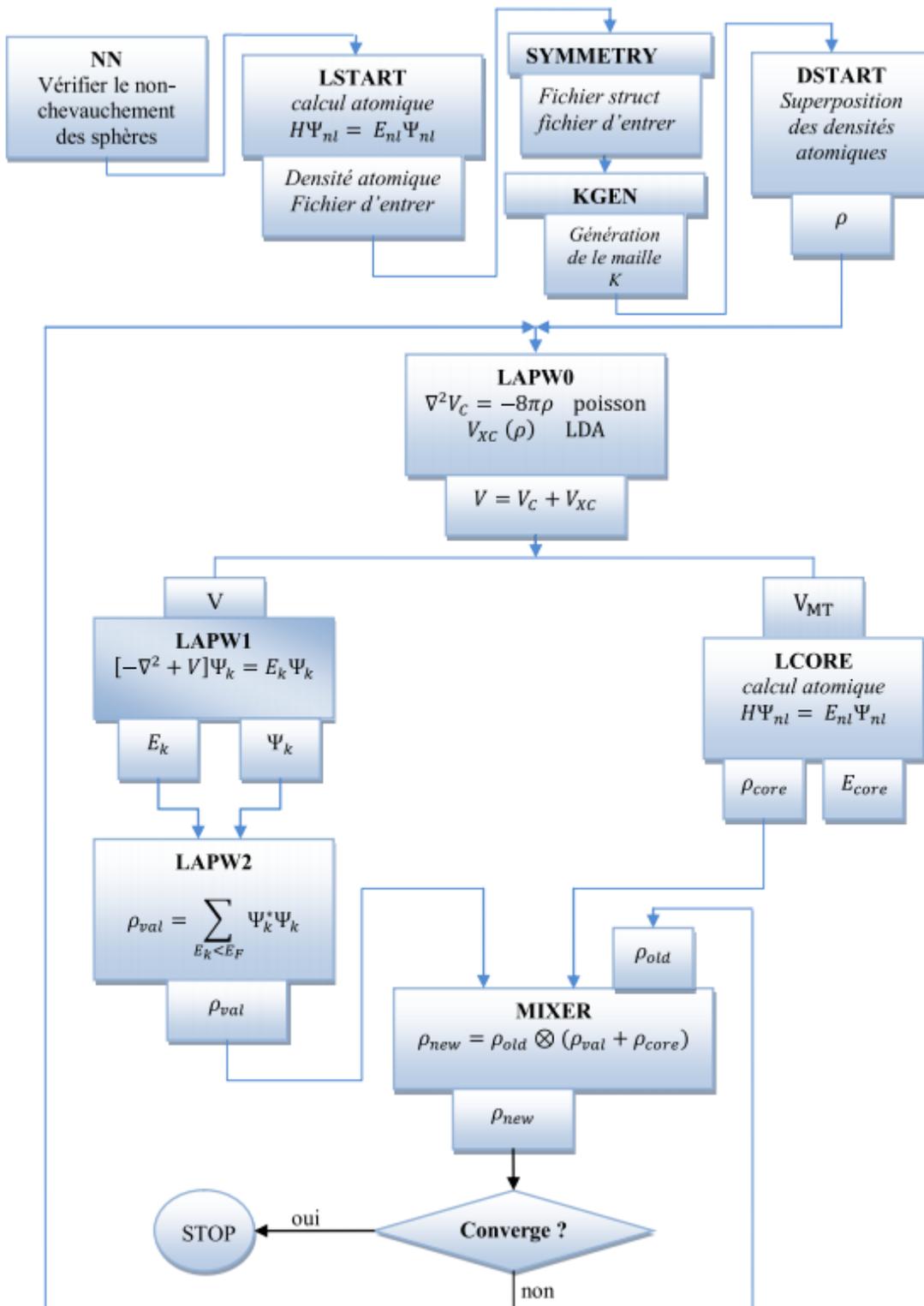


Figure II- 6- : L'organigramme des programmes du code wien2k.

II.22. Conclusion

La théorie de la fonctionnelle de la densité s'est rapidement imposée comme un moyen relativement rapide et fiable pour simuler les propriétés électroniques et structurales pour l'ensemble des éléments du tableau périodique allant de la molécule au cristal.

Dans ce chapitre, Nous avons présenté la théorie DFT et nous avons discuté surtout les points essentiels et relatifs à notre travail.

De nos jours la DFT est un outil puissant qui présente un grand succès dans des nombreuses applications. Dans le cadre de la DFT, il existe des techniques de calcul de la structure électronique mises au point au cours des dernières décennies sont nombreuses, et en particulier, les méthodes ab-initio qui sont devenues aujourd'hui un outil de base pour le calcul des propriétés électroniques et structurales des systèmes les plus complexes et aussi un outil de choix pour la prédiction de nouveaux matériaux.

En utilisant la méthode de l'onde planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW) dans le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT), implementée dans le code wien2k [57].

