

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
جامعة عمار تليجي بالأغواط
UNIVERSITE AMAR TELIDJI, LAGHOUAT



كلية العلوم

Faculté des Sciences

قسم: علوم المادة

Département : Science de la Matière

MEMOIRE DE MASTER

Domaine: Sciences de la Matière

Filière : Physique

Option : Physique Appliquée

Présenté par :

GARADI Fatima

THEME

Etude ab-initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques des matériaux skutterudites CoX_3 (X : P ; As ; Sb)

Soutenu Publiquement devant la commission d'examen composée de:

Mr. BOUCHENAF	Mohamed	MCA	Président
Mr. FAID	Fares	MCB	Examineur
Mr. MEBARKI	Hanifi	MAA	Encadreur

Année universitaire 2019/2020

Dédicaces

*Je dédie ce travail à la vieille analphabète qui m'a soutenu
jusqu'au bout c'est la moudjahida ma mère que je remercie infiniment*

*Ce travail est le fruit de tes
sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation. À
toi mon père Garadi Mohamed*

*À tous mes frères et mes sœurs : Mostapha Abd- El Aziz Karima Et À
toute ma famille Garadi et Bouchmel.*

Mes amies de par le monde qui n'ont cessé de m'encourager

Madame Soumia et Fatima, Bouchra, Djouhaina.....

*À tous les étudiants de la promotion 2019/2020
À toutes mes copines des deux options : Sciences de la matière physique
et chimie.*

FATIMA

Remerciment

Je remercie en premier lieu mon Dieu le tout puissant qui m'a éclairé le bon chemin et de m'avoir accordé la puissance, la volonté et la santé pour terminer ce travail.

*Je souhaite exprimer toute ma gratitude à Monsieur **MEBARKI Hanifi** Maitre-Assistant-A à l'université de Laghouat, pour m'avoir encadré durant cette année, et pour avoir bien m'y accueillir et pour l'intérêt qu'il a porté à ce sujet au cours de fructueuses discussions lors de la réduction de ce mémoire. Qu'il reçoive ici toute ma sympathie pour ses conseils, sa gentillesse et sa constante disponibilité qui m'a permis de réaliser cette mémoire dans des conditions idéales.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur **BOUCHNAFA Mohamed** Maitre de conférences-A qui ma fait l'honneur de présider le jury de mémoire.*

*Je remercie également **FAID fares** Maitre de conférences-B d'avoir accepté d'examiner mon travail et d'être membres du jury.*

Je remercie tous les enseignants du Département des Sciences de la matière qui ont enrichi ma formation.

*Je n'oublierai pas d'exprimer mes vifs remerciements aux membres du Laboratoire de Physiques et mes collègues de l'option de maîtrise «physique des matériaux et appliquée», je pense notamment à : **Ben Kamri Ahmed El amine, Abdi Hananne, Bahallil Messaouda, Touil Zoulaiqa** et d'autres personnes ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail de thèse.*

Enfin je tiens à remercier tout particulièrement ma famille. Mes parents tout d'abord, qui m'ont approuvée dans mes choix, pour leur écoute et pour le soutien qu'ils m'ont apporté au quotidien

Merci à tous...

Liste des abréviations

RTG	Radio-isotrope Thermoelectric Generators.
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité (DensityFunctionalTheory).
LDA	Approximation de la densité locale (Local Density Approximation).
GGA	Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation).
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof.
Mbj	Beck-Johnson modifié (modified Beck-Johnson).
APW	Onde plane augmentée (Augmented Plane Wave).
APW+LO	Onde plane augmentée en orbitales locales.
FP-LAPW	Des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave).
EF	Energie de Fermi.
DOS	Densité d'états (Density of states).
TDOS	Densité d'états totale (Total density of states).
PDOS	Densité d'états partielle (Partial density of states).

Table des matières

Dédicaces	I
Remerciment	II
Liste des abréviations	III
La liste des figures.....	VI
La liste des tableaux	VII
Introduction générale.....	2
Chapitre I:Généralité sur les matériaux skutterudites	
I.1.Introduction :.....	6
I.2.Matériaux skutterudites binaires :	6
I.2.1.Métal de transition :.....	6
I.2.2.Pnictogène :	7
I.3.Propriété physique :	7
I.3.1.Propriété structurale :	7
I.3.1.1.Structure Cristalline des skutterudites Remplies RM_4X_{12} :	9
I.3.1.2.Caractéristique des skutterudites remplies RM_4X_{12} :.....	9
I.3.2.Propriété mécanique :.....	9
I.3.2.1.Tenseur des déformations :.....	10
I.3.2.2. Tenseur des contraintes :	10
I.3.2.3.les grandeurs élastiques des solides :.....	12
I.3.2.4.Température de debye et les vitesses de propagation des ondes élastiques :	13
I.3.3. propriétés électroniques :	14
I.3.3.1.Structure de bande :	14
I.3.3.2.Première zone de Brillouin :.....	15
I.3.4.Propriétés optique :.....	16
I.3.5.Les effets thermoélectriques :	17
I.3.5.1.Equations fondamentales :.....	18
I.3.5.2. Optimisation des matériaux thermoélectriques :	20
I.3.5.3.La conductivité électrique :	20
I.3.5.4.La conductivité thermique :	20
I.4.Application industrielles et enjeux économiques :	21
I.4.1.Application en mode « génération de courant » :.....	21
I.4.2.Application en mode « réfrigération » :	21
Références bibliographique de chapitre I :.....	22

chapitre II: cadres théoriques (DFT,FP-LAPW et le code WIEN2K)

II.1.Introduction :	25
II.2.Equation de Schrödinger indépendante du temps d'un cristal :	25
II.3.Approximation de Born-Oppenheimer :	26
II.4.L'approximation de Hartree :	27
II.5.Approximation de Hartree-Fock :	28
II.6.Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT :	29
II.6.1.Théorème de Hohenberg et Kohn :	29
II.6.1.1.Premier théorème de Hohenberg et Kohn :	29
II.6.1.2.Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :	30
II.6.2. les équations de Kohn et Sham :	30
II.6.3 .L'Approximation de la densité locale (LDA) :	31
II.6.4.Approximation de Gradient Généralisé (GGA) :	31
II.6.5.Solution de l'équation de Kohn et Sham :	31
II.7.Méthode des ondes planes augmentées linéarisées :	32
II.7.2.La méthode APW :	32
II.7.3.La méthode LAPW :	35
II.7.4.Les rôles des énergies de linéarisation :	36
II.7.5 .Développement en orbitales locales :	37
II.7.5.1.La méthode (LAPW+LO) :	37
II.7.5.2.La méthode (APW+Lo) :	37
II.7.6.La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :	38
II.8.Le code Wien 2k :	39
II.8.1.Initialisation :	39
II.8.2 Calcul SCF :	40
II.8.3 Calcul des propriétés :	40
II.8.4.Structure du code Wien2k :	41
Références Bibliographiques du Chapitre II :	42

Chapitre III: Résultats et Discussions

III.1 Introduction :	45
III.2 Détails de calcul :	45
III.3. Les propriétés structurales des matériaux CoP_3 , CoAs_3 et CoSb_3 :	46
III.4. Les propriétés élastiques :	49
III.4.1.Tenseur des constantes élastique C_{ij} :	50
III.4.2.Stabilité mécanique :	51

Table des matières

III.4.3. Modules d'élasticité effectifs et l'anisotropie du comportement élastique :	51
III.4.4. Température de Debye et les vitesses de propagation des ondes élastiques :	52
III.5. Les propriétés électroniques :	53
III.5.1. La structure de bande :	53
III.5.2. Densité d'états (Dos) totale et partielles :	56
Références Bibliographiques du Chapitre III :	59
Conclusion Générale	59

Liste des figures

Chapitre I: Généralité sur les matériaux skutterudites

Figure I.1 Structure cristalline d'une skutterudite.	8
Figure I.2 : Les coordonnées atomiques et les distances interatomiques M-X et X-X	.9
Figure I.3 : La schématisation de trois types de contraintes mécaniques. Les forces agissantes sont représentées par les flèches : (a) une contrainte monodimensionnelle (compression), (b) une contrainte selon toutes les dimensions (hydrostatique) et (c) une contraint	13
Figure I.4 : la structure de bande et l'énergie de gap.	15
Figure I.5 : Première zone de Brillouin de la structure cubique centrée, les vecteurs primitifs du réseau direct et réciproque et les points de haute symétrie et leurs coordonnées figurant sur le schéma.	16
Figure I.6 : Illustration de l'effet Seebeck.	18
Figure I.7 : Illustration de l'effet Peltier.	19
Figure I.8 : Illustration de l'effet Peltier.	19

Chapitre II: cadres théoriques (DFT,FP-LAPW et le code WIEN2K)

Figure II. 1: Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn Sham	32
Figure II. 2 : Représentation du potentiel Muffin-Tin «MT».	33
Figure II. 3 : L'organigramme des programmes du code Wien2k	41

Chapitre III : Résultats et Discussions

Figure III.3: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé CoP_3 .	47
Figure III.4 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé CoAs_3 .	48
Figure III.5 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé CoSb_3 .	48
Figure III.4 : Structure de bande du composé CoP_3 en utilisant GGA-PBE et TB-mBJ.	53
Figure III.5: Structure de bande du composé CoAs_3 en utilisant GGA-PBE et TB-Mbj	54
Figure III.6: Structure de bande du composé CoSb_3 en utilisant GGA-PBE et TB-mBJ.	54

Table des matières

Figure III.7 : Densités d'états totales et partiels pour CoP_3 par l'approximation TB-mBJ.56

Figure III.8: Densités d'états totales et partiels pour CoAs_3 par l'approximation TB-mBJ.57

Figure III.9: Densités d'états totales et partiels pour CoSb_3 par l'approximation TB-mBJ.57

Liste des tableaux

Chapitre II: cadres théoriques (DFT,FP-LAPW et le code WIEN2K)

Tableau II.1 : Unité atomique utilisée en DFT et leur équivalent dans le système international(SI). 26

Chapitre III : Résultats et Discussions

Tableau III.1: Notre choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour les composés binaire CoP₃, CoAs₃ et CoSb₃ par l'approximation GGA-PBE. 46

Tableau III. 2 : Les constants de réseau optimisées (a), le module de compressibilité B et sa dérivée B' de CoX₃ (X=P, As et Sb) calculé par GGA-PBE. 49

Tableau III.3: Les constantes élastiques C_{ij} (GPa) pour les composés binaire CoX₃(X =P;As ouSb). 50

Tableau III. 4: Modules d'élasticités (GPa), Rapport B / G, coefficient de Poisson ν et anisotropie Au pour CoX₃(X : P, As, Sb) on utilisant GGA –PBE. 51

Tableau III.5 : les vitesses d'ondes élastiques isotropes longitudinale V_l , transversale V_t et moyennes V_m (en m/s) et la température de Debye θ_D pour CoX₃(X : P, As, Sb), on utilisant GGA –PBE 52

Tableau III.6 : les valeurs du gap pour le compose CoX₃(X : P; As ou Sb) 55

Introduction générale

Introduction générale

La consommation énergétique dans le monde aujourd'hui, est environ 100 fois plus importante que celle d'il y a 20 ans. Nos sources primaires sont pour la plupart des combustibles fossiles, très polluants et dont les réserves sont épuisables. Par exemple les réserves en pétrole. Actuellement la principale source d'énergie, seront bientôt épuisées, et l'approvisionnement même de tous les combustibles fossiles pourrait s'achever avant la fin de ce siècle. La recherche se tourne alors vers les énergies renouvelables à savoir l'énergie photovoltaïque, éolienne, thermoélectrique et d'autres formes d'énergies inépuisables, propres et écologiques (respectant l'environnement) [1].

La thermoélectricité peut être l'une de ces alternatives puisqu'elle a déjà fait ces preuves, notamment comme production d'énergies électrique pour les sondes spatiales lointaines [2]. Outre cet aspect d'apport d'électricité, les matériaux thermoélectriques sont utilisés pour la réfrigération avec de nombreuses applications dans le domaine d'électronique [3].

Bien que découverte il y a plus d'un siècle, la conversion thermoélectrique n'est pas encore passée au stade d'application à grande échelle du fait des efficacités limitées des générateurs thermoélectriques dues essentiellement au faible facteur de mérite ZT [4]. Aussi d'une importance considérable dans l'industrie et en technologie, l'étude des semi-conducteurs offre de nouvelles propriétés physiques, divers paramètres influent sur le comportement des ces propriétés physiques, en particulier la structure cristallographique, les contraintes et la température. La compréhension de ces propriétés dépend du milieu où se déplacent les électrons, de la disposition des atomes dans le cristal et de la structure énergétique correspondante à ce milieu.

Les méthodes ab-initio sont un outil performant dans la modélisation numérique des propriétés de la matière condensée. Ces méthode utilise les paramètres d'entrée dans la résolution de l'équation de Schrödinger. La résolution de l'équation de Schrödinger d'un système à plusieurs corps couplés en interaction entre eux est complexe d'après les déclarations de Dirac en 1929 [5]. L'obtention de l'état fondamental d'un système exige la résolution de l'équation de Schrödinger en faisant appel à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [6].

Ce travail s'est focalisé sur l'étude de matériaux de structure skutterudite qui possède des propriétés intéressantes d'un point de vue thermoélectrique. Le grand nombre de composés envisageables offre des opportunités d'optimiser leurs propriétés au travers de nombreuses combinaisons (substitution, formation d'alliage). Mais la caractéristique la plus intéressante de ces

composés réside dans la présence de deux « trous » dans la maille cubique qui peuvent être partiellement remplis avec des atomes de nature différente, conduisant à augmenter la diffusion des phonons [7].

Les skutterudites sont également une famille extrêmement riche. Leurs propriétés physiques intéressante à la fois le physicien en raison de la grande diversité des phénomènes qui se manifestent à basse température. La recherche de nouveaux phénomènes physiques exotiques à basse température, conduit à une meilleure compréhension des mécanismes de conduction comme elle a positionné ces matériaux comme des candidats potentiels dans des dispositifs thermoélectriques [8].

Dans ce contexte, le plan de travail va être présenté dans ce qui suit :

Le premier chapitre présente revue bibliographique détaillée, où nous avons fait une présentation des matériaux utilisés MX_3 ou M (métal de transition) = Co ; Rh ou Ir et X (Pnictogène) X = P ; As ou Sb et décrire leurs propriétés physiques générales et les applications industrielles ainsi que leurs enjeux économiques.

Le deuxième chapitre présente le cadre théorique, traite le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et présente de premier principe (FP-LAPW) qui va nous permettre de faire l'étude des propriétés de composés skutterudites. Nous avons également décrit l'approximation utilisée dans ce mémoire, ainsi que le code de calcul (Wien2k).

Le dernier chapitre sert consacré à la présentation des résultats de nos calculs avec une discussion parallèle et une comparaison de ceux-ci avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles.

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

Référence

- [1] Rachid Zirmi, Thèse de doctorat « Etude et élaboration du siliciure de manganèse semi-conducteur pour applications thermoélectriques » (2013).
- [2] G.L.Bennett, 4th International « Energy Conversion Engineering Conference and Exhibit » (IECEC), San Diego California, USA, Jaune (2006).
- [3] M.E. Danebrock, B. Christoph, H. Evers, W. Jeitschko, J. Magnetic properties of alkaline earth and lanthanoid iron antimonides AFe_4Sb_{12} ($A = Ca, Sr, Ba, La, Nd, Sm, Eu$) with the $LaFe_4P_{12}$ structure, *Phys. Chem. Solids* 57, 381-387 (1996).
- [4] Zouak Belkacem, Mémoire de magister « Etude de l'évolution des caractéristiques des matériaux thermoélectriques des anciennes et nouvelles générations et applications photovoltaïque-thermoélectricité » (2012).
- [5] P. A. M. Dirac, "Quantum Mechanics of Many-Electron Systems", *Proc. Roy. Soc. (London)* 123, 714 (1929).
- [6] Reiner M. Dreizler Eberhard Engel. *Density Functional Theory, An Advanced Course*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2011).
- [7] G.S.Nolas, Sharp, and H.J.Goldsmid, Springer-Verla, Berlin Heidelberg (2001).
- [8] C. Uher, in *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research I, Semiconductors and semimetals*, Vol.69, P 139, edit by T.M. Tritt, (Academic, San Diego), (2000).

Chapitre I:

Généralité sur les matériaux skutterudites

I.1.Introduction :

Depuis la fin des années 80 du XXe siècle, les préoccupations environnementales et économiques autour des nouvelles énergies ont entraîné un regain d'intérêt autour de la thermoélectricité. Ce nouvel essor, associé à une meilleure compréhension des phénomènes électriques et thermiques, a permis de faire émerger de nombreuses nouvelles familles de matériaux (clathrates, semi-Heusler, skutterudites, etc.....) prometteurs.

Les recherches intensives menées de part de 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 solution 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 [1]. 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 « rattling » engendré par l'atome remplisseur.

I.2.Matériaux skutterudites binaires :

Les skutterudites sont des matériaux dont le nom dérive de l'endroit où ils ont été découverts la première fois, Skutterd en Norvège. Ils ont été identifiés par Oftedal en 1928 [2]. L'intérêt initial pour le système des skutterudites comme matériau thermoélectrique a commencé dans les années 50 ou les scientifiques de l'Union Soviétique ont examinés un grand nombre de ces matériaux.

La famille des composés binaires de skutterudite comporte neuf composés de formule MX_3 ou M est un métal de transition ($M = Co ; Rh$ ou Ir) et X est un Pnictogène ($X = P ; As$ ou Sb).

I.2.1.Métal de transition :

Un métal de transition est selon la définition de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), « un élément chimique dont les atomes ont une sous-couche électronique **d** incomplète, ou qui peuvent former des cations dont la sous-couche électronique **d** est incomplète[3] ». Cette définition correspond à des éléments partageant un ensemble de propriétés communes. Comme tous les métaux, ce sont de bons conducteurs de l'électricité. Ils

sont solides dans les conditions normales de température et de pression, avec une masse volumique et une température de fusion élevées.

I.2.2.Pnictogène :

Le 15e groupe du tableau périodique, parfois dit des pnictogènes signifiant « asphyxier » ou «étouffer »), et appelé groupe VA.

Ces éléments sont de plus en plus métalliques au fur et à mesure qu'on descend le long de la colonne. Certains de ces éléments, notamment le phosphore et l'arsenic, entrent dans la composition de nombreux matériaux semi-conducteurs, couramment utilisés en microélectronique et optoélectronique [4].

I.3.Propriété physique :

Les premiers travaux portant sur les propriétés de transport des skutterudites remontent aux travaux de Dudkin et al en 1956 [5] sur les composés binaire CoSb_3 . Cette découverte a alors ouvert la voie à de nombreuses études en raison des multiples possibilités d'insertion, mais aussi de substitutions des atomes constitutifs de la matrice. Ces résultats ont naturellement favorisé le développement de dispositifs utilisant ces matériaux.

I.3.1.Propriété structurale :

Les skutterudites binaires de la forme MX_3 (avec M un métal de transition de la colonne du cobalt ou le nickel, et X un pnictogène P, As ou Sb) [6] 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. Elles cristallisent dans le groupe d'espace $\text{Im}\bar{3}$ (N°204) [7]. La structure cristalline est constituée d'un sous réseau cubique simple d'atomes M occupant les positions cristallographiques 8c ($a/4, a/4, a/4$), les atomes X occupant les positions cristallographiques 24g (0, ay, az). La maille cubique centrée contient 32 atomes (figure I.1).

Un autre point marquant et fondamental de cette structure est l'existence de deux « cages » centrées sur les positions cristallographiques a (0, 0, 0) de la maille unitaire. Ces cages peuvent accueillir des atomes « hôtes ». Le paramètre de maille et le rayon des cages augmentent quand on passe de MP_3 à MAS_3 , et de MAS_3 à MSb_3 . De plus, le paramètre de la maille n'augmente au sein d'une même famille de skutterudites quand la masse de l'atome métallique augmente.

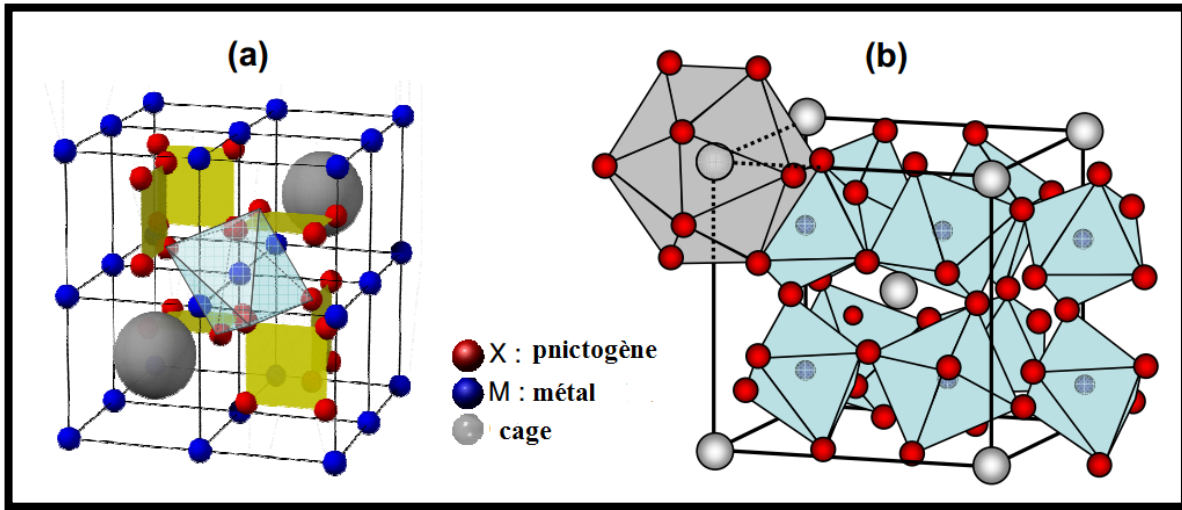


Figure I.1 Structure cristalline d'une skutterudite.

Les atomes pnicogènes X (sphères vertes) forment des « complexes plans carrés » X₄ qui sont perpendiculaires entre eux et parallèles aux directions cristallographiques [100]. Comme le souligne la figure I.2, chaque atome X est entouré de 4 plus proches voisins : deux atomes métalliques M (sphères orange) distants de d et deux atomes pnicogènes distants de d_1 et d_2 .

Les paramètres de position ainsi que les trois distances interatomiques minimales d (M-X), d_1 (X-X) et d_2 (X-X) sont indiqués sur la figure I.2. Ces dernières sont définies par :

$$d_{(M-X)} = a \left[\left(\frac{1}{4} \right)^2 + \left(y - \frac{1}{4} \right)^2 + \left(z - \frac{1}{4} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{I.1})$$

$$d_{1(X-X)} = 2az \quad (\text{I.2})$$

$$d_{2(X-X)} = a(1 - 2y) \quad (\text{I.3})$$

La distance M-M est quant à elle assez grande, indiquant le faible degré de liaison de ces atomes. Dans sa première identification de la structure skutterudite, Oftedal [8] prédit une configuration planaire carrée des anneaux de pnicogènes, c'est-à-dire des distances d_1 et d_2 équivalentes. Cette configuration idéale se traduit par la relation :

$$y + z = \frac{1}{2} \quad (\text{I.4})$$

Et, en supposant une coordination octaédrique non déformée de l'atome métallique M, les paramètres de position y et z doivent satisfaire à la relation :

$$y(2z - 1) = z - \frac{3}{8} \quad (\text{I.5})$$

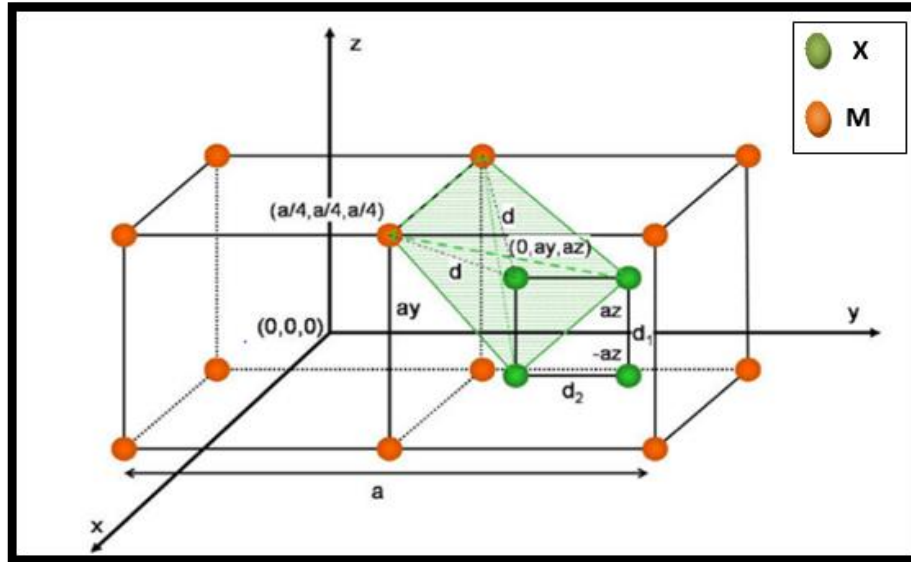


Figure I.2 : Les coordonnées atomiques et les distances interatomiques M-X et X-X.

I.3.1.1. Structure Cristalline des skutterudites Remplies RM_4X_{12} :

Jeitschko et Braun [9] ont montré en 1977 qu'il est possible d'insérer une terre-rare dans le site 2a occupant la position (0, 0, 0) de la skutterudite binaire (entre les octaèdres MX_6) pour former une skutterudite ternaire.

Les quatre atomes du métal de transition M en site 8c avec les positions $(1/4, 1/4, 1/4)$, $(3/4, 3/4, 1/4)$, $(1/4, 1/4, 3/4)$, $(1/4, 3/4, 3/4)$ et les douze pnictogène en site 24g avec les positions $(0, y, z)$, $(0, y, -z)$, $(z, 0, y)$, $(-z, 0, y)$, $(y, z, 0)$, $(y, -z, 0)$, $(0, -y, -z)$, $(0, -y, z)$, $(-z, 0, -y)$, $(z, 0, -y)$, $(-y, -z, 0)$, $(-y, z, 0)$. Ces positions varient en fonctions de y et z avec $y=0.35$ et $z=0.16$.

La maille élémentaire des skutterudite remplies contient 34 atomes [10] avec une structure cubique de la forme cubique centrée, chaque ion R est entouré par douze atomes de X et huit atomes de M.

I.3.1.2. Caractéristique des skutterudites remplies RM_4X_{12} :

La diminution de la conductivité thermique du réseau due à l'inclusion des atomes de remplissage, et la vibration « ratteling » des atomes de remplissage disperse les phonons qui transportent la chaleur. L'inclusion des ions terre rare peut radicalement changer les propriétés de transport, qui en général, peuvent maximiser le facteur de mérite thermoélectrique ZT des matériaux.

I.3.2. Propriété mécanique :

Le caractère mécanique désigne la réaction des matériaux à une traction, à une compression, à un cisaillement, à une torsion, à une flexion, ou à un choc. Ce phénomène est dû aux forces de liaisons entre les atomes qui forment le matériau.

I.3.2.1. Tenseur des déformations :

Sous l'action de forces extérieures, les corps solides se déforment [11]. Ils changent de forme et de volume. Les déformations d'un objet sont mesurées généralement à partir d'une position initiale, qui est la position au repos de l'objet pour laquelle aucune force n'est appliquée à l'objet. Les éléments du tenseur des déformations sont définis d'une façon générale par la relation suivante :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \tag{I.6}$$

Avec : $x_1 = x, x_2 = y$ et $x_3 = z$

I.3.2.2. Tenseur des contraintes :

Après la description de la déformation, nous introduisant ici le tenseur des contraintes qui va décrire en chaque point de l'espace la répartition des forces internes. Rappelons que la contrainte, est la force qui s'exerce sur l'unité de surface du solide.

Le tenseur des contraintes, noté $\bar{\sigma}$ est une matrice symétrique 3x3. C'est tout comme le tenseur des déformations, une approximation assez grossière de ce qui se passe en chaque point du matériau.

Ces composantes, notées, sont les éléments du tenseur $\bar{\sigma}$, l'indice i repérant la direction dans laquelle s'exercent la contrainte et l'indice j se référant à la face sur laquelle elle s'exerce. Chaque élément, représente alors une force par unité de surface ou bien une pression. Les éléments, sont appelés contraintes normales, car elles agissent perpendiculairement à la face. Les éléments $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, avec i j sont les contraintes tangentielles puisqu'elles agissent sur le plan de la surface, Le tenseur des contraintes est symétrique et s'écrit :

$$\bar{\sigma} = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{yx} & \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} & \sigma_{yy} & \sigma_{zy} \\ \sigma_{xz} & \sigma_{yz} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \tag{I.7}$$

L'application d'une contrainte σ sur un matériau anisotrope induit une déformation ε proportionnelle à cette contrainte dans les limites d'élasticité. La méthode de Nilson et Martin [12] montre que les composantes σ_{ij} du tenseur contraint sont des fonctions linéaires des composantes du tenseur déformation ε_{kl} . La constante de proportionnalité définit le tenseur des constantes élastiques C_{ijkl} . La symétrie du tenseur contrainte et celle de la déformation permettent d'écrire la loi de Hooke comme suit [13]:

$$\sigma_{ij} = \sum_{ijkl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \tag{I.8}$$

C_{ijkl} est un tenseur d'ordre 4 appelé tenseur de rigidité élastique et il définit les constantes élastiques du matériau. Le nombre de combinaisons possibles de quatre indices $ijkl$ est de $3^4=81$ éléments. Dans le cas le plus général et par raison de symétrie de σ_{ij} et de ε_{kl} et en appliquant la relation de Maxwell $C_{ijkl}=C_{klij}$ [14], les éléments C_{ijkl} se réduisent à 21 éléments indépendants.

En outre, la symétrie du solide cristallin réduit notablement ce nombre [15]. Les constants C_{ijkl} sont donc notées par une nouvelle notation (notation de Voigt), à savoir $C_{\alpha\beta}$, telles que les indices ij ou kl sont abrégés en remplaçant chaque paire d'indice initialement quadruplés par un seul indice α ou β .

Ainsi, les abréviations seront comme suit :

11 \longrightarrow 1	32ou23 \longrightarrow 4
22 \longrightarrow 2	31ou13 \longrightarrow 5
33 \longrightarrow 3	21ou12 \longrightarrow 6

Exemple :

$$C_{1111} = C_{11}, C_{1112} = C_{16}, C_{2232} = C_{24}$$

La loi de Hooke généralisée peut écrire sous la forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{14} \\ \sigma_{15} \\ \sigma_{16} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{12} \\ \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{14} \\ \varepsilon_{15} \\ \varepsilon_{16} \end{bmatrix} \quad (\text{I.9})$$

Dans le cas d'une symétrie cubique [16], et en utilisant un repère dont les axes sont parallèles aux directions cristallographiques [100], [010] et [001] dans le système cubique, il ne reste que trois éléments indépendants non nuls C_{11} , C_{12} et C_{44} pour déterminer les propriétés élastiques du milieu.

La matrice \bar{c} s'écrit :

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{I.10})$$

On note que les C_{ij} sont positifs et satisfont aux critères de stabilité mécanique de Born suivantes pour les cristaux cubiques [17] :

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

I.3.2.3.les grandeurs élastiques des solides :

À partir de détermination des constantes élastique C_{11} , C_{12} et C_{44} , il est possible de calculer d'autres constantes mécaniques (élastiques) comme le module de compression B module de Young (E), le module de cisaillement (G), le coefficient de Poisson (ν) et l'indice d'anisotropie universel(A). Ces paramètres d'élasticité sont obtenus en utilisant les constantes C_{ij} dans le cadre de l'approximation de Voigt [18] (noté V dans l'index), qui donne la limite supérieure, celui de Reuss [19] (noté R dans l'index), qui donne la limite inférieure et enfin de Hill [20], qui donne les moyens entre les deux limites.

Le module de compression B est défini comme le rapport de la pression hydrostatique au changement fractionnaire du volume produit par cette pression (l'élasticité en volume). Pour un cristal cubique isotrope, le module de compression s'écrit en fonction de C_{11} et C_{12} :

$$B_V = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (\text{I.12})$$

$$B_R = [3S_{11} + 6S_{12}]^{-1} = \frac{1}{3} \frac{C_{11} \cdot C_{12}}{2C_{11} + C_{12}} \quad (\text{I.13})$$

$$B = \frac{1}{2}(B_V + B_R) \quad (\text{I.14})$$

Le module de cisaillement G est la résistance à la déformation produite par une contrainte de cisaillement appliquée sur le plan (110) suivant la direction [110] est définie par :

$$G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \quad (\text{I.15})$$

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12}) \times C_{44}}{[4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})]} \quad (\text{I.16})$$

$$G = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (\text{I.17})$$

Le module de Yong ou l'élasticité E caractérisé la résistance du solide a la déformation uni-axiale .Ce module dépend de l'énergie de liaison, la nature des forces de rappel élastique et la structure du matériau (amorphe, cristallin).

$$E = \frac{9BG}{(3B + G)} \quad (\text{I.18})$$

Le coefficient de Poisson ν : caractérisés la traction du solide qui est perpendiculaire à la direction de l'effort appliqué.

$$\nu = \frac{3B-2G}{2(3B+G)} \quad (\text{I.19})$$

L'indice d'anisotropie universel L'anisotropie élastique est traduite mécaniquement par une dépendance de la réponse élastique d'un matériau cristallin par rapport à la contrainte, pour un système isotrope $A^u = 0$, tandis que tout écart de zéro indique le degré d'anisotropie, donné par la relation suivante :

$$A^u = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \quad (\text{I.20})$$

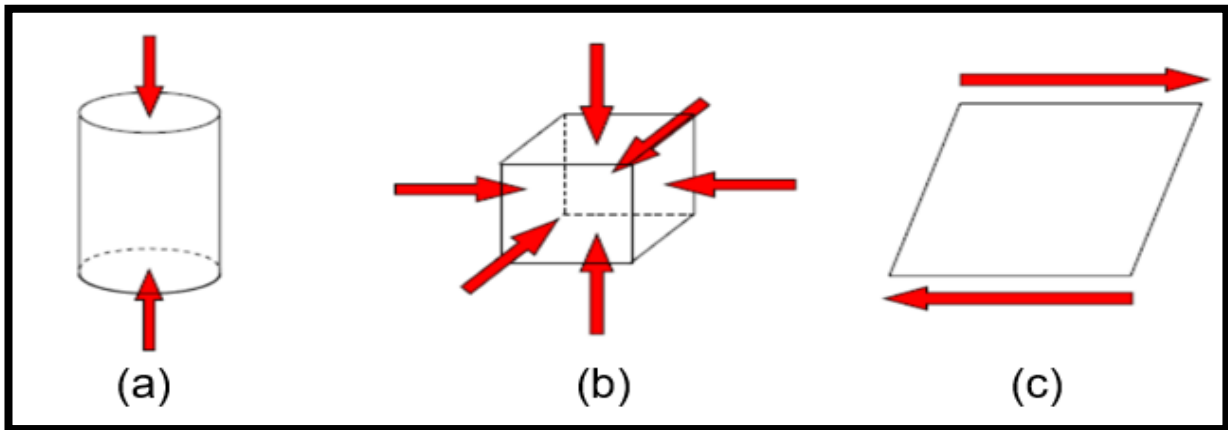


Figure I.3 : La schématisation de trois types de contraintes mécaniques. Les forces agissantes sont représentées par les flèches : (a) une contrainte monodimensionnelle (compression), (b) une contrainte selon toutes les dimensions (hydrostatique) et (c) une contrainte

On note que S_{ij} : Sont les composantes du tenseur des complaisances élastiques qui est l'inverse du tenseur de raideur C_{ij}

I.3.2.4. Température de Debye et les vitesses de propagation des ondes élastiques :

La température de Debye est une température caractéristique du comportement de la capacité thermique des solides, c'est la température à laquelle les vibrations thermiques deviennent plus importantes que les effets quantiques. Cette température est un paramètre fondamental important étroitement lié aux autres propriétés physiques en particulier : la chaleur spécifique, la température de fusion, ainsi que les constantes élastiques.

À basse température les propriétés vibrationnelle sont principalement gouvernées par les modes acoustiques .ainsi la température de Debye peut être dérivée à partir des vitesses des ondes acoustiques qui sont à leur tour reliées au module d'élasticité par les équations suivantes [21] :

$$\Theta_D = \frac{h}{K_B} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{\rho N_A}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} V_m \quad (\text{I-21})$$

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{V_l^3} + \frac{2}{V_t^3} \right) \right]^{\frac{-1}{3}} \quad (\text{I-22})$$

$$V_l = \left[\frac{3B+4G}{3\rho} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I-23})$$

$$V_t = \left[\frac{G}{\rho} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I-24})$$

Où h est la constante de Plank, K_B est la constante de Boltzmann, n est le nombre d'atomes par molécule, N_A est le nombre d'Avogadro, ρ est la densité du matériau et M est le masse moléculaire. V_m , V_l et V_t sont respectivement les vitesses moyennes, longitudinales et transversales des ondes acoustiques.