Référence

- [1] P. Berastegui, S.Hull and S-G. Eriksson, *J. Phys. Condens. Matter.* 13, 5077 (2001)
- [2]. R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, *Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problem*, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [3] J.Julliard and J.Nouet, *Rev.Phys.Appl.*10, 325(1975).
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136 (1964) 864.
- [5] G. Horsch and F.Jpaus, *Opt. Commun.*60, 69 (1986).
- [6] C .J.Cramer, "*Essentials of Computational Chemistry Theories and Models* (England: John Wiley & Sons Ltd, 2004).
- [7]. D. R. Hartree, *Proc. Combridge Philos. Soc.* 24: 89 (1928).
- [8] Samir Matar, *Approches Monoélectronique* ,Institut de chimie de matière condense du Bordeaux(14 sep 2004).
- [9] M. MA, 1984. G. Silk : *Ultrasonic transducers for nondestructive testing*. Adam Hilger Ltd., Accord,
- [10] V. Fock, *Z. Phys.* 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [11] Walter Kohn, *Electronic Structure of Matter, Wave functions and Density Functionals*, Nobel Lecture (January 28, 1999).
- [12] Samir Matar, *Approches Monoélectroniques*, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux ICMCB CNRS 33608 PESSAC Cedex Preprint (14 sep 2004).
- [13] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 30, 5390 (1944).
- [14] S. Cottenier, *Density Functional Theory and the Family of (L) APW Methods*, a step-by-step introduction, Instituut voor Kern- en Stralingsfysica, K.U. Leuven, Belgium (2002)
- [15] X. Blase, *DFT- les fondements*, Ecole Semat (2000).
- [16] Richard M. Martin, *electronic structure Basic Theory and practical methods*, Cambridge University Press (2004).
- [17] Rodolf Pollet, *Théorie de la Fonctionnelle de la Densité*, Cours M2, Paris sud.
- [18] Christofer J. Cramer, *Essentials of Computational Chemitry* 2nd ed, Wiley (2004).
- [19] ML. Doublet, *Les Méthodes Corrélés de la Chimie Quantique Hartree Fock et DFT*, Qalern (1999).
- [20] O.K. Andesen, *Phys.Rev*, B41, 7892 (1990).

- [21] Charles Kittel, Physique de l'Etat Solide 7e ed, Dunod (1998).
- [22] L.H. Thomas, Proc. Cam. Phil. Soc., 26, 376 (1930)
- [23] E. Fermi, Z. Phys., 48, 73 (1928).
- [24] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 30: 5390, 1944.
- [25] E. Schrödinger, "The Energy-impulse Hypothesis of Material Waves ", Ann.
- [26] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) 864.
- [27] R. M. Dreizler, E. K. U. Gross, Density Functional Theory : An Approach to the Quantum Many-Body Problem, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [28] R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [29] W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 12531266
- [30] Yves Depeursing, Thèse de Doctorat N° 297 Soutenue pour l'obtention du Grade de Docteur à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Laussane (1978).
- [31] A.A. Mubarak, Comput. Mater. Sci. (2013)
- [32] Wolfram Koch, Max C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Functional Theory 2nd ed, Wiley (2001).
- [33] A.A. Mubarak, Comput. Mater. Sci. (2013)
- [33] A. Düvel, S. Wegner, K. Efimov, A. Feldhoff, P. Heitjans and M. Wilkening J. Mater. Chem. 10(2011)1039
- [34] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124 (2006) 221101
- [35] T. Nishimatsu, N. Terakubo, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, D.A. Pawlak, K. Shimamuri, T. Fukuda, Jpn. J. Appl. Phys. 41(2002) 365
- [36] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci USA 30 (1944) 244.
- [37] H. Ehrenreich, H. R. Philips, Phys. Rev. 128 (1962) 1622.
- [38] H. R. Riedl, J. R. Dixon, et R. B. Shoolar, Phys. Rev. 131 (1963) 2082
- [39] J.S. Tell, Phys. Rev. 104 (1956) 1760.
- [40] R. De L. Kronig, J. Opt. Soc. Am. 12, (1926) 547
- [41] G. Grimvall, Thermophysical Properties of Materials, Elsevier/North-Holland, Amsterdam, 1999, enlarged and revised edition.
- [42] J.C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [43] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975)
- [44] 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, université de Tlemcen.

(2004).

[45] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).

[46] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).

[47] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52, 153 (1989).

[48] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Rev. Lett. 75, 3545 (1995).

[49] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. Rev. B 42, 2051 (1990).

[50] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, Am. Mineralogist 81, 545 (1996).

[51] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 74, 1387 (1995).

[52] X.-G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlgl, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 81, 1038 (1998).

[53] A.M. Kherrouba, étude par DFT et TD-DFT de la structure et des propriétés optiques de quelques complexes de métaux de transition.

[54] Zahia AYAT., thèse de magister, université d'Ouargla 2006.

[55] User's guide, wien2k 12.1 (release 30.08.2012) Peter BLAHA, Karlheinz SCHWARZ, Georg MADSEN, Dieter KVASNICKA, Joachim LUITZ.

[56] Tafs Chabane, propriétés structurales de TiC, 24/06/2013.

[57] A. Behnas, étude de deux méthodes de premier principe appliquées aux Heuslers, 2014.



CHAPITR III
RESULTATS ET
DISCUSSION

Chapitre III Résultats et discussion

| | |
|---|-----------|
| III-1-Introduction | 51 |
| III-2-Résultats et discussion | 51 |
| III-2-1- Détails de calcul | 51 |
| III-3- Propriétés structurales | 52 |
| III-4-Propriétés électroniques | 55 |
| III-4-1.Les structures de bandes | 55 |
| III-4-2-Densité d'état | 57 |
| III-5- : Le moment magnétique | 60 |
| III-6-conclusion | 61 |
| Reference | 62 |

III-1-Introduction :

La recherche de nouveaux et intéressants phénomènes d'électrons fortement corrélés a mené à une investigation systématique sur les composés skutterudites remplies à base de terre rare. Cette recherche a été conduite par le fait remarquable qu'on peut observer des transitions d'isolateur en métal [16], ordre magnétique [2], comportement lourd de fermions [8], supraconductivité [3, 4] commande quadripolaire [6, 10,11], comportement isolant de Kondo [5], comportement liquide de non-Fermi [7] les points critiques quantiques [11, 12] et supraconductivité lourde de fermions toutes dans la même famille de composés [9]. Les skutterudites remplies ont la formule générale $\text{ReTr}_4\text{Pn}_{12}$ (Re = métaux alcalins, alcalino-terreux, des lanthanides ou des actinides ; Tr = Fe, Ru ou Os et Pn = pnictogène tels que P, As ou Sb) avec une structure de type $\text{BaFe}_4\text{As}_{12}$ et groupe d'espace $\text{Im}\bar{3}, T_h^5, \text{No.204}$ [1]. Ces composés sont des matériaux intéressants du point de vue non seulement des systèmes fortement corrélés d'électrons mais également pour des applications industrielles [13]. Récemment, ces composés ont attiré l'attention en raison de leur possible application en tant que des matériaux thermoélectriques (TE) [14, 15].