I.3.3. propriétés électroniques :

La mobilité des charges est liée à la structure de bandes électroniques. Plus précisément, la mobilité est liée à la masse des transporteurs de charges (trous et électrons), qui est inversement proportionnelle à la courbure des bandes de valences et de conductions.

La conductivité des semi-conducteurs est entre celle des métaux et celle des isolants se comportant comme des isolants au zéro absolu, conduisant de l'électricité de façon limitée à température ambiante. Leurs caractéristiques peuvent être modifiées en fonction de la température ou en fonction des impuretés ajoutées en les dopant afin d'altérer leurs propriétés électriques [22]. Ces variations dans la conductivité électrique sous l'influence de divers facteurs font des semi-conducteurs les matériaux de choix pour l'électronique et ses applications.

I.3.3.1. Structure de bande :

Les bandes d'énergie représentent les énergies possibles d'un électron en fonction du vecteur d'onde. Donc elles sont représentées dans l'espace réciproque. Seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont traitées juste pour simplifier. Les bandes de valence et les bandes de conduction sont séparées par une bande interdite ou gap. Par définition, le gap d'énergie indique la différence entre le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction. C'est le cas des semi-conducteurs. On peut distinguer deux cas :

a) **Gap direct :**

Le gap est direct lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction ont le même vecteur d'onde \vec{K} . En pratique, on préfère les matériaux à gap direct, car la recombinaison des porteurs de charge est importante.

a) **Gap indirect :** Le gap est indirect lorsque le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont localisés en deux points de symétries différents de la première zone de Brillouin.

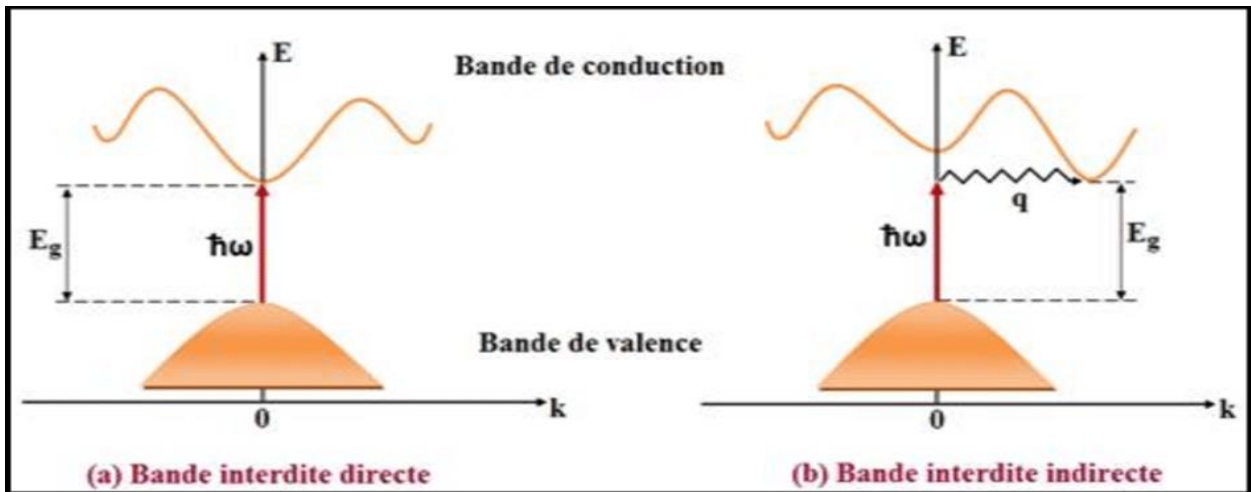


Figure I.4 : la structure de bande et l'énergie de gap.

I.3.3.2. Première zone de Brillouin :

La première zone de Brillouin est définie comme étant la maille primitive dans l'espace réciproque ou la maille de Wigner-Seitz dans le réseau de Bravais [23]. Cette zone représente la maille la plus compacte, où les états propres sont caractérisés par un vecteur d'onde \vec{K} dans la maille primitive de l'espace réciproque périodique.

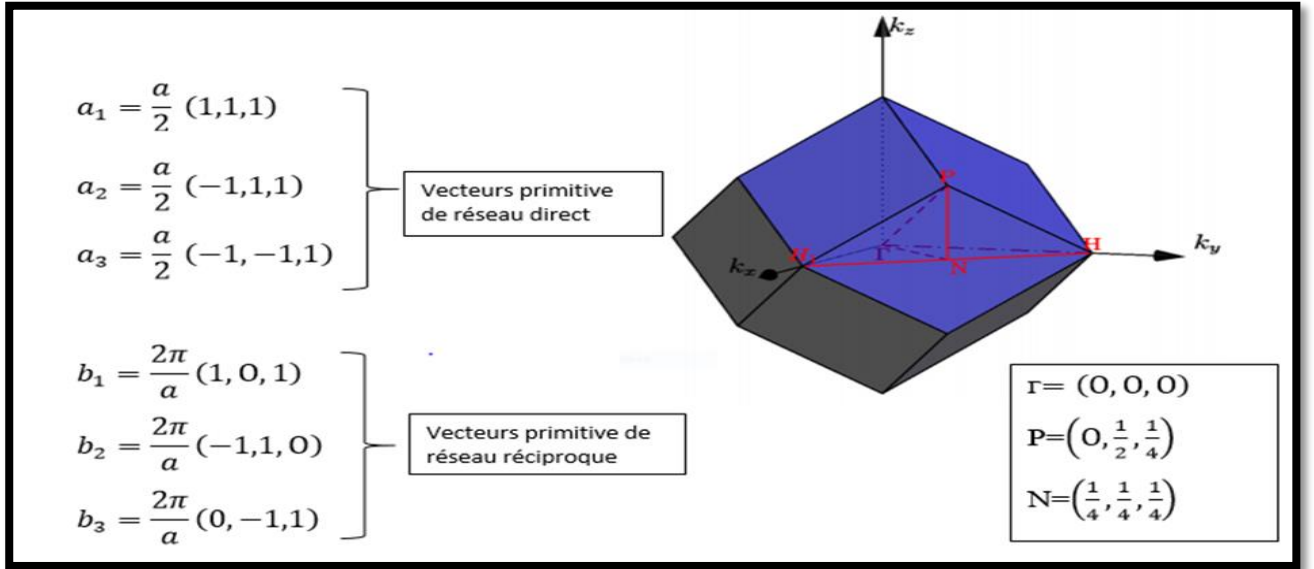


Figure I.5 : Première zone de Brillouin de la structure cubique centrée, les vecteurs primitifs du réseau direct et réciproque et les points de haute symétrie et leurs coordonnées figurant sur le schéma.

I.3.4. Propriétés optique :

La réponse optique d'un matériau au rayonnement électromagnétique peut être décrite en utilisant la fonction diélectrique complexe dépendante de la fréquence, elle se compose d'une partie réelle et d'un autre imaginaire, et elle est donnée par la fonction diélectrique complexe :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega) \quad (\text{I.25})$$

Où $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont respectivement les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique. La partie imaginaire $\varepsilon_2(\omega)$ décrit l'absorption du rayonnement électromagnétique, et peut être exprimée dans l'approximation dipolaire par l'élément matriciel des transitions entre les bandes de valence occupées et les bandes de conduction inoccupées par l'équation suivante [24] :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2\pi e^2}{m_e^2 \omega^2 \varepsilon_0} \sum_{k,c,v} \int |\langle \psi_k^c | \hat{u} | \psi_k^v \rangle|^2 \delta[E_k^c(\omega) - E_k^v(\omega) - \hbar\omega] d^3k \quad (\text{I.26})$$

Où e la charge de l'électron et m_e sa masse, ω est la fréquence de la lumière, l'intégrale est sur la zone de Brillouin (BZ), ψ_k^v et ψ_k^c sont les états initiales (valence) remplie d'énergie $E_k^v(\omega)$ et les états finaux (conduction) vides d'énergie $E_k^c(\omega)$ à k avec leurs valeurs propres, respectivement et \hat{u} est le vecteur de polarisation du rayonnement incident. La partie réelle de la fonction électrique $\varepsilon_1(\omega)$ décrivant le rayonnement incident dans le milieu, $\varepsilon_1(\omega)$ peut-être dérivée de $\varepsilon_2(\omega)$ par la transformée de Kramers-Kronig [25, 26]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} p \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega') d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (\text{I.27})$$

Où p désigne la valeur principale de l'intégrale de Cauchy, définie par :

$$p = \lim_{a \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\omega-a} \frac{\alpha(\omega)}{\omega-\omega} d\omega + \int_{\omega+a}^{+\infty} \frac{\alpha(\omega)}{\omega-\omega} d\omega \quad (\text{I.28})$$

Après avoir calculé $\varepsilon(\omega)$, de nombreux autres paramètres optiques dépendants de la fréquence, y compris l'indice de réfraction $n(\omega)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$, le coefficient d'absorption $\alpha(\omega)$, la réflectivité optique $R(\omega)$, la perte d'énergie $L(\omega)$ et la conductivité optique $Re\sigma_{\alpha\beta}(\omega)$ peuvent être calculés en utilisant la formule suivante [27, 28, 29]:

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \right]^{1/2} \quad (\text{I.29})$$

$$K(\omega) = -\frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varepsilon_1(\omega) - \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \right]^{1/2} \quad (\text{I.30})$$

$$\alpha(\omega) = 2\omega K(\omega) \quad (\text{I.31})$$

$$R(\omega) = \frac{n+ik-1}{n+ik+1} \quad (\text{I.32})$$

$$L_{\alpha\alpha}(\omega) = -\text{Im} \left(\frac{1}{\varepsilon_{\alpha\alpha}(\omega)} \right) \quad (\text{I.33})$$

$$Re\sigma_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \text{Im} \left(\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega) \right) \quad (\text{I.34})$$

I.3.5. Les effets thermoélectriques :

La thermoélectricité repose sur trois principaux effets, découverts successivement dans la première partie du XIX^è siècle. Le premier de ces trois effets a été mis en évidence par Thomas Seebeck en 1821 [30]. Il remarqua qu'une aiguille métallique est déviée si elle est placée entre deux matériaux conducteurs de natures distinctes, reliés par des jonctions portées à des températures différentes, formant un circuit fermé. Il pensa être confronté à un phénomène d'origine magnétique, et cru alors fournir une explication au magnétisme terrestre en s'appuyant sur la différence de température entre les pôles et l'équateur.

Une dizaine d'année plus tard, en 1834, un horloger français, Jean Charles Peltier, mit en évidence l'apparition d'un gradient de température aux jonctions de deux matériaux de natures différentes parcourus par un courant électrique. Il venait de découvrir le second effet thermoélectrique [31], réciproque de celui découvert par Seebeck. Cependant, il faudra encore attendre quelques années pour que ces deux faits expérimentaux soient reliés l'un à l'autre.

En 1851, William Thomson, qui deviendra par la suite Lord Kelvin, établit la première relation thermodynamique liant les effets Seebeck et Peltier. Les désaccords entre les résultats théoriques et

expérimentaux qu'il obtient alors vont l'amener à la conclusion qu'un troisième effet thermoélectrique [32] existe, connu aujourd'hui sous le nom d'effet Thomson. Cet effet est présent lorsqu'un matériau soumis à un gradient thermique et parcouru par un courant électrique échange de la chaleur avec le milieu extérieur. La démonstration faite alors par Thomson se base sur des arguments discutables, car empruntés à la thermodynamique des processus réversibles.

I.3.5.1. Equations fondamentales :

La première relation fondamentale de la thermoélectricité découle de la découverte de Seebeck, et montre qu'il est possible de générer un champ électrique dans un barreau si celui-ci est soumis à un gradient de température [31]. La relation entre ces deux grandeurs s'écrit alors :

$$dV = -SdT \tag{I.35}$$

V : est le potentiel électrique.

S : coefficient Seebeck.

Le coefficient Seebeck, également appelé "pouvoir thermoélectrique" s'exprime en $V.K^{-1}$ (ou plus généralement en $\mu V/K$ au vu des valeurs de ce coefficient dans les matériaux usuels).

Les coefficients Seebeck des deux matériaux sont reliés au coefficient Seebeck du couple selon

$$dV = (S_A - S_B) dT \tag{I.36}$$

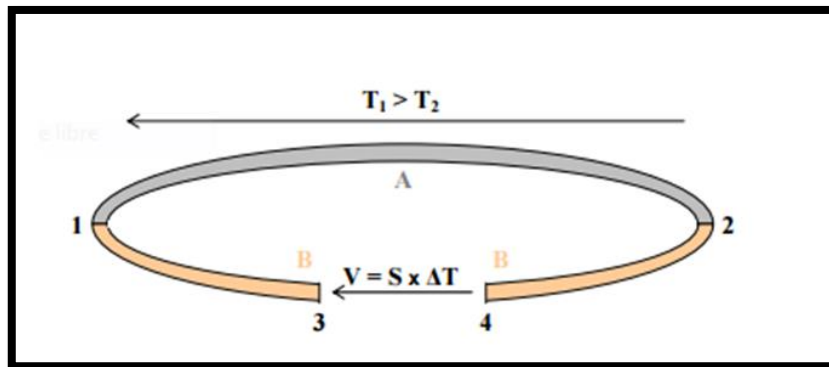


Figure I.6 : Illustration de l'effet Seebeck.

De façon réciproque, le passage d'un courant au travers d'une jonction a-b entre deux matériaux va s'accompagner d'une libération ou d'une absorption de chaleur Q suivant le sens du courant (figure 1.7). Le coefficient de Peltier [31] π_{ab} est alors défini tel que :

$$\pi_{ab} = \frac{Q}{I} \tag{I.37}$$

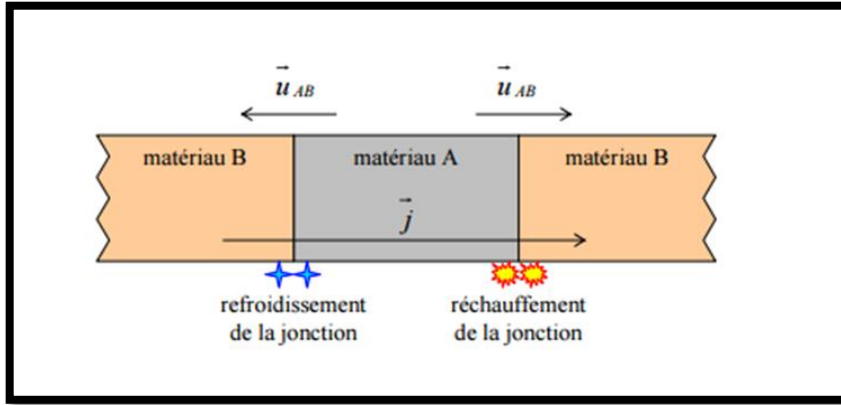


Figure I.7 : Illustration de l'effet Peltier.

Le troisième effet thermoélectrique, l'effet Thomson [32], se manifeste lorsque le matériau est simultanément traversé par un courant électrique et soumis à un gradient de température (fig. I.8). Il y a alors génération ou absorption de chaleur au sein du barreau. Le gradient de flux thermique est alors donné par la relation :

$$\frac{dQ}{dx} = \tau I \frac{dT}{dx} \quad (\text{I.38})$$

x : est la coordonnée spatiale.

τ : le coefficient de Thomson du matériau.

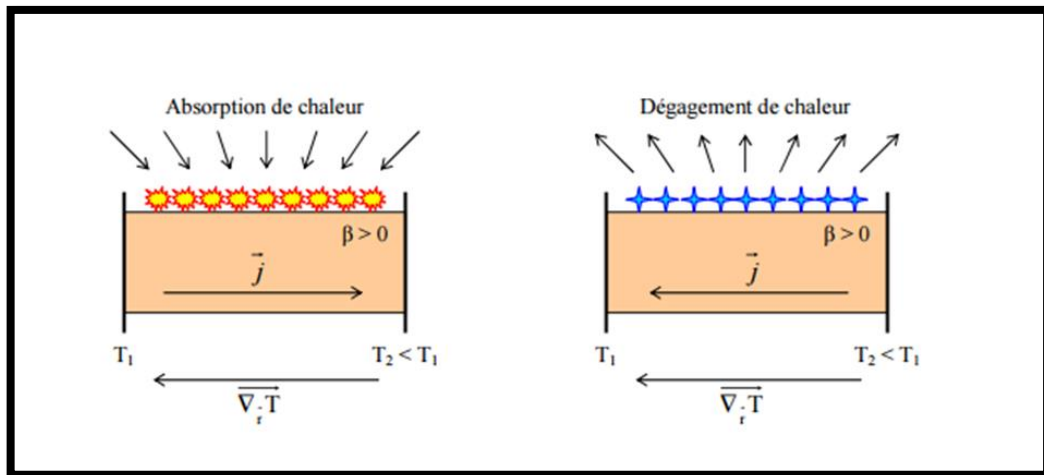


Figure I.8 : Illustration de l'effet Thomson.

Les trois effets Seebeck, Peltier et Thomson sont liés entre eux par les relations de Kelvin suivantes :

$$\pi_{ab} = S_{ab} T \quad (\text{I.39})$$

$$\tau = T \frac{dS}{dT} \quad (\text{I.40})$$

I.3.5.2. Optimisation des matériaux thermoélectriques :

Les matériaux thermoélectriques sont définis par leur facteur de mérite ZT , les meilleurs matériaux étant ceux possédant un ZT le plus élevé, ceux ayant à la fois un fort pouvoir thermoélectrique, une bonne conductivité électrique et une conductivité thermique la plus faible possible.

$$ZT = \frac{S^2}{\rho k} T \tag{I.41}$$

T : température absolue.

S : pouvoir thermoélectrique ou coefficient Seebeck.

ρ : résistivité électrique.

κ : conductivité thermique.

Le rapport $P = S^2/\rho$ est appelé facteur de puissance et s'exprime en $W.m^{-1}K^{-2}$.