Dans ce chapitre, nous présentons et discutons les résultats obtenus par nos calculs, telles que les propriétés structurales et électroniques, du composé $\text{BaFe}_4\text{As}_{12}$.

Les résultats ont été calculés par la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec un potentiel complet (FP-LAPW) implémentée dans le code wien2k dans le cadre de la DFT (Density Functional Theory) [17,18]. L'énergie d'échange et de corrélation a été traitée par l'approximation GGA [19]. L'étude des propriétés structurales est un point de départ pour accéder à d'autres propriétés.

III-2-Résultats et discussion :

III-2-1- Détails de calcul :

Nous avons calculé les propriétés structurales et électronique des skutterudites $\text{BaFe}_4\text{As}_{12}$ en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées avec potentiel complet (FP-LAPW) [20,21] implémentée dans le code wien2k [24], dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [22,23], en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA) [25].

Ces quantités sont développées en combinaisons d'harmoniques sphériques autour des sites atomiques, c'est-à-dire dans les sphères atomiques, avec un cut-off $\ell_{\text{max}} = 10$, et en séries de Fourier dans la région interstitielle. Les fonctions d'onde dans la région interstitielle sont

développées en ondes planes avec un facteur de coupure à $G_{\max} = 12$ et $Rk_{\max} = 7$ où RMT est le rayon moyen des sphères muffin-tin. Nous avons choisi les rayons muffin-tin de 2.5, 2.19 et 2.08 Bohr de Ba, Fe et As respectivement.

III-3- Propriétés structurales :

L'étude des propriétés structurales est essentielle pour déterminer les paramètres de structure du matériau, à savoir ses paramètres de maille, son module de compression B et sa dérivée B' , elle permet également de prédire la phase du matériau la plus stable à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre. Ces propriétés ont été déterminées en ajustant la courbe de l'énergie totale en fonction du volume par l'équation de Murnaghan [26] :

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{B_0 V}{B_0(B_0 - 1)} \right] \left[B_0 \left(1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B_0 - 1} \right]$$

Où E_0 , B_0 et V_0 sont respectivement : l'énergie totale, le module de compression et le volume à l'équilibre. Le module de compression est déterminé au minimum de la courbe $E(V)$ par la relation :

$$B = V \frac{d^2 E}{dV^2}$$

On a rapporté de nouveaux composés skuttérodite à base de terre alcaline $BaFe_4As_{12}$ préparés récemment sous haute pression [27]. Une structure cristalline de $BaFe_4As_{12}$ a été affinée par l'analyse Rietveld des données de diffraction des rayons X en poudre à la pression ambiante. $BaFe_4As_{12}$ avait une structure cubique avec le paramètre de réseau 8,3975 Å. La position atomique du site As a été déterminée comme étant (0, 0,3474, 0,1534).

Tableau III-1- : les paramètres, le groupe d'espace et les nombre atomiques du composé $\text{BaFe}_4\text{As}_{12}$.

| Composé | Paramètre | R_{MT} (u.a) | Groupe d'espace | Z | Etats de valence |
|--|-----------------|-----------------------|-----------------|--------------|---|
| BaFe₄As₁₂ | a=8.3975 | Ba=2.5 | No.204 | Ba=56 | Ba :6s² |
| | | Fe=2.19 | | Fe=26 | Fe :4s²3d⁶ |
| | | As=2.08 | | As=33 | As : 3d¹⁰4s²4p³ |

On fait L'optimisation structurale (ferromagnétique et non magnétique) de la structure skutterudite $\text{BaFe}_4\text{As}_{12}$, Elle s'effectue, en faisant varier l'énergie totale en fonction du volume V. Elle est représentées sur les figures (III-1 ; III-2 ; III-3).

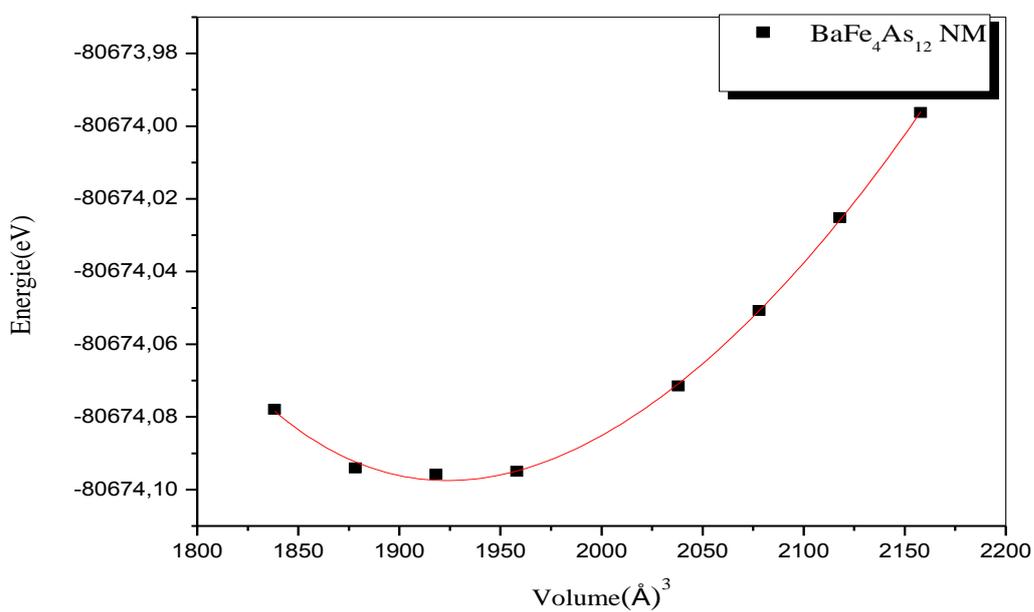


Figure III-1- : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour la structure $\text{BaFe}_4\text{As}_{12}$ (NM).

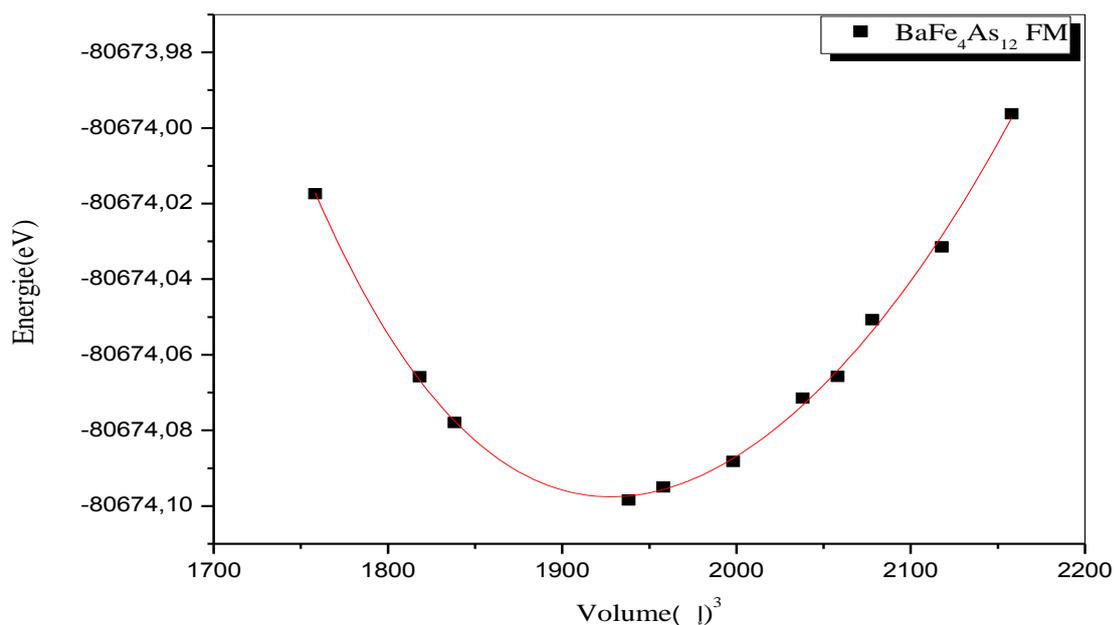


Figure-III-2- : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les structures BaFe₄As₁₂(FM).

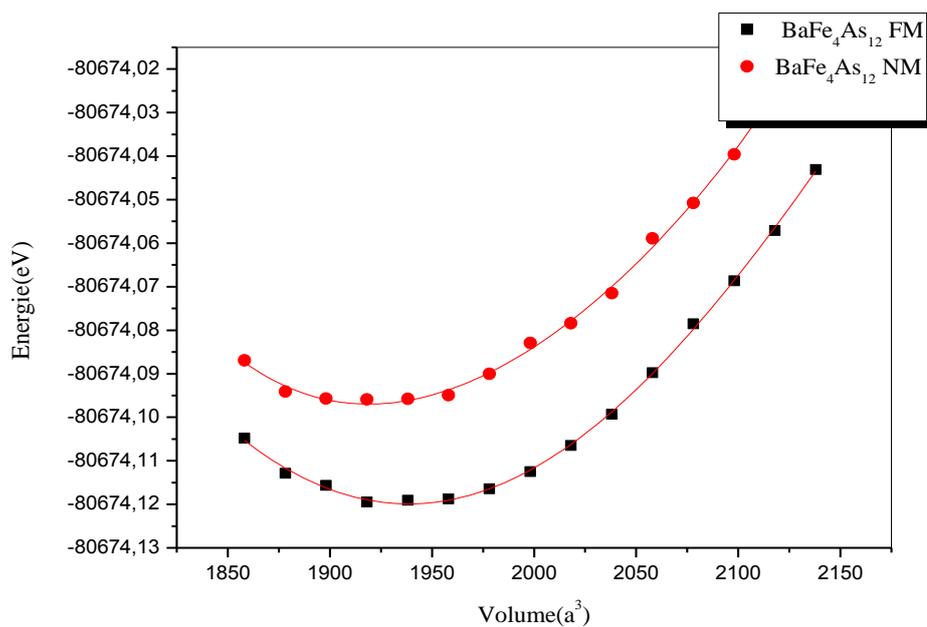


Figure III-3- : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les structures BaFe₄As₁₂(NM) et (FM).

Le tableau (III-2) résume nos résultats calculés (paramètre de maille, module de compressibilité, la dérivée de la module de compressibilité) pour le composant $\text{BaFe}_4\text{As}_{12}$ avec l'approximation GGA ; en comparaison avec d'autres résultats théoriques et expérimentales.

Tableau III-2- : Les propriétés structurales du $\text{BaFe}_4\text{As}_{12}$

| $\text{BaFe}_4\text{As}_{12}$ | a_0 (Å) | B_0 (GPa) | B'_0 |
|-----------------------------------|---------------------------|------------------------|------------------------|
| Notre présente travail | 8.3004 | 131.9908 | 4.3126 |
| EXP | 8.3975^a | 107^b | 3.6^c |

Référence [28]^a, Référence [29]^b, Référence [30]^c

On fait l'optimisation des skutterudites $\text{BaFe}_4\text{As}_{12}$ dans les phases ferromagnétique et autre non magnétique, nous trouvons le composant $\text{BaFe}_4\text{As}_{12}$ plus stable dans la phase ferromagnétique (figure III-3).