Les principales catégories de matériaux (métaux, semi métaux, semi-conducteurs, isolants) selon leurs différentes propriétés thermoélectriques, permettant ainsi d'obtenir une classification de ces matériaux, mais aussi de justifier le choix de ceux qui seront utilisés. De plus, ce paragraphe présentera une brève orientation donnée par la recherche mondiale actuelle sur le choix des nouveaux matériaux thermoélectriques, candidats potentiels à une future intégration dans des dispositifs.

I.3.5.3. La conductivité électrique :

La conductivité électrique σ , par définition, est donnée, pour un matériau de type n et de type p, par les formules respectives :

$$\sigma_n = q n \mu_n \tag{I.42}$$

$$\sigma_p = q p \mu_p \tag{I.43}$$

Avec n et p les densités de porteurs, q la charge d'un porteur et μ la mobilité de ces porteurs. La mobilité peut, quant à elle, s'exprimer sous la forme :

$$\mu_{n,p} = \frac{q\tau_{n,p}}{m_{n,p}^*} \tag{I.44}$$

I.3.5.4. La conductivité thermique :

La conductivité thermique λ est la somme de deux contributions :

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_l \quad (\text{I.45})$$

Où λ_e représentent la conductivité thermique électronique et λ_l la conductivité thermique du réseau(en effet, les particules ou quasi-particules les plus importantes dans le phénomène de propagation de la chaleur dans les solides sont les phonons et les électrons).

I.4.Application industrielles et enjeux économiques :

Les matériaux thermoélectriques sont généralement des matériaux semi-conducteurs capables de transformer un courant électrique en gradient de température et vice-versa.

En résumé de ces applications, un module thermoélectrique est une technologie à l'état solide, en grande majorité à base de matériaux semi-conducteurs. Ces modules présentent de nombreux avantages qui les rendent intéressants dans différents domaines :

I.4.1.Application en mode « génération de courant » :

La génération d'électricité a trouvé ses premières applications dans l'espace. Ces générateurs avaient comme source de chaleur des radio-isotopes : « Radio-isotope Thermoelectric Generators » ou RTG.

Les sondes spatiales Galileo et Ulysse, par exemple, utilisent ce type de dispositif pour l'alimentation électrique de leurs instruments. L'utilisation de la thermoélectricité pour convertir un flux de chaleur en courant électrique permet d'envisager de nombreuses applications prometteuses en matière économique et environnementale.

En effet, la chaleur perdue par de nombreux systèmes pourrait être utilisée en tant que source d'énergie : par exemple, dans le secteur automobile, la conversion de la chaleur perdue en sortie de pots d'échappement permettrait de soulager partiellement l'alternateur et ainsi de réduire sensiblement la consommation de carburant. Cette application donne lieu, depuis plusieurs années, à de nombreuses recherches insufflées par de grands groupes automobiles.

I.4.2.Application en mode « réfrigération » :

De nombreux systèmes de réfrigération portables utilisent d'ores et déjà des modules thermoélectriques. Le principal avantage par rapport aux systèmes classiques est l'absence de pièces mobiles qui garantit une plus grande fiabilité des dispositifs. De plus, l'absence de gaz nuisible contribue à la préservation de l'environnement. Malheureusement, les systèmes de réfrigération ou de génération thermoélectrique présentant des rendements trop faibles, leurs coûts.

Références bibliographique de chapitre I :

- [1] S.F. Pugh, *Philos.Mag*45, 833-841, (1954).
- [2] V. Tvergaard and J.W. Hutchinson, «Micro cracking in Ceramics Induced by Thermal Expansion or Elastic Anisotropy » *J.Am.Ceram.Soc.*71:157-166,(1988).
- [3] « Transition element [archive] », Compendium of Chemical Terminology « Gold Book », IUPAC, 1997, version corrigée en ligne: 2e éd, (2006-).
- [4] E.Fluk «New notations in the periodic table », *Pure and Applied chemistry*, vol 60, n°3, 1365-3075, janvier (1988).
- [5] Dudkin L.D., Abrikosov K.K., *Zh. Neorg. Khim.*,Vol 1, p. 2096, (1956).
- [6] A.Kjekshus and T. Rakke, Compounds with the skutterudite type crystal structure -III- Structural data for arsenide and antimonides, *Acta Chemical Scandinavia*, Vol. 28 pp. 99, (1974).
- [7] I. Z. Oftedal, Die Cristall structural von skutterudit undespair cobalt cloanthite, *Zeitschriftfuer Crystallographic*, Vol. 66 pp. 517 (1928).
- [8] Oftedal, I. *Zeitschriftfür Crystallography*, A66, (1928).
- [9] B.C. Sales, in *Handbook on the physics and Chemistryoh the Rare Earth*, edited by K.A.Gschneider, Jr, J.C.Bünzli and U.A.Pecharsky (Elsevier Science, Amsterdam, Netherlands,(2002)).
- [10] G.Mahan, B.Sales and J.Sharp, *Physics Today*, 42-45, (1997).
- [11] A. Gicquel, *Diamond and Related Materials*, 20(7) 875(2011).
- [12] H. Nielsen and R.M. Martin, Stresses in semiconductors: Ab initio calculations on Si, Ge, and GaAs, *Phy. Rev. B* 32 3792(1985).
- [13] Nederveen, C.J. et van der Wal, C.W., A torsion pendulum for the determination of shear modulus and damping around 1 Hz, *Rheol. Acta*, 6 (4), p. 316 (1967).
- [14] W.Khon.L. J. Sham, *Phys, Rev.*140A 1133(1965).
- [15] D. M. Cerperley, B. J. Alder, «Ground state of the electron gas by a stochastic method», *Phys Rev. Lett.*, 45, 566-569(1 980).
- [16] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 5th ed., Wiley, New York (1976).

Références bibliographiques de Chapitre I

- [17] Born, M., Huang, k.: Dynamical theory of Crystal Lattices. Oxford Clarendon Press .Oxford, pp. 120–156 (1956).
- [18] W. Voigt, Lehrbuch der Cristallphysik: Taubner, Leipzig (1928).
- [19] Reuss A, Angnew Z. Math Meth 9, 55 (1929).
- [20] Hill, R., The elastic behavior of a crystalline aggregate. Proceedings of the Physical Society. Section A, 1952. 65(5): p.349.
- [21] O.L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids 24, 909 (1963).
- [22] Jean Pierre Mercier, Wilfried Kurz, Gérald Zambelli, " Introduction à la science des matériaux", troisième édition, (1999).
- [23] Neil W. Ashcroft, N. David Mermin, Physique des solides, EDP Sciences, (2002).
- [24] N.V Smith, Phys. Rev. B31862 (1971).
- [25] Kramers, H. A.: The Law of Dispersion and Bohr's Theory of Spectra. Nature. 113(2845), 673–674 (1924).
- [26] Kronig, De L. R.: On the Theory of Dispersion of X-Rays. Journal of the Optical Society of America. 12(6), 547-557 (1926).
- [27] S. Saha, T.P. Sinha, Phys. Rev. B 62 8828 (2000).
- [28] M.Q. Cai, Z. Yin, M.S. Zhang, Appl. Phys. Lett. 83. 2805 (2003).
- [29] J. Sun, H.T. Wang, N.B. Ming, Appl. Phys. Lett .84. 4544 (2004).
- [30] T. Seebeck Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin **265**, p. 1822, (1821).
- [31] Popescu, M. A. Science, S.-S. & Library, T. (Éds.), Non-Crystalline Chalcogenides, Kluwer Academic Publishers, (2000).
- [32] W. Thomson Mathematical and Physical Papers 1, p. 175, (1851).

Chapitre II:

**Cadres théoriques (DFT, FP-
LAPW et le code WIEN2K)**

II.1.Introduction :

L'étude des propriétés physique et chimie des matériaux est basée sur la détermination de la structure de ces matériaux .Le problème qui se pose dans cette étude est la résolution de l'équation de Schrödinger qui définit le système de chaque matériau ce qu'on appelle le système à plusieurs corps ou N corps.

Depuis quelques années, de nombreuses méthodes ont été mise au point pour traiter ce problème, tel que les méthodes ab-initio ou méthodes de premier principe qui sont basées sur les concepts de la mécanique quantique et elles consistent à résoudre l'équation de Schrödinger sans utilisation de données expérimentales passant par différents approximation de simplification.

Dans ce chapitre, on va suivre l'historique du développement de ces approximations en bref jusqu'à l'aboutissement de DFT. Ou l'on va exposer les différentes méthodes appliquées dans le cadre de la DFT pour traiter un milieu solide et comment on peut calculer les différentes propriétés physiques du solide on utilisant la FP-LAPW (des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total), implémentée dans le code wien2k.

II.2.Equation de Schrödinger indépendante du temps d'un cristal :

L'équation de Schrödinger indépendante de temps d'un système moléculaire de N_e électrons de masse m_e situés en r_i et N_n noyaux m_n situés en R_I , est définie comme suit :

$$H\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) = E\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I) \quad (\text{II.1})$$

Ou E est l'énergie du système, Ψ est la fonction d'onde de ce système et H est l'hamiltonien total donné sous la forme suivante [1,2] :

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

Où :

$$T_n = \frac{-\hbar^2}{2m_n} \sum_I \Delta_I : \text{L'énergie cinétique des noyaux.}$$

$$T_e = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_i \Delta_i : \text{L'énergie cinétique des électrons.}$$

$$V_{n-e} = \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_I|} : \text{L'énergie potentielle d'attraction noyaux-électrons.}$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_I - \vec{R}_J|} : \text{L'énergie potentielle d'interaction noyau-noyau.}$$

$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$: L'énergie potentielle d'interaction électron-électron.

e : la charge de l'électron.

m_e : Masse de l'électron.

m_n : Masse du noyau.

$r_i r_j$: Définissent les positions des électrons (i) et (j), respectivement.

$R_I R_J$: Définissent les positions des noyaux (I) et (J), respectivement.

$Z_I Z_J$: Sont les nombres atomiques des noyaux (I) et (J), respectivement.

Δ_i : Est le Laplacien de particule (électron ou noyau), définit de la manière suivante :

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

Dans ce qui suit, on utilisera les unités atomiques qui sont résumé dans le tableau [II.1].

Tableau II.1 : Unité atomique utilisée en DFT et leur équivalent dans le système international(SI).

Quantité	symbole	Unité (SI)	Unité atomique (u.a)
Masse	m_e	$9.1096 \times 10^{-31} \text{Kg}$	1 u.a
Charge	E	$-106022 \times 10^{-19} \text{C}$	1 u.a
Longueur	a_0 (rayon de Bohr)	$0.52918 \times 10^{-11} \text{m}$	1 u.a=1(Bohr)
Energie	E(Hartree)	$4.359743 \times 10^{-18} \text{J}$	1 u.a=1(Hartree)
Action	$\hbar = h/2\pi$	$1.0646 \times 10^{-34} \text{J/S}$	1 u.a

La résolution de l'équation de Schrödinger de ce système est impossible à cause de nombre des interactions élevées. Il est donc nécessaire de mettre en œuvre des procédures simplificatrices associées à quelques astuces mathématiques afin de rendre possible l'obtention d'une solution approchée.

II.3.Approximation de Born-Oppenheimer :

Cette approximation est dite aussi l'approximation adiabatique faite en 1926 par Born et Oppenheimer [3]. Dans laquelle on prend en considération la grande différence de masse entre le noyau et l'électron, ou le noyau est plus lourd que l'électron (masse du proton environ 2000 fois grande que celle de l'électron), donc le mouvement de l'électron est plus rapide que celui de noyau

pour cela on peut considérer le noyau comme fixe ce qui permet de négliger le terme d'énergie cinétique T_n , et le potentiel V_{n-n} devient constant.

$$\Psi[\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}] = \Psi_e[\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}] \times \varphi_n[\vec{R}_I] \quad (\text{II.3})$$

On s'intéresse à la fonction d'onde électronique $\Psi_e[\{\vec{R}_I\}, \{\vec{r}_i\}]$ qui doit satisfaire l'équation :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (\text{II.4})$$

Après cette approximation, l'hamiltonien ne comporte que trois termes, deux termes de l'énergie cinétique et le potentiel des électrons, et le troisième V_{ext} qui représente l'énergie potentiel des électrons dans le potentiel des noyaux fixes [2, 4] :

$$H = T_e + V_{e-e} + V_{ext} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{i=1}^{N_e} v(r_i) \quad (\text{II.5})$$

Malgré que l'hamiltonien devient plus simple, la résolution du problème reste toujours difficile et elle nécessite d'autres approximations supplémentaires dite Hartree [5] et Hartree-Fock [6].

II.4.L'approximation de Hartree :

L'approximation de Hartree consiste à remplacer l'interaction de chaque électron de l'atome avec tous les autres par l'interaction avec un champ moyen crée par les noyaux et la totalité des autres électrons, c'est-à dire que l'électron se déplace indépendamment dans un champ moyen crée par les autres électrons et noyaux. Cela permet de remplacer le potentiel du type $\frac{1}{r_{ij}}$ qui dépend des coordonnées de chaque électron isolé. Alors on peut écrire :

$$H = \sum_i H_i \quad (\text{II.6})$$

Avec :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (\text{II.7})$$

Tel que $U_i(r_i) = -\sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_0^k|}$ est l'énergie potentielle de l'électron (i) dans le champ de tous les noyaux (k).

R_0^k : est la position fixe des noyaux (k).

$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ Est le champ effectif de Hartree.

L'équation (II.7) s'écrit :

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r) \quad (\text{II.8})$$

Où $V(r)$ est le potentiel moyen du cristal possédant la périodicité du réseau, il contient le potentiel périodique dus aux ions et les effets dus aux interactions de l'électron avec tout l'autre électron.

La fonction d'onde du système électronique à la forme d'un produit de fonction d'onde de chacun des électrons, et l'énergie de ce système électronique est égale à la somme des énergies de tous les électrons.

$$\varphi_e(r_1, r_2, r_3, \dots, r_n) = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2)\varphi_3(r_3)\dots \varphi_n(r_n) \quad (\text{II.9})$$

$$E = E_e = E_1 + E_2 + E_3 + \dots + E_n \quad (\text{II.10})$$

Avec :

$$H_i\varphi_i = E_i\varphi_i \quad (\text{II.11})$$

$$H_e\varphi_e = E_e\varphi_e \quad (\text{II.12})$$

Le champ de Hartree permet de ramener l'équation multiple à un système d'équation d'un seul électron.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i\varphi_i(r) \quad (\text{II.13})$$

Mais tant que l'électron est un fermion donc la fonction d'onde totale doit être antisymétrique par rapport à l'énergie de deux particules quelconques qui est négligé par Hartree. C'est-à-dire on introduit une interaction de chaque électron avec lui-même, ce qui incorrect et pour corriger ce défaut

II.5.Approximation de Hartree-Fock :

L'inconvénient principal de l'équation de Hartree est qu'elle ne tient pas compte du principe de Pauli. Hartree et Fock ont généralisé ce concept en montrant que le principe de Pauli est respecté si l'on écrit la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant dit déterminant de Slater.

Dans le cas d'un système à N électrons la fonction d'onde peut être défini par le déterminant de Slater :

$$\Psi_{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{x}_1) & \dots & \Psi_N(\vec{x}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(\vec{x}_N) & \dots & \Psi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det[\Psi_1 \Psi_2 \dots \dots \Psi_N] \quad (\text{II.14})$$

Où $\psi_i(\vec{x})$ est la fonction d'orbitale de spin qui est le produit d'orbitale spatial $\phi_k(\vec{r})$ et la fonction de spin $\sigma(s)$.

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$: est la constante de normalisation.

D'après l'approximation de Hartree-Fock, les orbitales orthonormées ψ_i minimisent l'énergie de la fonction d'onde Ψ_{HF} et la valeur d'hamiltonien est donnée par :

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i \Delta_i + V_{ext} + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N (j_{ij} - k_{ij}) = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + V_{ext} + V_H + V_x \quad (\text{II.15})$$

Le troisième terme représente le potentiel de Hartree-Fock d'interaction coulombienne du i ème électron et l'ensemble des (N-1) électrons qui restent, où j_{ij} est l'opérateur coulombien de Hartree et k_{ij} est l'opérateur d'échange de Fock.

L'approximation de Hartree-Fock-Slater devient rapidement très coûteuse numériquement lorsque le nombre des électrons augmente. Les différents termes intervenant dans la résolution de l'équation de Schrödinger électronique (énergie cinétique d'un système d'électrons n'interagissant pas, potentiel de Hartree, échange et corrélations) ont été introduits par la méthode de Hartree-Fock-Slater. Ils seront repris dans la théorie de la densité fonctionnelle (Density Functional Theory (DFT)), numériquement moins coûteuse que nous exposerons ci-dessous.

II.6. Théorie de la fonctionnelle de la densité DFT :

L'équation de Schrödinger traité précédemment est écrite en ne peut pas être directement mesurée à cause de nombre élevé des interactions. Pour résoudre sa fonction de la fonction d'onde car elle contient toutes les informations du système mais elle problème en passe de la fonctionnelle de la fonction d'onde à la fonctionnelle de la densité, cette théorie est appelé la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT qui repose sur les deux théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn [7].

II.6.1. Théorème de Hohenberg et Kohn :

La DFT est basée sur deux théorèmes fondamentaux : le premier montre la relation bijective entre la densité électronique et le potentiel extérieur (créé par les noyaux) ; le second stipule que la densité électronique du système à l'état fondamentale est celle qui minimise l'énergie totale du système.