III-4-Propriétés électroniques :

L'importance des propriétés électroniques d'un matériau réside dans le fait qu'elles nous permettent d'analyser et de comprendre la nature de ce matériau. Ces propriétés comprennent les structures de bandes, les densités d'états.

III-4-1.Les structures de bandes :

Pour les systèmes magnétiques, les calculs à spins polarisés sont effectués en utilisant le concept des électrons à spin-up et spin-down séparément.

La structure de bande de $\text{BaFe}_4\text{As}_{12}$ suivant les directions haute symétrie est montrée dans les figures (III-4 ; III-5). On note un chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction (spin down et spin up), ceci indique que le composé est de comportement métallique.

Les Figures (III-4 ; III-5) présentent les structures de bandes calculées le long des lignes de plus haute symétrie à spin down et spin up en utilisant l'approximation GGA :

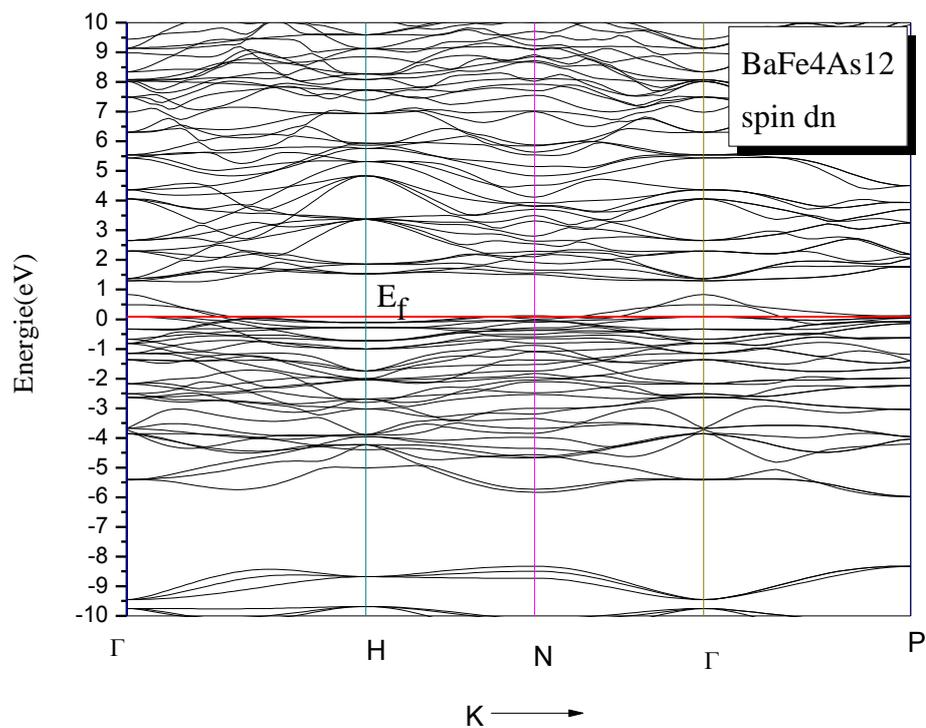


Figure III-4- : Structure de bandes de l' $\text{BaFe}_4\text{As}_{12}$ en phase skutterudites avec un spin down.

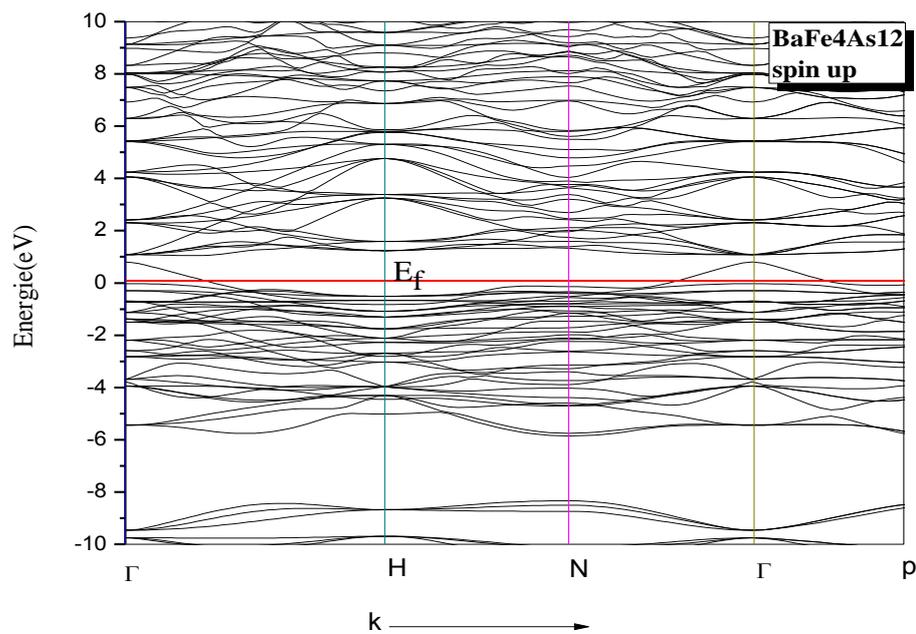


Figure III-5- : Structure de bandes de l' $\text{BaFe}_4\text{As}_{12}$ en phase skutterudites avec un spin up.

III-4-2-Densité d'état :

La densité d'états DOS (Density Of States) apparaît dans de nombreux domaines de la physique. Par exemple, l'analyse des fonctions diélectriques, les propriétés de transport ou encore le spectre de photoémission des solides qui exigent la connaissance de DOS.

Du point de vue théorique, la densité d'état contribue à l'explication d'un certain nombre de phénomènes de mécanique quantique comme par exemple l'énergie électronique totale, la position du niveau de Fermi. Ces phénomènes réclament des calculs détaillés de la densité d'état électronique.

Pour déterminer le caractère du système BaFe₄As₁₂ et la nature de la distribution des électrons dans les bandes de la valence et de conduction [31], nous avons calculé la densité d'état (DOS) totales de BaFe₄As₁₂.

La figure III-6- représente la densité d'état électronique totale projetée entre -10 et 10eV

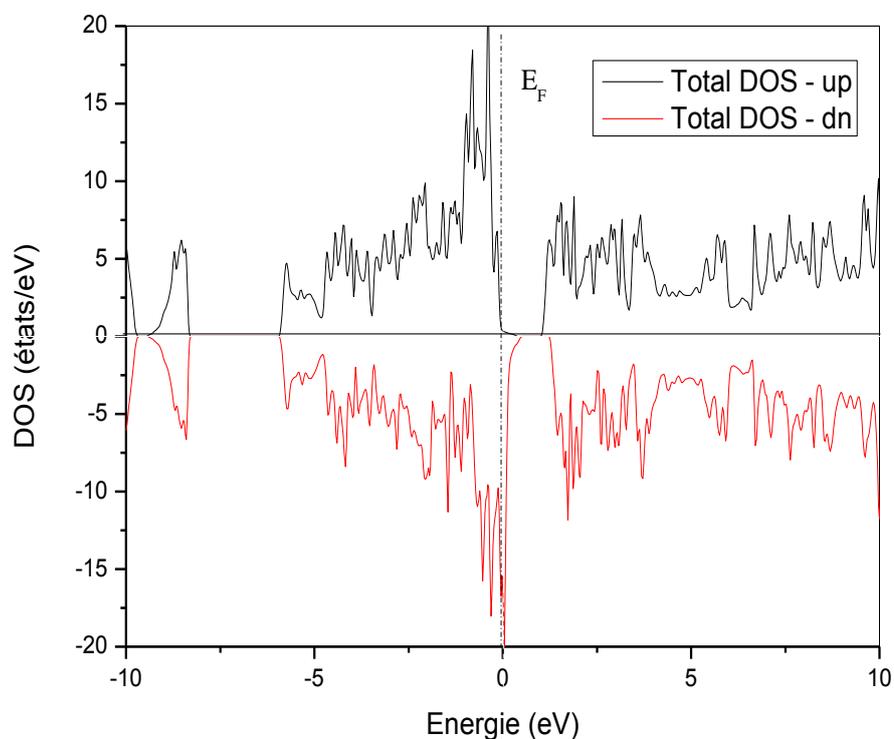
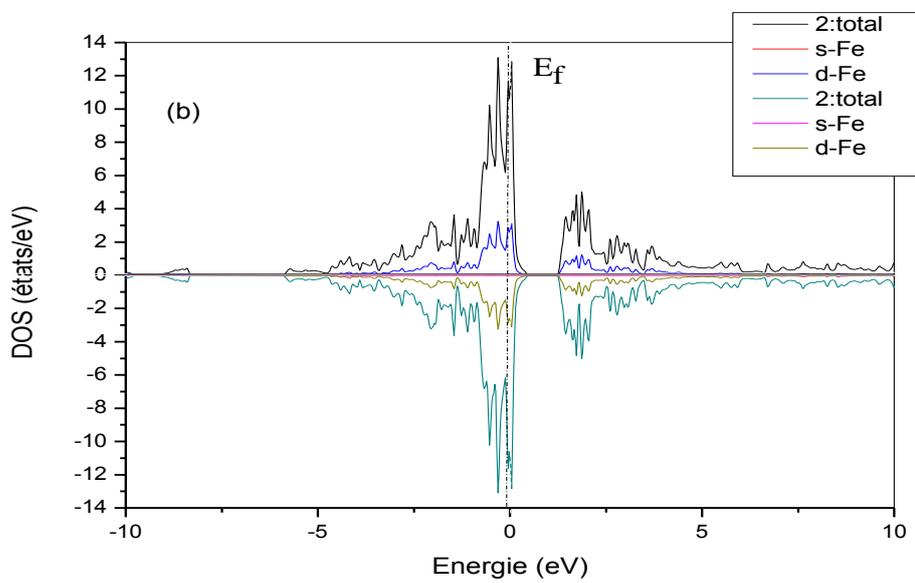
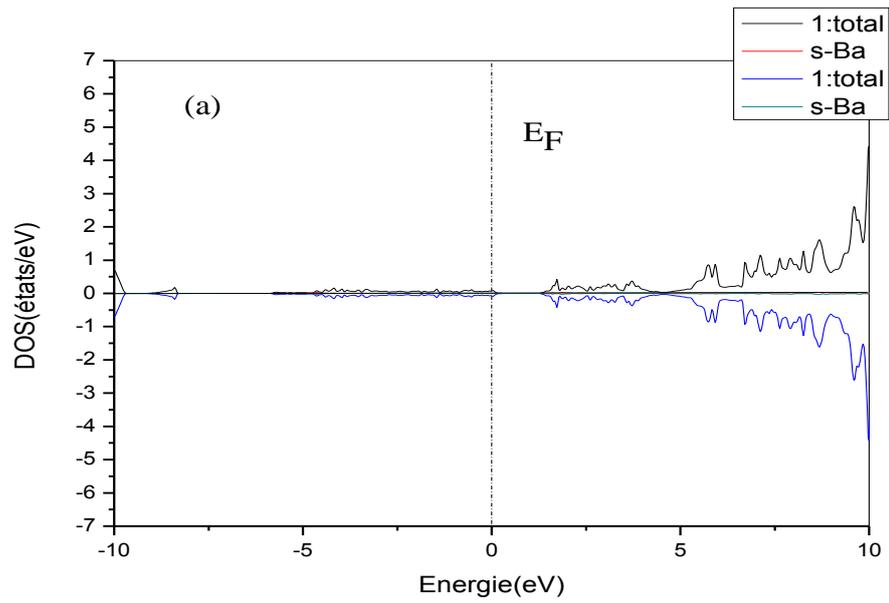