II.6.1.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Hohenberg et Kohn (1964) [8] ont prouvé que puisque la densité électronique fixe le nombre d'électron N donc le potentiel externe V_{ext} ainsi que toutes les propriétés de l'état fondamentales du système comme l'énergie cinétique T, l'énergie potentiel V et l'énergie total E, sont une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ [1].

$$E[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.16})$$

$$\text{Avec : } F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (\text{II.17})$$

II.6.1.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn :

Dans le second théorème, Hohenberg et Kohn montrent que la densité électronique du système à l'état fondamentale est celle qui minimise l'énergie totale de ce dernier et cela en appliquant le principe variationnel .

$$E_0 = E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.18})$$

Elle doit satisfaire aux deux conditions suivantes :

$$\rho(\vec{r}) \geq 0$$

$$\int_{\Omega} \rho(\vec{r}) d^3(\vec{r}) = N_e \text{ Avec } N_e \text{ est le nombre total d'électrons et } \Omega \text{ le volume du système.}$$

II.6.2. les équations de Kohn et Sham :

Le système de Kohn-Sham simplement [9] est un fictif système des électrons sans interaction, choisis pour avoir la même densité que le système physique .Alors ses orbitales sont donnés par :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{eff}(r_i) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (\text{II.19})$$

Tel que :

$$V_{eff}(r_i) = V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (\text{II.20})$$

Ou la densité exacte $\rho(r)$ de l'état fondamentale d'un système à N électrons est :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \varphi_i(r)^* \varphi_i(r) \quad (\text{II.21})$$

Les φ_i sont les états d'une seule particule.

$$\text{Le potentiel de Hartree des électrons est : } V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2 \rho(\vec{r}')}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r} - \vec{r}'|}$$

$$\text{Le potentiel d'échange et de corrélation est : } V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$$

Le potentiel de KS dépendant de la densité, les trois équations interdépendantes doivent être résolues de manière auto-cohérente afin de trouver la densité de l'état fondamental. A partir de la densité on tire par la suite toutes les propriétés dérivées de l'énergie totale du système. Notons que pour la DFT, seules l'énergie totale, l'énergie de Fermi et la densité électronique ont un sens physique. Les états et les énergies de Kohn Sham ne sont que des intermédiaires de calcul. Pour l'instant la DFT est une méthode exacte, mais il est nécessaire d'introduire une expression pour E_{xc}

qui est inconnue, pour cela différentes approximations de cette énergie d'échange et de corrélation ont été proposées.

II.6.3 .L'Approximation de la densité locale (LDA) :

Pour approximer la fonctionnelle de la densité $E_{xc}[\rho(r)]$. Kohn et Sham proposaient dès 1965 l'approximation de la densité locale (LDA) [10], qui traite un système inhomogène comme étant localement homogène, avec une énergie d'échange et de corrélation connue exactement :

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] dr^3 \quad (\text{II.22})$$

Où $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]$ est l'énergie d'échange et de corrélation par particule d'un gaz électronique uniforme de densité ρ que l'on connaît sa forme.

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

Dans le cas des matériaux magnétiques, le spin électronique fournit un degré de liberté supplémentaire et la LDA doit alors être étendue à l'Approximation de la Densité de spin Locale (LSDA:Local Spin Density Approximation) ou l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho^\downarrow, \rho^\uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho^\uparrow(r), \rho^\downarrow(r)] dr^3 \quad (\text{II.24})$$

II.6.4.Approximation de Gradient Généralisé (GGA) :

Cette approximation vient pour améliorer l'énergie d'échange et de corrélation ε_{xc} de l'approximation de densité locale LDA, dans ce cas cette énergie dépend non seulement de la densité $\rho(\vec{r})$ mais aussi du gradient de cette densité $|\nabla\rho(\vec{r})|$, afin de tenir compte la non homogénéité de la densité du gaz d'électrons[1]. Donc l'énergie ε_{xc} s'écrit sous la forme suivante :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})|\nabla\rho(\vec{r})|] d\vec{r} \quad (\text{II.25})$$

Malgré que la GGA permet d'améliorer la précision de calcul par apport au calcul de la LDA, mais elle a un inconvénient, qu'il existe plusieurs versions parce qu'il y a différentes façons pour intégrer le gradient de densité[4].

II.6.5.Solution de l'équation de Kohn et Sham :

La puissance du théorème de Hohenberg et Kohn réside dans le fait que l'énergie est variationnelle. La densité de l'état fondamental est celle qui minimise l'énergie .La densité de charge est obtenue en utilisant l'équation (II.14), et la densité de charge de la $(i + 1)^{ième}$ itération à la forme suivante :

$$\rho_{ent}^{i+1} = (1 - \alpha)\rho_{ent}^{i+1} + \alpha\rho_{sort}^i \quad (\text{II.26})$$

Où α est le paramètre de mixage $0 < \alpha < 1$. Si α est suffisamment petit, les itérations convergent.

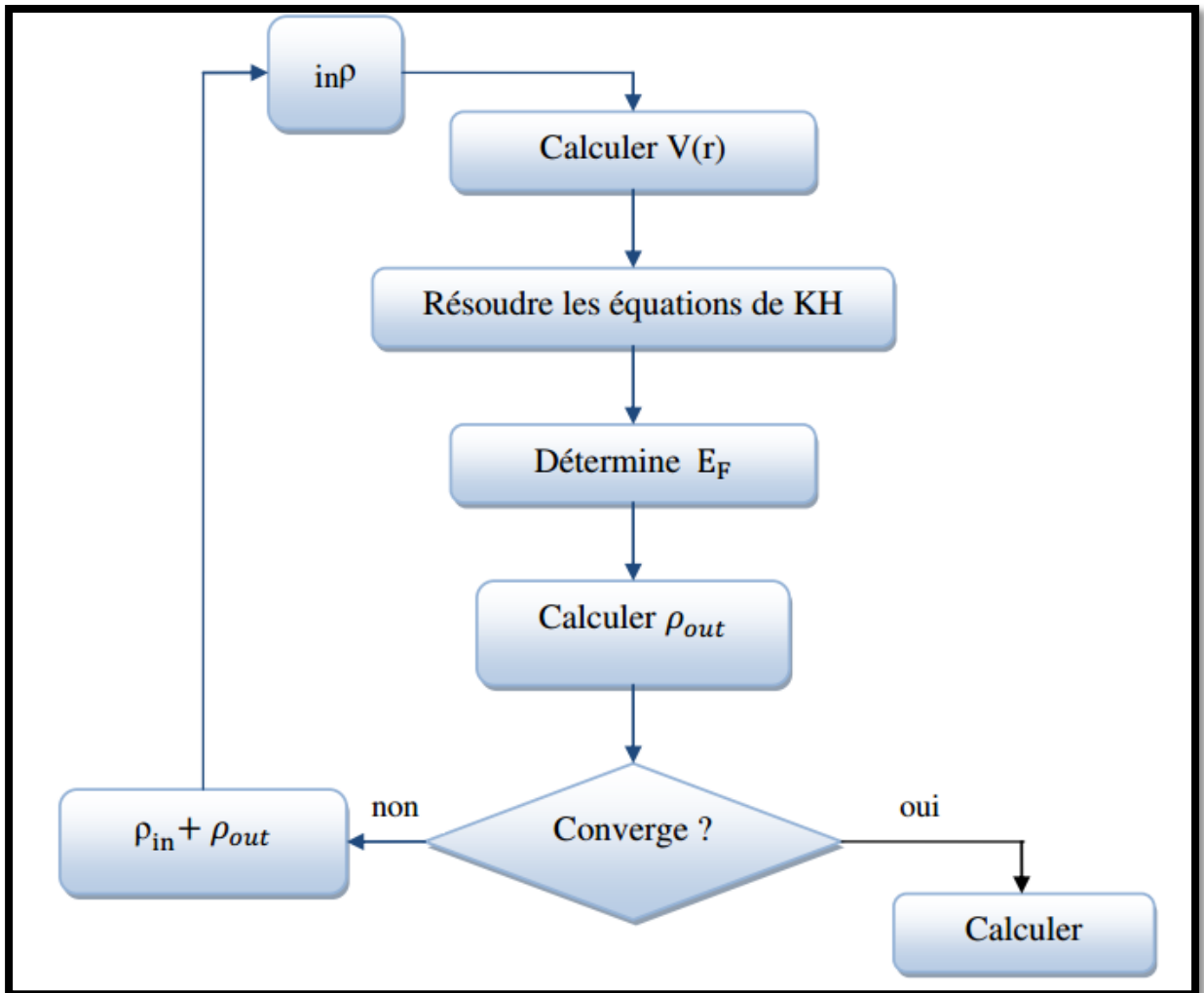


Figure II. 4: Schéma décrivant le processus itératif de résolution des équations de Kohn-Sham

II.7.Méthode des ondes planes augmentées linéarisées :

II.7.1.Introduction :

La méthode des ondes planes augmentée linéarisé LAPW est une procédure utilisée pour résoudre les équations de Kohn-Sham de la densité de l'état fondamentale, l'énergie totale, et les valeurs propre d'un système électronique, en utilisant un ensemble de base utile pour résoudre ce problème .L'origine de ce procédé est la méthode des ondes planes augmentées APW.

II.7.2.La méthode APW :

En 1937, Slater [11] proposa comme base les fonctions d'ondes planes augmentées (APW Augmented Plane Wave) pour résoudre l'équation de Schrödinger à un seul électron, cette dernière

correspond à l'équation de Kohn et Sham basée sur la DFT. La méthode APW est basée sur l'approximation « Muffin-tin » pour décrire le potentiel cristallin. Selon cette approximation la cellule unitaire est divisée en deux régions. Dans la méthode APW (ainsi que ses dérivées), l'espace est divisé en deux régions (cf. Fig. II.2) dans lesquels différentes bases sont utilisées : des fonctions radiales multipliées par des harmoniques sphériques.

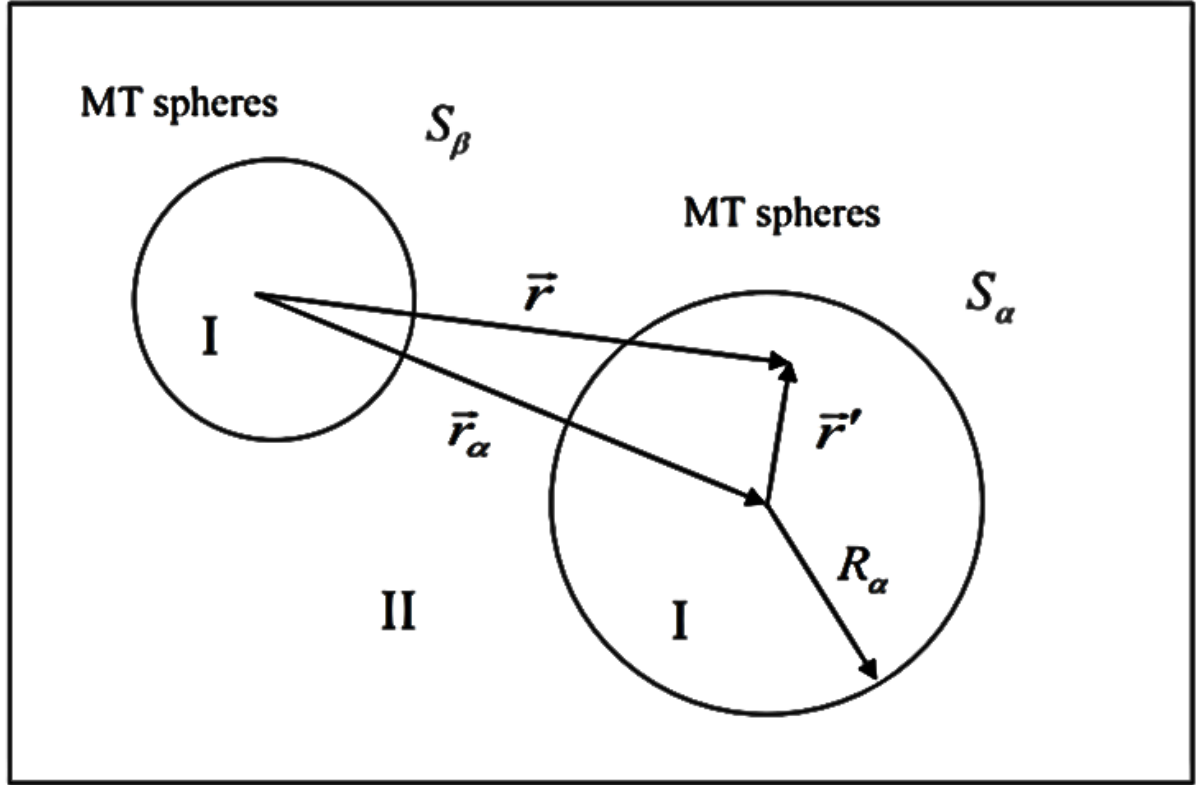


Figure II. 5 : Représentation du potentiel Muffin-Tin «MT».

L'intérieur de sphères Muffin tin(MT) centrées aux positions atomiques et des ondes planes dans la région interstitielle. En pratique l'idée se présente comme suit : à l'intérieur de la région interstitielle, le potentiel est presque constant et les électrons sont quasiment libres, permettant ainsi l'utilisation d'ondes planes pour une meilleure description des fonctions d'onde. Cependant près du noyau, les électrons se comportent comme dans un atome libre ce qui nécessite le choix d'une base de fonctions atomiques pour décrire les fonctions d'onde de manière correcte. La fonction d'onde s'écrit :

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.27})$$

R_{MT} : Le rayon de la sphère MT.

Ω : Le volume de la cellule.

C_G et A_{lm} : Les coefficients du développement.

$Y_{lm}(r)$: Les harmoniques sphériques.

La fonction U_l est une solution régulière de l'équation de Schrödinger pour la partie radiale et donnée par :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) + E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (\text{II.28})$$

$V(r)$ est le potentiel à l'intérieur de la sphère Muffin-Tin. Le terme E_l est l'énergie de linéarisation.

Les fonctions radiales définies par (II.21) sont orthogonales à tout état propre du cœur. Cette orthogonalité disparaît aux limites de la sphère [12].

Slater justifie le choix particulier de ces fonctions [13], premièrement lorsque le potentiel est constant, les ondes planes sont des solutions de l'équation de Schrödinger et deuxièmes lorsque E_l est une valeur propre, les fonctions radiales sont des solutions dans le cas d'un potentiel sphérique.

Pour assurer la continuité de la fonction $\varphi(r)$ à la surface de la sphère MT, les coefficients A_{lm} doivent être développés en fonction des coefficients C_G des ondes planes existantes dans la région interstitielle.

Ainsi, après les calculs :

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_{MT})} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}} j_l(|k + g|R_{MT}) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{G}) \quad (\text{II.29})$$

A_{lm} sont donnés par les coefficients C_G et les paramètres de l'énergie E_l . Ces paramètres sont les coefficients variationnels dans la méthode APW. Dans la région interstitielle les fonctions individuelles d'indice G deviennent ajustées aux fonctions radiales dans les sphères, et on obtient alors des ondes planes augmentées (APW).

Les fonctions (APW) sont des solutions de l'équation de Schrödinger dans les sphères, mais seulement pour l'énergie E_l . En conséquence, l'énergie E_l doit être égale à celle de la bande d'indice G . Ceci signifie que les bandes d'énergie (pour un point k) ne peuvent pas être obtenues par une simple diagonalisation, et qu'il est nécessaire de traiter le déterminant séculaire comme une fonction de l'énergie.

Les coefficients A_{lm} contiennent le terme $U_l(R_{MT})$ au dénominateur. Il est donc possible de trouver des valeurs de l'énergie E_l pour lesquelles $U_l(R_{MT})$ s'annule à la limite de la sphère, entraînant une séparation des ondes planes et des fonctions radiales : c'est ce qu'on appelle le

problème de l'asymptote. Afin de surmonter ce problème plusieurs modifications à la méthode APW ont été apportées, notamment celles proposées par Koelling [14] et par Andersen [15]. La modification consiste à représenter la fonction d'onde à l'intérieur des sphères par une combinaison linéaire des fonctions radiales et de leurs dérivées par rapport à l'énergie, donnant ainsi naissance de la méthode FP- LAPW.

II.7.3. La méthode LAPW :

La méthode LAPW [16] fournit un outil une base plus flexible et plus précis pour le calcul de la structure de bandes des solides. La partition de l'espace est analogue à celle de la méthode APW, mais l'amélioration apportée concerne les fonctions de base à l'intérieur des sphères MT: ces fonctions sont une combinaison linéaire des fonctions radiales $U_l(r)Y_{lm}(r)$ et de leurs dérivées par rapport à l'énergie $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$. Les $U_l(r)$ sont définies comme dans la méthode APW et $\dot{U}_l(r)$ doit satisfaire la condition suivante :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (\text{II.30})$$

Ainsi les fonctions de base sont données par :

$$\begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_l)] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (\text{II.31})$$

Où B_{lm} sont des coefficients de la dérivée de la fonction $U_l(r)$ par rapport à l'énergie, tel que les coefficients A_{lm} pour les fonctions $U_l(r)$. Dans la méthode LAPW, on utilise toujours des ondes planes dans la région interstitielle (comme dans la méthode APW), par contre à l'intérieur de la sphère, on utilise des ondes planes linéairement augmentés (LAPW's) qui possèdent plus de liberté variationnelle que les ondes planes augmentés (APW's) dans la méthode APW. Les fonctions radiales peuvent être développées au voisinage de E_l suivant l'expression :

$$U_l(r) = U_l(\varepsilon_l, r) + (\varepsilon - E_l) \dot{U}_l(r) + O((\varepsilon - E_l)^2) \quad (\text{II.32})$$

Avec $O((\varepsilon - E_l)^2)$ dénote l'erreur quadratique commise.

On résume les avantages de la méthode LAPW par rapport à la méthode APW :

- 1- 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.

- 2- 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 bon découplage des ondes planes avec les fonctions radiales, en comparaison avec la méthode APW.
- 3- 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.
- 4- La base de la méthode LAPW est plus flexible que celle de la méthode APW car il y a beaucoup plus de liberté variationnelle.
- 5- La convergence est devenue plus rapide dans LAPW en comparaison avec la méthode APW.

Takeda et Kubler [17] ont proposé une généralisation de la méthode (LAPW) dans laquelle N fonctions radiales et leurs $(N-1)$ dérivées sont utilisées. Chaque fonction radiale possédant son propre paramètre E_l de sorte que l'erreur liée à la linéarisation soit évitée. On retrouve la méthode LAPW standard pour $N=2$ et E_{11} proche de E_{12} , tandis que pour $N > 2$ les erreurs peuvent être diminuées.

Malheureusement, l'utilisation de dérivées d'ordre élevé pour assurer la convergence nécessite un temps de calcul beaucoup plus grand que dans la méthode (FP-LAPW) standard. Singh [18] a modifié cette approche en ajoutant des orbitales locales à la base sans augmenter l'énergie de cut-off des ondes planes.

II.7.4. Les rôles des énergies de linéarisation :

Les fonctions U_l et \dot{U}_l sont orthogonales à n'importe quel état de cœur strictement limité à la sphère MT. Mais cette condition n'est satisfaite que dans le cas où il n'y a pas d'états de cœur avec le même l et par conséquent, on prend le risque de confondre les états de semi-cœur avec les états de valence. Ce problème n'est pas traité par la méthode APW, alors que le non orthogonality de quelques états de cœur dans la méthode FP-LAPW exige un choix délicat de E_l . Dans ce cas, on ne peut pas effectuer le calcul sans modifier E_l . La solution idéale dans de tels cas, est d'utiliser un développement en orbitales locales. Cependant, cette option n'est pas disponible dans tous les programmes et dans ce cas, on doit choisir un rayon de la sphère le plus grand possible. Finalement, il faut remarquer que les divers E_l devraient être définis indépendamment les uns des autres. Les bandes d'énergie ont des orbitales différentes. Pour un calcul précis de la structure électronique, E_l doit être choisi la plus proche possible de l'énergie de la bande si la bande a le même l [19].

II.7.5 .Développement en orbitales locales :

Le but de la méthode LAPW est d'obtenir des énergies de bande précises au voisinage des énergies de linéarisation .Dans la plupart des matériaux, il suffit de choisir ces énergies au voisinage du centre des bandes. Ceci n'est pas toujours possible et il existe des matériaux pour lesquels le choix d'une seule valeur de n est pas suffisant pour calculer toutes les bandes d'énergie, c'est le cas pour les matériaux ayant des orbitales 4f et les métaux de transition. C'est le problème fondamental de l'état de semi-cœur qui est intermédiaire entre l'état de valence et celui de cœur. Pour pouvoir remédier à cette situation on a recours soit à l'usage des fenêtres d'énergies multiples, soit à l'utilisation d'un développement en orbitales locales [15].

II.7.5.1.La méthode (LAPW+LO) :

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

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm}U_l(\vec{r}, E_l) + B_{lm}U_l(\vec{r}, E_l) + C_{lm}U_l(\vec{r}, E_l)]Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.33})$$

Où les coefficients sont de la même nature que les coefficients et définis précédemment. Une orbitale locale est définie pour un l et un m donnés et également pour un atome donné (dans la cellule unitaire, tous les atomes étant considérés et non seulement les atomes inéquivalents). Ces orbitales locales peuvent également être utilisées au-delà du traitement des états de semi-cœur pour améliorer la base vis-à-vis des bandes de conduction. Cette amélioration de la méthode LAPW est à l'origine du succès de la méthode de linéarisation basée sur la méthode LAPW dans la mesure où elle permet d'étendre cette méthode originelle à une catégorie de composés beaucoup plus large [20].

II.7.5.2.La méthode (APW+Lo) :

Le problème rencontré dans la méthode APW consiste à la dépendance en énergie de l'ensemble des fonctions de base. Cette dépendance a pu être éliminée dans la méthode LAPW+LO mais au prix d'une base de taille plus importante, et de ce fait les méthodes APW et LAPW+LO acquièrent toutes deux une limitation importante. Sjösted, Nordström et Singh ont apporté une amélioration en réalisant une base qui combine les avantages de la méthode APW et ceux de la

méthode LAPW+LO. Cette méthode est appelée « APW+Lo » et correspond à une base indépendante de l'énergie (comme l'était la méthode LAPW+LO) et qui ne requiert qu'une énergie de coupure d'ondes planes très faiblement supérieure à celle de nécessaire dans le cadre de la méthode APW. Elle consiste à utiliser une base APW standard mais en considérant (\vec{r}) pour une énergie E_l fixée de manière à conserver l'avantage apporté par la linéarisation du problème aux valeurs propres. Mais du fait qu'une base d'énergies fixes ne fournit pas une description satisfaisante des fonctions propres, on y ajoute également des orbitales locales qui permettent d'assurer une flexibilité variationnelle au niveau des fonctions de base radiales. Une base « APW+Lo » est définie par l'association des deux types de fonctions d'onde suivants : Des ondes planes APW avec un ensemble d'énergies E_l fixées :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{k})\vec{r}} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.34})$$

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

$$\begin{cases} 0 & r > R_\alpha \\ [A_{lm} U_l(\vec{r}, E_l) + B_{lm} U_l(\vec{r}, E_l)] Y_{lm}(\vec{r}) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.35})$$

Dans le calcul, une base mixte LAPW et APW+Lo peut être employée pour des atomes différents et même pour des valeurs différentes du nombre l . En général, on décrit les orbitales qui convergent plus lentement avec le nombre des ondes planes (comme les états 3d des métaux de transition), ou bien les atomes ayant une petite taille de sphère avec la base APW+Lo et le reste avec une base LAPW [21].

II.7.6. La méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) :

Dans la méthode des ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves : FP-LAPW) aucune approximation n'est faite pour la forme du potentiel ni de la densité de charge. Ils sont plutôt développés en des harmoniques du réseau à l'intérieur de chaque sphère atomique, et en des séries de Fourier dans les régions interstitielles. Ce qui est à l'origine du nom Full-Potential.

Cette méthode assure donc la continuité du potentiel à la surface de la sphère MT et le développe sous la forme suivante :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{k}} V_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} & \vec{r} > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) & \vec{r} < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.36})$$

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

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{k}} \rho_{\vec{k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} \rho_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}) < R_{\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.37})$$

II.8. Le code Wien 2k :

Le code wien2k utilise la méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW qui est considérée comme une des méthodes de calcul de la structure électronique des solides, elle est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.

Une application réussie de la méthode (FP-LAPW) est le programme Wien2k, un code développé par Blaha Schwartz et Luiz [22]. Ce code est constitué de différents programmes indépendants qui sont liés par le CSHEL SCRIPT. La Figure (II-3) illustre Le diagramme de déroulement et l'utilisation des différents programmes du code Wien2k.

II.8.1. Initialisation :

Pour déterminer les propriétés d'un matériau donné, il faut générer les données de départ. Qui se trouvent dans le fichier case.struct. Ce dernier contient le paramètre du réseau, la structure cristalline, les rayons muffin-tin, les opérations de symétrie...etc. Cette étape est faite pour la préparation du cycle SCF. Ces éléments sont générés par une série de petits programmes : **NN** : donne les distances entre plus proches voisins et aide à déterminer le rayon de la sphère Muffin-tin.

LSTART : génère les densités atomiques et détermine comment les différentes orbitales sont traitées dans le calcul de la structure de bande (c'est à dire états de cœur et états de valence, avec ou sans orbitales locales ...).

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

KGEM : génère une maille k dans la zone de Brillouin.

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

II.8.2 Calcul SCF :

Le cycle SCF comprend les étapes suivantes :

LAPW0 : génère le potentiel à partir de la densité.

LAPW1 : calcule les bandes de valence (les valeurs propres et les vecteurs propres)

LAPW2 : calcule les densités de valence à partir des vecteurs propres.

LCORE : calcule les états de cœur et les densités.

MIXER : mélange les densités de valence et du cœur pour produire une nouvelle densité.

II.8.3 Calcul des propriétés :

Le calcul des propriétés physiques se fait à l'aide des programmes :

OPTIMISE : détermine l'énergie totale en fonction du volume qui sert à calculer le paramètre du réseau, le module de compressibilité et sa dérivée.

TETRA : calcule la densité d'état totale et partielle .es densités atomiques générées dans LSTART.

SPAGHETTI : calcule la structure de bandes en utilisant les valeurs propres générées par LAPW1.

OPTIC : calcule les propriétés optiques.

XSPEC : calcule les structures des spectres d'absorption et émission des rayons X

II.8.4. Structure du code Wien2k :

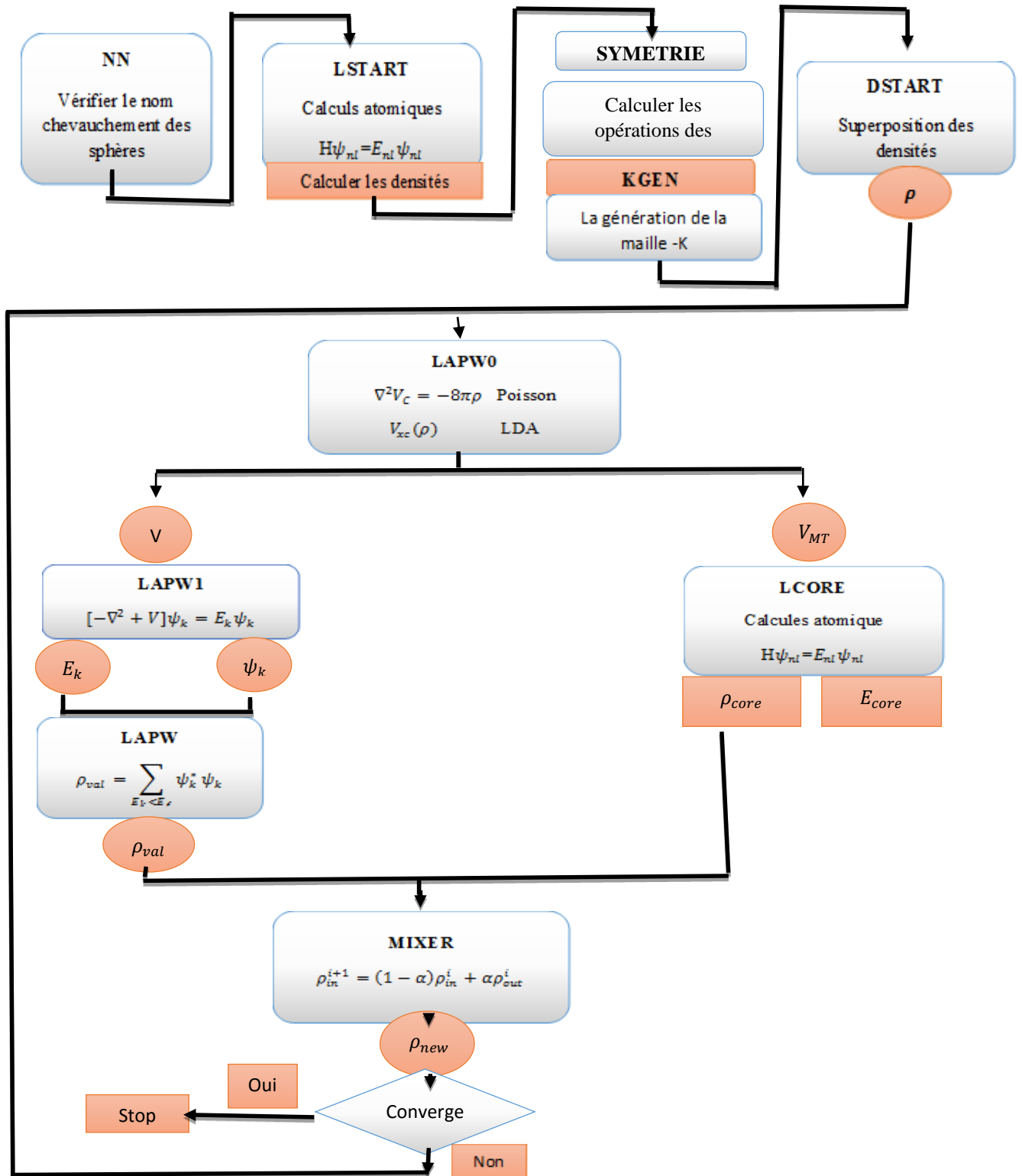


Figure II. 6 : L'organigramme des programmes du code Wien2k

Références Bibliographiques du Chapitre II :

- [1] R.G.Parr et W.Yang .Density –Functional Theoriy of atoms and molecules .OXFORD University PRESS, (1989).
- [2] Richard M.Mrtin .Electronic Structure: Basic Theory and Pratical Methods .CAMBRIDG EUNIVERSITY PRESS, (2004).
- [3] K.Ohno K.Esfarijani Y.Kawazoe.Computational Materials Science from Ab-inito to Monte Carlo Methods, Springer (1999).
- [4] S.Cottenir .Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction, (2004).
- [5] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24: 89 (1928).
- [6] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930); 62, 795 (1930).
- [7] D.Sholl ,J.A.Steckel, Density functional Theory :A Practical Introduction ,Wiley (2009).
- [8] P.Hohenberg et W.Kohn .Phys.Rev, vol 136,N° 38, (1964).
- [9] Kohn W,Sham L,J.Pmys Rev 140 :A 1138 -8-(1965).
- [10] L.J.Sham, W.Kohn, Phys.Rev 145,561 (1966).
- [11] J.C.Slater, Phys, Rev.51, 846 (1937).
- [12] V. Heine et M. J. G. Lee, Phys. Rev. Lett. 27,811 (1970).
- [13] T. Starkloff et J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B 16, 521.
- [14] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5 (1975) 2041. 2 (1977).
- [15] O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, 3060 (1975).
- [16] G. Kress, J. Hafner et R.J. Needs, J.Phys. Condens. Matter4, 7451 (1992).
- [17] T. Takeda and J. Kubler, J. Phys. F 5, 661 (1979).
- [18] D. Singh, Phys. Rev. B 43, 6388 (1991).
- [19] M. Aicha. La structure électronique des perovskites défectives en atome d'oxygène de type MNb (M=Ba, Sr):calcul des premiers principes .Mémoire de magister en physique. Université d'Oran, 72 p, (2010).
- [20] D.singh, phys.Rev.B 43, 6388 (1991).

Références bibliographique du Chapitre II

[21] G.H.K. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjösted and L. Nordstrom, Phys. Rev. B.64, 195134 (2001).

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

Chapitre III:

Résultats et Discussions

III.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous discutons et présentons les résultats de nos calculs telles que les propriétés structurales, électroniques et élastiques des composés MX_3 ($X = \text{P, As ou Sb}$) dans la phase cubique (groupe d'espace $\text{Im}3 \text{ N}^\circ 204$), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1]. Les calculs ont été réalisés par le code Wien2k [2] en utilisant la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées (FP-LAPW) [3]. Afin de comparer nos résultats avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux dans la littérature.

III.2 Détails de calcul :

Nous avons effectué des calculs de premier principe basés sur la méthode des ondes planes augmentées linéarisées avec un potentiel total (FP-LAPW), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k. Le potentiel de gradient généralisé développée par Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [4] à été utilisé pour étudier les propriétés structurales, élastiques et électroniques de nos composés. Pour améliorer la bande interdite (gap) de la structure électronique, nous avons utilisé le potentiel d'échange de Becke-Johnson modifié par Tran-Blaha (TB-mBJ) [5].

Dans la méthode FP-LAPW, l'espace est divisé en deux régions : les sphères qui ne se chevauchent pas et qui sont centrées sur chaque atome (dites sphères muffin-tin) de rayons R_{MT} et la région interstitielle située entre les sphères. Les configurations électroniques utilisées pour nos composés CoX_3 ($X = \text{P, As ou Sb}$) sont $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$ pour Co, $[\text{Ne}] 3s^2 3p^3$ pour P, $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^3$ pour As, et $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^3$ pour Sb. Les rayons muffin-tin (R_{MT}) sont pris comme 2.00 u.a, 1.95 u.a, 2.05 u.a et 2.20 u.a pour les atomes de Co, P, As et Sb respectivement, de sorte que les sphères muffin-tin ne se chevauchent pas. La valeur maximale de l pour la fonction d'onde de valence à l'intérieur des sphères est étendue à $l_{\text{max}} = 10$, alors qu'elle est constante à l'extérieur de la sphère. Et d'autre part dans la région interstitielle avec un rayon de coupure (cut-off) $R_{\text{MT}} K_{\text{max}} = 7$ (R_{MT} est le plus petit rayon des sphères muffin-tin et K_{max} représente le plus grand vecteur d'onde dans l'extension des ondes planes d'écrivant la région interstitielle). La norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes de la densité de charge est $G_{\text{max}} = 12$. Le critère de convergence de l'énergie totale a été fixé à 10^{-4} Ry et de la charge à $10^{-3} e$. Et nous avons utilisé 451 points spéciaux c'est-à-dire une grille d'échantillonnage Monkhorst-Pack [6,7] ($21 \times 21 \times 21$) dans la première zone de Brillouin (IBZ). L'ensemble des paramètres utilisés pour nos calculs effectués est rassemblé dans le tableau [III.1].

Tableau III.1: Notre choix des différents paramètres inclus dans le calcul pour les composés binaire CoP₃, CoAs₃ et CoSb₃ par l'approximation GGA-PBE.

Composé	Configuration électroniques	RMT (u.a)	$R_{MT} \times K_{max}$	nombre de K points	G_{max}	I_{max}
CoP₃	Co : [Ar] 3d ⁷ 4s ²	Co(2.00)	7	451	12	10
	P : [Ne] 3s ² 3p ³	P(1.95)				
CoAs₃	Co : [Ar] 3d ⁷ 4s ²	Co(2.00)	7	451	12	10
	As : [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	As(2.05)				
CoSb₃	Co : [Ar] 3d ⁷ 4s ²	Co(2.00)	7	451	12	10
	Sb : [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	Sb(2.20)				

III.3. Les propriétés structurales des matériaux CoP₃, CoAs₃ et CoSb₃ :

Les matériaux MX₃ ou M métal de transition (M = Co ; Rh ou Ir) et X Pnictogène (X= P ; As ou Sb) se cristallisent dans la structure cubique de skutterudite (voir chapitre I), avec le groupe d'espace Im₃ (classé 204 dans le tableau international de la cristallographie). La détermination des propriétés structurales est une première étape fondamentale dans tout calcul ab-initio, leur détermination nous donne plus d'informations sur les propriétés du matériau à étudier, et ceci avant d'accéder aux autres propriétés physiques (électroniques, élastiques, optiques).

Le but de ces propriétés structurales est de déterminer les paramètres de la structure de nos composés à savoir les paramètres de maille a_0 le module de compressibilité B_0 (Bulk modulus) et sa dérivée B' . Ces derniers sont déterminés par l'ajustement de la courbe de l'énergie total en fonction du volume $E(V)$ ajustée par l'équation de Murnaghan [8] donnée par l'expression suivante:

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

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

$$B_0 = V_0 \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (\text{III.2})$$

Chapitre III : Résultats et discussion

La dérivée du module de compression B' est déterminée à partir de l'équation suivante :

$$B' = \left(\frac{\partial B}{\partial p} \right)_{p=0} \quad (\text{III.3})$$

Le paramètre du réseau à l'équilibre « a » est donné par le minimum de la courbe $E(V)$. L'ensemble des résultats des paramètres structuraux des composés binaires CoP_3 , CoAs_3 et CoSb_3 est rassemblé dans le Tableau [III.2]. Les figures (III.1), (III.2) et (III.3) illustrent la variation de l'énergie totale en fonction du volume pour les composés binaire CoP_3 , CoAs_3 et CoSb_3 par l'approximation (GGA-PBE).