Figure III-6- : Densité d'état totale de spin polarisé de BaFe₄As₁₂



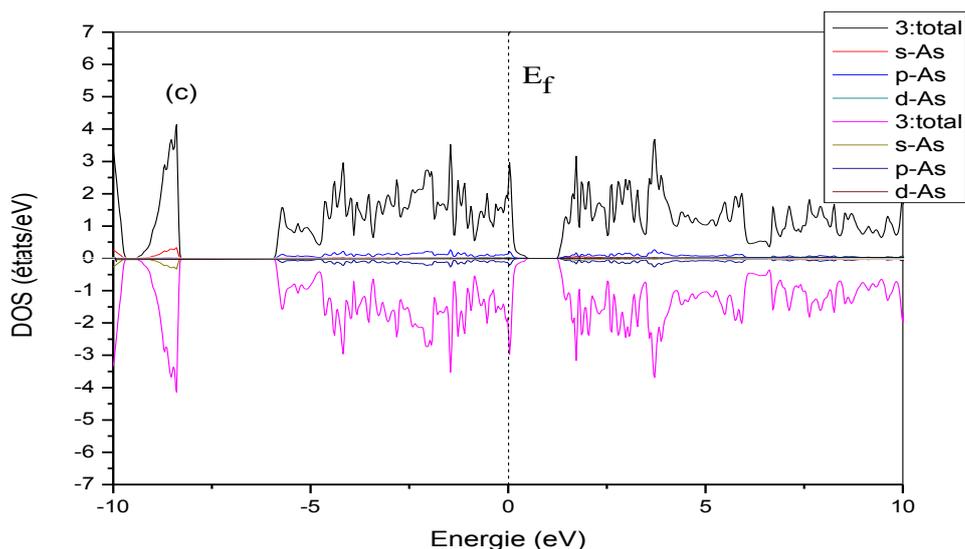


Figure III-7- : Densité d'état partielle de spin up et down de BaFe₄As₁₂ (a) Les contributions des états de Ba, (b) les contributions des états de la Fe et (c) les contributions des états de As.

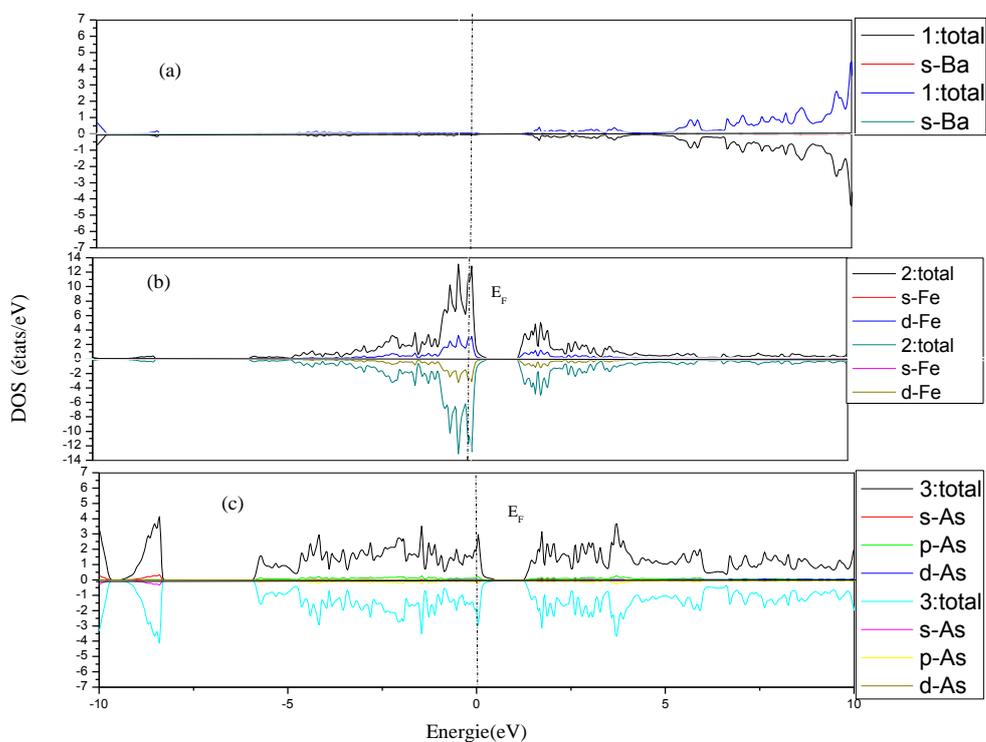


Figure III-8- : Densité d'état partielle de spin up et down de BaFe₄As₁₂ Ce (a) Les contributions des états de Ba, (b) les contributions des états de Fe et (c) les contributions des états de As.

En ce qui concerne BaFe₄As₁₂, nous pouvons distinguer, à partir de la densité total et partielle trouvées deux régions de valence importantes ; la première région dominée par les états d de l'atome Fe localisé autour -2.5 eV, la deuxième région dominée par les états p de l'atome As est localisée autour -2.5eV, avec une faible contribution de l'atome Ba.

On remarque une contribution des états électroniques au niveau de fermi pour les spin-up et spin-down ceci montre que ce matériau est classe comme un métal.

III-5- : Le moment magnétique :

Les résultats montrent que la super cellule possède un moment magnétique de valeur décimal. Le Tableau III- 3 présente les valeurs des moments magnétiques au niveau des atomes et de la région interstitielle..

Tableau III-3- : Moments magnétiques total et locaux par super cellule dans BaFe₄As₁₂.

| Atome | Moment magnétique (μ_B) |
|--------------------------------------|-------------------------------|
| Total (dans la super cellule) | 0.4307 |
| Ba | -0.01202 |
| Fe | 0.45659 |
| As | -0.00033 |
| Région Interstitielle | 1.85343 |

III-6-conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques de BaFe₄As₁₂ en utilisant la méthode FP-LAPW basé sur la DFT.

D'après nos résultats on peut dire :

- ❖ Le paramètre de réseau calculé avec la GGA est proche à la valeur expérimentale.
- ❖ Le composant BaFe₄As₁₂ plus est stable dans la phase ferromagnétique.

- ❖ Les propriétés électroniques sont obtenues par la (GGA), qui donne une meilleure topographie de la structure de bande.
- ❖ Le calcul de la densité d'état donne une explication détaillée de la contribution des différentes orbitales.
- ❖ Le chevauchement entre la bande de valence et la bande de conduction confirme la nature métallique de notre matériau.

En conclusion, ce travail a clairement démontré la puissance de la méthode de calcul pour établir l'étude des propriétés de ce type des matériaux. Elle est également un outil efficace pour la prédiction des propriétés des matériaux.

Reference :

- [1] W. Jeitschko, D. Braun, LaFe₄P₁₂ with filled CoAs₃-type structure and isotypical lanthanoid transition metal polyphosphides, *Acta Cryst.* 3401 (1977).
- [2] M. E. Danebrock, C. B. H. Avers and W. Jeitschko, *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 381 (1996).
- [3] G. P. Meisner, *Physica B+C* **108**, 763 (1981).
- [4] I. Shirovani, T. Uchiyama, K. Ohno, C. Sekine, Y. Nakazawa, K. Kadono, S. Todo and T. Yagi, *Phys. Rev. B* **56**, 7866 (1997).
- [5] E. D. Bauer, A. Slebarski, E. J. Freeman, C. Sirvent and M. B. Maple, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 4495 (2001).
- [6] Y. Aoki, T. Namiki, T. D. Matsuda, K. Abe, H. Sugawara and H. Sato, *Phys. Rev. B* **65**, 064446 (2002).
- [7] N. Takeda and M. Ishikawa, *Physica B* **259-261**, 92 (1999).
- [8] M. Methfessel, PhD thesis, Katholieke Universiteit Nijmegen (1986)
- [9] G. B. Bachelet, D. R. Haman, and M. Schlüter, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
- [10] E. D. Bauer, N. A. Frederick, P.-C. Ho, V. S. Zapf, and M. B. Maple, *Phys. Rev. B* **65**, 100506(R) (2002).
- [11] M. Kohgi, K. Iwasa, M. Nakajima, N. Metoki, S. Araki, N. Bernhoeft, J.-M. Mignot, A. Gukasov, H. Sato, Y. Aoki and H. Sugawara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **72**, 1002 (2003).
- [12] M. B. Maple, P.-C. Ho, N. A. Frederick, V. S. Zapf, W. M. Yuhasz, and E. D. Bauer, *Acta Physica Polonica B* **34**, 919 (2003).
- [13] S. Tsutsui, J. Umemura, H. Kobayashi, T. Tazaki, S. Nasu, Y. Kobayashi, Y. Yoda, H. Onodera, H. Sugawara, T. D. Matsuda, D. Kikuchi, H. Sato, C. Sekine, I. Shirovani, *Hyperfine Interact* **168**, 1073–1077 (2006)
- [14] G. Mahan, B. Sales and J. Sharp, *Phys. Today* **50**, 42 (1997).
- [15] G. S. Nolas, G. A. Slack, D. T. Morelli, T. M. Tritt and A. C. Ehrlich, *J. Appl. Phys.* **79**, 4002 (1996).

- [16] C. Sekine, T. Uchiumi, I. Shirotnani, and T. Yagi, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3218 (1997).
- [17] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys.Rev* 140 (4A) 1133 (1965).
- [18] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B) :B864–B871, Nov 1964. doi : 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universit Wien, Austria, 2001, ISBN : 3-9501031-1-2.
- [20] W. Kohn and L. J. Sham. *Phys.Rev* 140 (4A) 1133 (1965).
- [21] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjøstedt, L. Nordstr, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 195134.
- [22] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002) 71.
- [23] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.
- [24] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [25] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universit Wien, Austria, 2001, ISBN: 3-9501031-1-2
- [26] F. D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **30**, 5390 (1944).
- [27] K. Takeda, K. Ito, J. Hayashi, C. Sekine, T. Yagi: *J. Phys. Soc. Jpn.* 80 (2011) SA029.
- [28] ^aK. Takeda, K. Ito, J. Hayashi, C. Sekine, T. Yagi: *J. Phys. Soc. Jpn.* 80 (2011) SA029.
- [29] ^b D. J. Braun and W. Jeitschko: *J. Solid State. Chem.* **32** (1980) 357. [Crossref](#)
- [30] ^c I. Shirotnani, K. Ohno, C. Sekine, T. Yagi, T. Kawakami, T. Nakanishi, H. Takahashi, J. Tang, A. Matsushita, and T. Matsumoto: *Physica B* **281–282**(2000) 1021. [Crossref](#)
- [31] J. R. Chelikowsky and A. Jin, *Phys. Rev. B* 40, 96644 (1989).



CONCLUSION
GENERAL

Dans ce travail, nous avons étudiés Les propriétés structurales, électroniques de skutterudit (BaFe₄As₁₂). Ce dernier à un intérêt technologique bien particulier. Nous avons étudié les propriétés structurales et électroniques de composée BaFe₄As₁₂ de la famille skutterudites. Nous avons utilisé la méthode ab- initio FP-LAPW basée sur la théorie DFT, implémentée dans le code Wien2k

Nous avons tout d'abord détermine la phase la plus stable de notre matériaux qui est le ferromagnétique.

On a pu ainsi déterminer le paramètre du réseau a_0 et les modules des compressibilités et ses dérivés (B_0 et B') B en utilisant l'approximation GGA.

La deuxième section de notre travail a été consacrée à l'étude des propriétés électroniques du notre composé est connaitre leur comportement, et a partir de la structure de bande et la densité d'état, on a obtenir que ce matériaux a une comportement métallique .