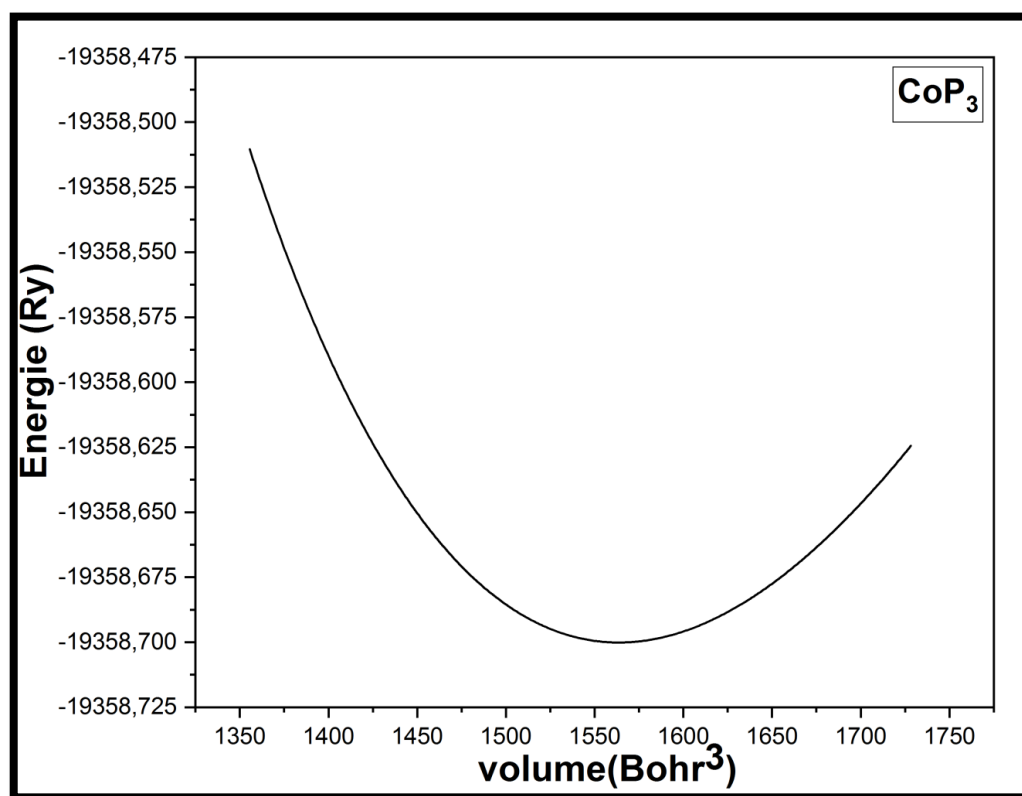


Figure III.1: La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé CoP_3 .

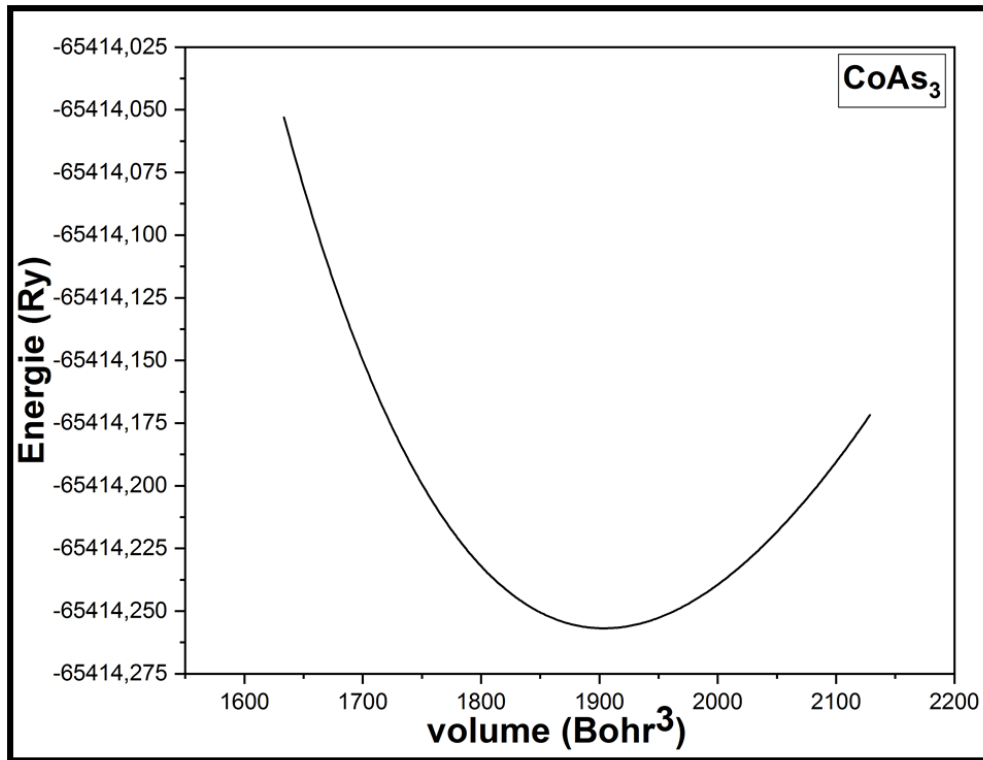


Figure III.2 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé CoAs₃.

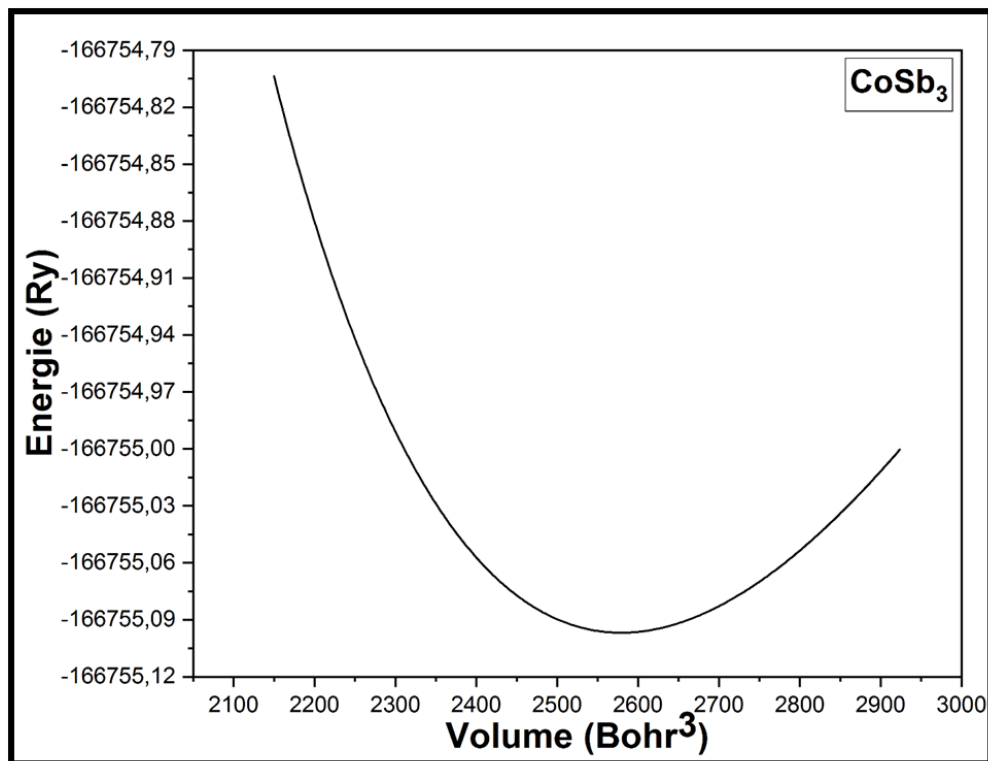


Figure III.3 : La variation de l'énergie totale en fonction du volume pour le composé CoSb₃.

Chapitre III : Résultats et discussion

Nous notons que les valeurs obtenus par nos calculs cités dans le tableau [III.2] sont proches des valeurs expérimentales [9,11] et en bon accord avec d'autres calculs ab-initio [10,12] trouvés dans la littérature. Concernant le paramètre de réseau «a» est légèrement supérieures aux valeurs expérimentales [9,11]. Ainsi, ($a = 7.7385, 8.2634$ et 9.1434 \AA), soit une augmentation relative de (0.35, 0.26 et 1.2 %) par rapport les données expérimentales pour CoX_3 . ($X = \text{P, As}$ ou Sb) respectivement. D'autre part l'erreur relative dans la mesure des valeurs de position atomique issues des calculs, soit une contraction pour y/b_X ou dilatation pour z/c_X inférieur à 1 %, par rapport aux données expérimentales [9,11].

Nous notons également une augmentation dans paramètres de maille a lors du passage de P à Sb passant par As dans nos composés MX_3 ($X : \text{P, As}$ ou Sb), par contre le module de compression diminue.

Tableau III. 2 : Les constants de réseau optimisées (a), le module de compressibilité B et sa dérivée B' de CoX_3 ($X=\text{P, As}$ et Sb) calculé par GGA-PBE.

composé		$a (\text{ \AA })$	B(GPa)	B'	Positions Wyckoff
CoP ₃	Notre travail	7.7385 [*]	153.6633 [*]	4.5160 [*]	Co (8c) : 1/4,1/4,1/4 P (24g) : 0, 0.34783049, 0.14609921 [*]
	Exp	7.7112 ^a	-	-	P (24g) : 0,0.34895, 0.14513 ^a
	Autre cal	7.735 ^b	-	-	P (24g) : 0,0.348, 0.146 ^b
CoAs ₃	Notre travail	8.2634 [*]	115.7389 [*]	4.6558 [*]	Co (8c) : 1/4,1/4,1/4 As (24g) : 0, 0.34126100,0.1520900 [*]
	Exp	8.2415 ^c	101 ^c	-	As (24g) : 0, 0.3431,0.1503 ^c
	Autre cal	8.277 ^d	-	-	As (24g) : 0,0.341,0.152 ^d
CoSb ₃	Notre travail	9.1434 [*]	79.9259 [*]	5.4263 [*]	Co (8c) : 1/4,1/4,1/4 Sb (24g) : 0, 0.33397535, 0.159116452 [*]
	Exp	9.0348 ^c	84 ^c	-	Sb (24g) :0, 0.33537, 0.15788 ^c
	Autre cal	9.117 ^d	-	-	Sb (24g) :0, 0.334,0.160 ^d
*Ce travail.^a Réf [9], ^b Réf [10], ^c Réf [11],^d Réf [12]					

III.4. Les propriétés élastiques :

Afin de confirmer la stabilité mécanique des matériaux utilisés dans ce mémoire, nous avons étudié leurs propriétés élastiques qui ont une signification considérable en science et en technologie. L'étude de ces propriétés présente plusieurs intérêts car elles se rapportent aux diverses propriétés fondamentales de l'état solide telles que propriétés thermodynamiques, la température Debye, la

capacité thermique, la vitesse du son, la conductivité thermique, et elles nous fournissent des informations sur la rigidité, l'anisotropie, et le point de fusion des matériaux. Dans un premier temps il faut déterminer les constantes élastiques indépendantes.

III.4.1. Tenseur des constantes élastiques C_{ij} :

Le comportement élastique d'un cristal cubique se caractérise complètement par trois constantes élastiques indépendantes. Ces constantes nommées C_{11} , C_{12} et C_{44} . Ces paramètres peuvent être déterminés efficacement à partir de la méthode IR-elastic [13], implémentée dans le code wien2k [2].

La constante élastique C_{11} représente la résistance du cristal à la compression unidirectionnelle suivant les directions principales, c'est-à-dire la résistance à la contrainte (compression ou traction) appliquée sur les plans (100) suivant les directions [100]. La constante C_{12} relie la contrainte longitudinale dans une seule direction à la déformation dans une autre direction. La constante C_{44} reflète la résistance à la contrainte de cisaillement appliquée sur le plan (100) suivant la direction [010].

Les valeurs calculées des constantes élastiques C_{ij} pour nos composés CoX_3 ($X=P, As$ ou Sb) en utilisant la GGA-PBE, sont illustrées dans le tableau [III.3]. À notre connaissance actuelle, il n'existe aucun travail antérieur sur le comportement élastique de ces composés.

Tableau III.3: Les constantes élastiques C_{ij} (GPa) pour les composés binaire CoX_3 ($X=P; As$ ou Sb).

composé	C_{11}	C_{12}	C_{44}
CoP_3	308.5237	46.0226	89.7129
$CoAs_3$	241.4412	38.2054	66.2832
$CoSb_3$	178.9017	34.9714	43.9243

Ces résultats montrent clairement que les valeurs calculées pour C_{11} sont plus grandes que les valeurs calculées pour C_{12} , C_{44} , signifiant ainsi, que nos matériaux skutterudites étudiés sont plus résistants à la compression uni-axiale qu'aux déformations de cisaillement. Ces grandes valeurs de C_{11} expliquent une grande résistivité de ces matériaux à l'attraction axiale.

Selon leur plus grande valeur de C_{11} , le composé CoP_3 présente une plus grande résistance à la compression unidirectionnelle que les composés $CoAs_3$ et $CoSb_3$, le C_{12} et C_{44} dans le CoP_3 plus grande que dans le $CoAs_3$ et $CoSb_3$, ce qui indique que le CoP_3 est plus résistant à la déformation de cisaillement que les composés $CoAs_3$ et $CoSb_3$.

III.4.2. Stabilité mécanique :

La stabilité mécanique est une propriété importante et nécessaire, nos résultats présentés dans le tableau [III.3] obéissent aux conditions de stabilité selon Born-Huang [14] pour la structure cubique (voir les critères dans le chapitre I). De plus, le module de compressibilité vérifie l'inégalité

$$C_{12} < B < C_{11}.$$

III.4.3. Modules d'élasticité effectifs et l'anisotropie du comportement élastique :

Les constantes élastiques C_{ij} sont employées souvent pour caractériser le comportement élastique des monocristaux. Ces constantes élastiques permettent de calculer d'autres grandeurs telles que le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le module d'Young E et le coefficient de Poisson ν ainsi que l'indice d'anisotropie universel A^u , peuvent être calculés selon des formules spécifiques (voir chapitre I).

Les résultats obtenus concernant ces grandeurs élastiques par l'approximation de Voigt-Reuss-Hill sont résumés dans le tableau [III.4]. Dans cette approche, les modules de Voigt [15] (noté V dans l'index) et de Reuss [16] (noté R dans l'index) sont les limites inférieure et supérieure de B et G , tandis que Hill [17] donne la moyenne entre les deux limites.

Tableau III. 4: Modules d'élasticités (GPa), Rapport B / G , coefficient de Poisson ν et anisotropie A^u pour CoX_3 ($X : P, As, Sb$) on utilisant GGA –PBE.

composé	B_V	B_R	B_H	G_H	E_H	B_H/G_H	ν	A^u
CoP₃	133.523	133.523	133.523	104.522	248.677	1.277	0.19	0.176
CoAs₃	105.950	105.950	105.950	78.703	189.248	1.346	0.202	0.222
CoSb₃	82.948	82.948	82.948	53.587	132.276	1.547	0.234	0.298

Nos résultats obtenus montrent que les modules élastiques isotropes ; B_H , G_H , et E décroissent en valeurs quand on passe de CoP_3 à $CoAs_3$ à $CoSb_3$ signifiant ainsi, la compressibilité de ces systèmes augmente avec l'augmentation du volume dans l'ordre suivant CoP_3 , $CoAs_3$, $CoSb_3$.

La résistance au cisaillement représentée par G décroît toujours dans le sens de l'augmentation du volume des systèmes étudiés. Pour nos composés on a $B > G$ c à d, la stabilité mécanique de ces matériaux est limitée par le module de cisaillement.

Pour déterminer si un matériau est fragile ou ductile, Pugh [18], a proposé la relation empirique (fragile $B/G < 1.75 < B/G$ ductile) reliant le module de compressibilité B au module de

Chapitre III : Résultats et discussion

cisaillement G. nos valeurs du rapport B/G sont inférieure à 1.75, par conséquent nos trois matériaux sont donc classés comme fragiles.

Le module de Young E, qu'est défini comme le rapport entre la contrainte et la déformation lors d'une expérience de traction ou de compression uni-axiale, habituellement utilisé pour fournir une mesure de la rigidité du solide, décroît en valeurs de CoP_3 à CoAs_3 à CoSb_3 , indiquant ainsi la diminution de la rigidité de ces systèmes dans le même sens.

Le coefficient de Poisson ν , mesure la stabilité du cristal contre le cisaillement, Pour des systèmes avec une interaction interatomique principalement centrale (i.e. cristaux ioniques), la valeur de ν est habituellement près de 0.25 [19]. Pour les matériaux covalents la valeur de ν est petite ($\nu \sim 0.1$), tandis que pour les matériaux métalliques $\nu = 0.33$ [20].

Les valeurs de ν calculées pour les trois composé sont inférieures à 0.25, ont un caractère plutôt covalente que métallique, ce qui montre que les liaisons chimiques ne sont pas purement ioniques et indique ainsi la présence de la liaison covalente. Ces résultats sont en accord avec les mesures de ductilité utilisant le rapport B/G.

L'indice d'anisotropie est nul pour les cristaux isotropes, tandis que pour les cristaux anisotropes, c'est une mesure univoque de l'anisotropie élastique et donnent une magnitude relative de l'anisotropie élastique réelle [21]. Nos valeurs calculées de l'indice d'anisotropie élastique indique que le CoP_3 devrait être élastiquement isotrope que CoAs_3 et CoSb_3 seraient élastiquement anisotrope avec un degré d'anisotropie croissant dans l'ordre suivant : CoP_3 , CoAs_3 , CoSb_3 .

III.4.4. Température de Debye et les vitesses de propagation des ondes élastiques :

La température de Debye est une température caractéristique du comportement de la capacité thermique et de la dureté des solides. Nous avons calculé la température de Debye de nos composés à partir des vitesses de propagation du son moyenne V_m , longitudinale V_l et transversale V_t . Les résultats de nos calculs sont présentés dans le tableau [III. 5].

Tableau III.5 : les vitesses d'ondes élastiques isotropes longitudinale V_l , transversale V_t et moyennes V_m (en m/s) et la température de Debye Θ_D pour CoX_3 (X : P, As, Sb), on utilisant GGA –PBE

composé	V_l (m/s)	V_t (m/s)	V_m (m/s)	Θ_D (K)
CoP₃	6715.31	3364.84	5845.43	461.002
CoAs₃	5619.04	3432.67	3790.55	433.583
CoSb₃	4576.32	2696.04	2987.66	308.854

À partir des ces résultats (Tableau [III.5]), nous pouvons constater la décroissance des vitesses de propagation des ondes acoustiques de CoP_3 à CoAs_3 à CoSb_3 , et que les vitesses des ondes longitudinales sont plus rapides que les vitesses des ondes transversales et moyennes dans les trois composés. La température de Debye Θ_D décroît aussi dans l'ordre croissant du paramètre de maille. Cette décroissance peut être attribuée à l'abaissement des valeurs B et G dans le même sens.

III.5. Les propriétés électroniques :

Les propriétés électroniques d'un matériau nous permettent d'analyser et de comprendre la nature des liaisons qui forment entre le différent élément de ces matériaux, et de préciser son caractère (isolant, semi-conducteur, isolant) suivant le degré de remplissage de bande d'énergie dans leur état fondamental. Ces propriétés comprennent les structures de bandes et les densités d'états.

III.5.1. La structure de bande :

Les propriétés électroniques des matériaux étudiés ont été calculées en utilisant les paramètres de mailles à l'équilibre. Ces bandes révèlent les énergies possibles que peut occuper un électron, leurs énergies sont calculées en fonction du vecteur d'onde le long de lignes de haute symétrie. Les figures (III.4) (III.5) et (III.6) illustrent les structures de bandes calculées par l'approximation GGA-PBE et TB-mBJ pour CoP_3 , CoAs_3 et CoSb_3 respectivement.

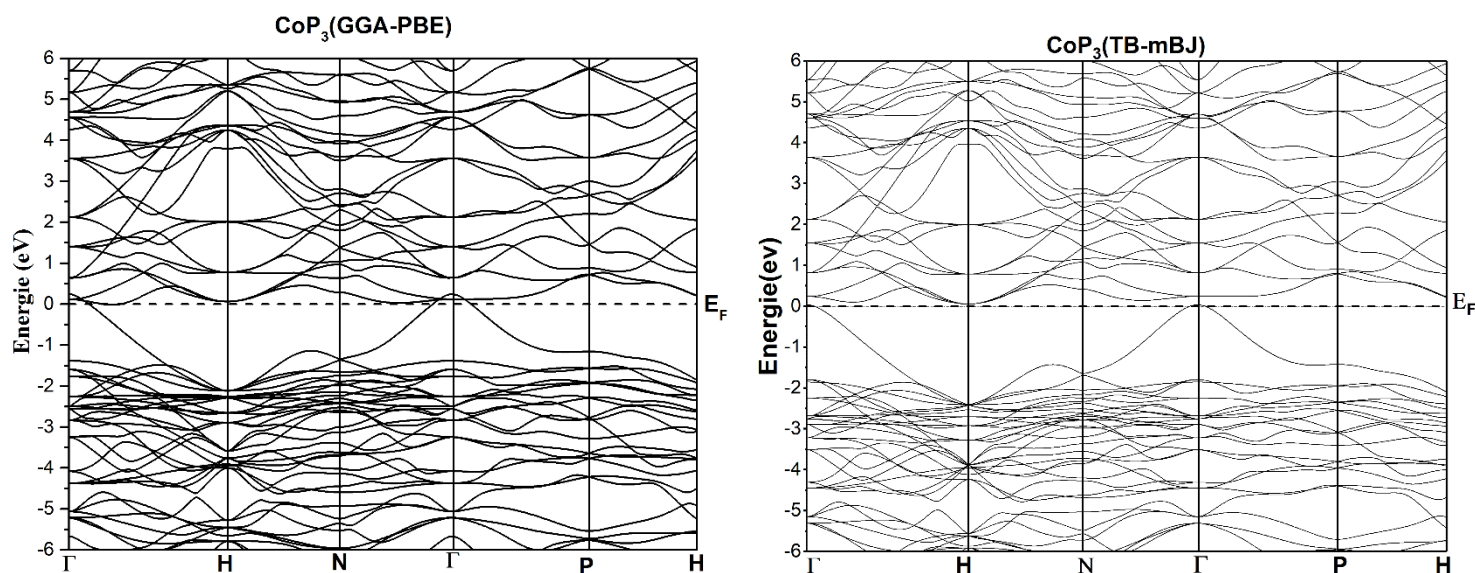


Figure III.4 : Structure de bande du composé CoP_3 en utilisant GGA-PBE et TB-mBJ.

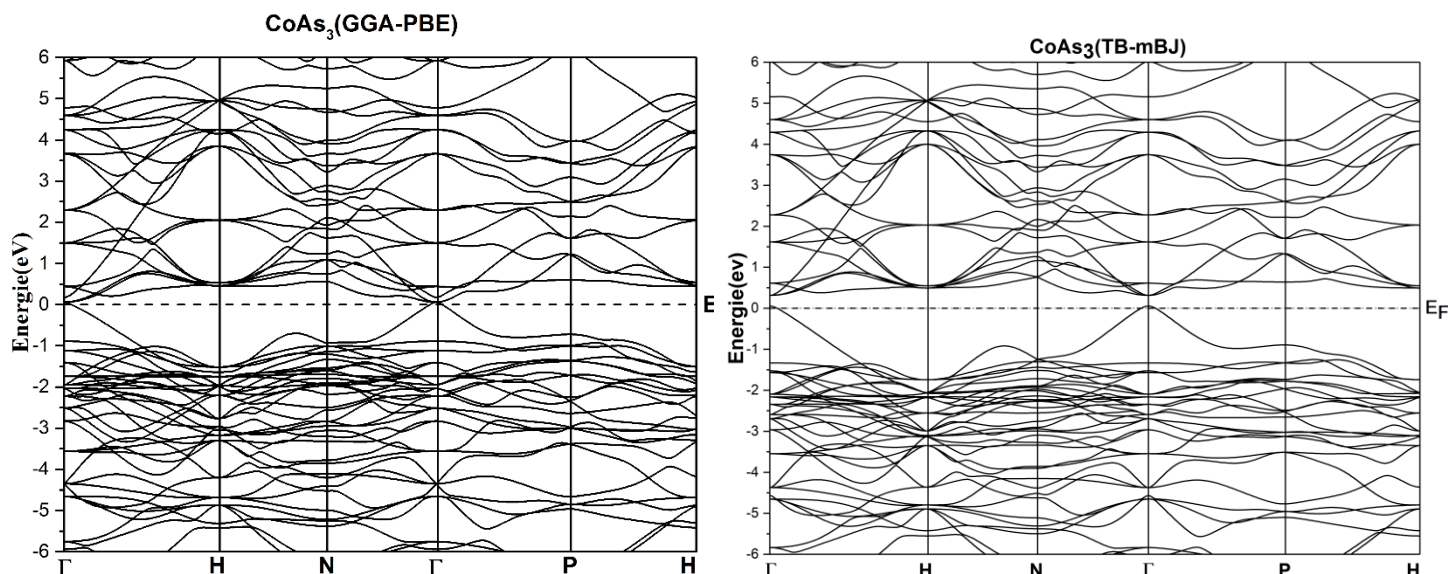


Figure III.5: Structure de bande du composé CoAs_3 en utilisant GGA-PBE et TB-mBJ.

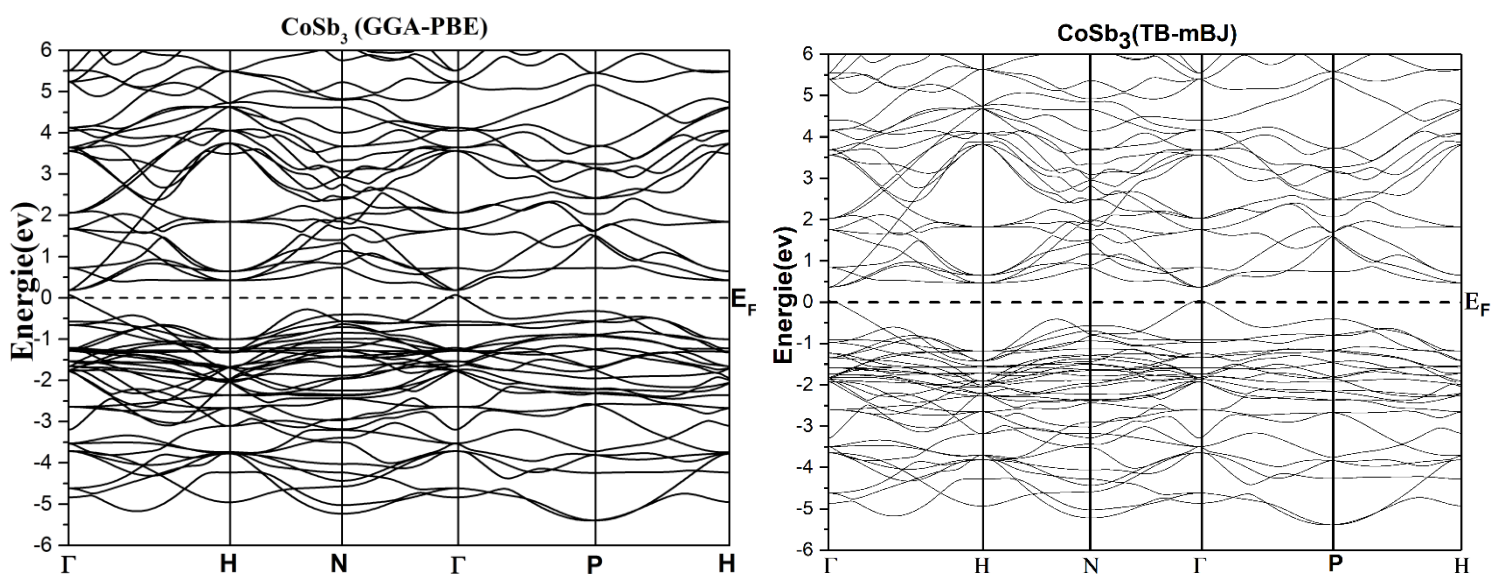


Figure III.6: Structure de bande du composé CoSb_3 en utilisant GGA-PBE et TB-mBJ.

Pour le composé CoP_3 le maximum la bande de valence (poche de trous) se situe au point Γ et le minimum bande de conduction (poche d'électron) situé au point H, c'est deux poche ont la même énergie (énergie de Fermi). Ainsi, le résultat prédit que le composé à un pseudo gap (~ 0 eV) en utilisant l'approximation TB-mBJ, par contre on voit un chevauchement entre le maximum de bande de valence et le minimum de la bande de conduction au point Γ en utilisant l'approximation GGA-PBE (Figure (III.4)). Ce résultat est on accord avec des valeurs trouvées par d'autres résultats

Chapitre III : Résultats et discussion

théoriques [22]. Cependant, cela contredit les preuves expérimentales indiquant que le CoP_3 à un comportement de semi-conducteur (gap direct) [23]. Cela s'explique peut-être par la tendance des calculs DFT à sous-estimer les bandes interdites.

Pour les composés CoAs_3 et CoSb_3 , une première comparaisant entre ces structures de bandes révèle une topologie similaire, où le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence se situe dans le même point Γ ($\vec{K}=0$) le centre de la première zone de Brillouin qui montrent le comportement semi-conducteur de ses deux matériaux. Nos calculs des gaps interdites calculées par l'approximation TB-mBJ sont de 0,324 eV et 0,375 eV tandis que par l'approximation GGA-PBE égale à 0.063 eV et 0.186 eV pour CoAs_3 et CoSb_3 respectivement. Nos résultat illustrées au tableau [III.6], est on accord avec des valeurs trouvées par d'autres résultats théoriques [24,25], et ils sont sous estimées à environ 53% et 40 % par rapport à l'expérimental [23] pour le composé CoAs_3 et CoSb_3 respectivement.

Tableau III.6 : les valeurs du gap pour le compose CoX_3 (X : P; As ou Sb)

Composé	Eg(eV)	Nos résultats		Exp	Autres résultats
		GGA-PBE	TB-mBJ		
CoP₃	(Γ -H)	0*	0*	0.43 ^d	0 ^a
CoAs₃	(Γ - Γ)	0.063*	0.324*	0.69 ^d	0.337 ^b
CoSb₃	(Γ - Γ)	0.186*	0.375*	0.63 ^d	0.118 ^c
*Ce travail, ^a Réf [22], ^b Réf [24], ^c Réf [25], ^d Réf [23]					

III.5.2. Densité d'états (Dos) totale et partielles :

La densité d'états (DOS) est une grandeur physique importante qui nous permet de connaître la nature des liaisons chimiques dans un matériau et par conséquent, le transfert de charge entre les atomes. Les figures (III.7), (III.8) et (III.9) révèlent les spectres de densité d'états électroniques totales (TDOS) et partielles (PDOS) pour CoP_3 , CoAs_3 et CoSb_3 respectivement, dans l'intervalle d'énergie -6 eV à 6 eV , en utilisant l'approximation de TB-mBJ. Le niveau de Fermi est pris comme étant origine des énergies, ces figures montrent clairement l'existence de deux régions distinctes séparées par un gap énergétique et elles présentent de grandes similitudes.

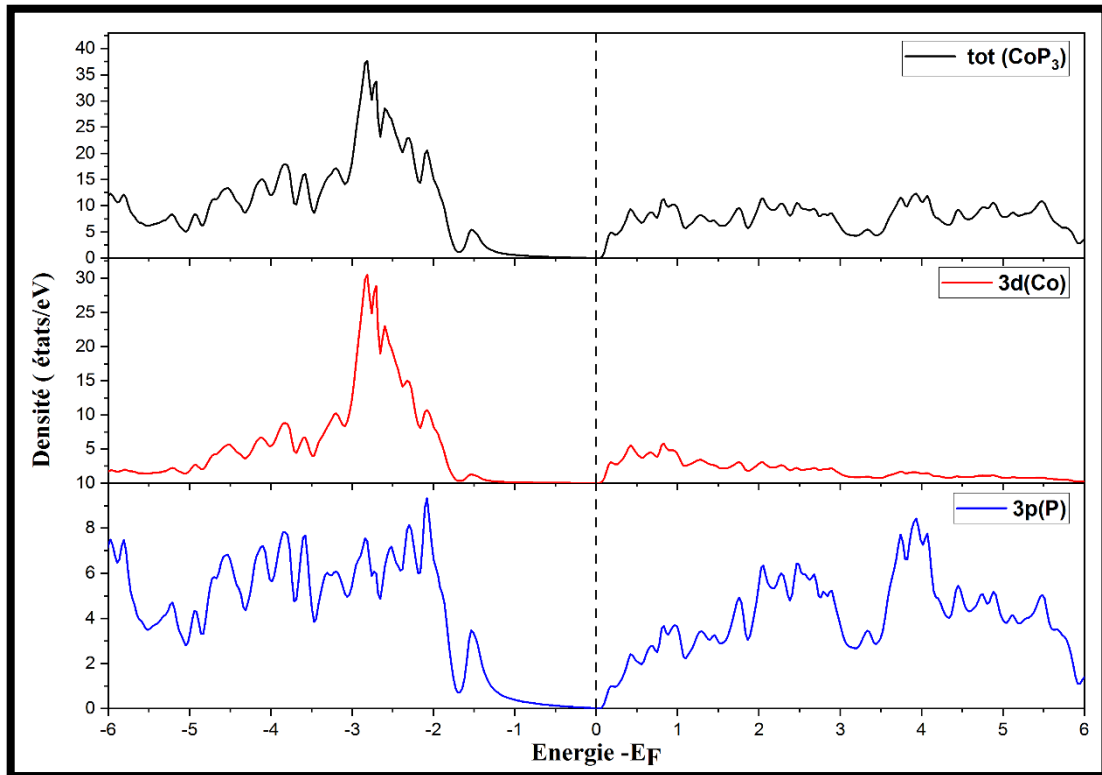


Figure III.7 : Densités d'états totales et partielles pour CoP_3 par l'approximation TB-mBJ.

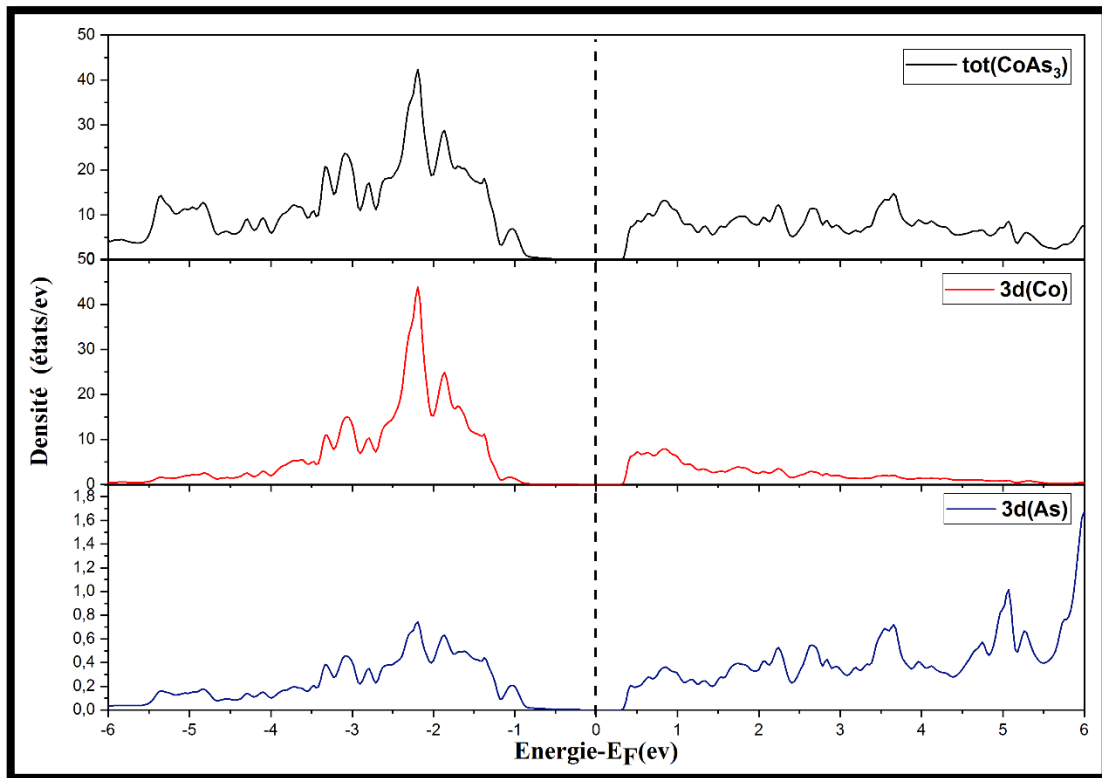


Figure III.8: Densités d'états totales et partielles pour CoAs_3 par l'approximation TB-mBJ.

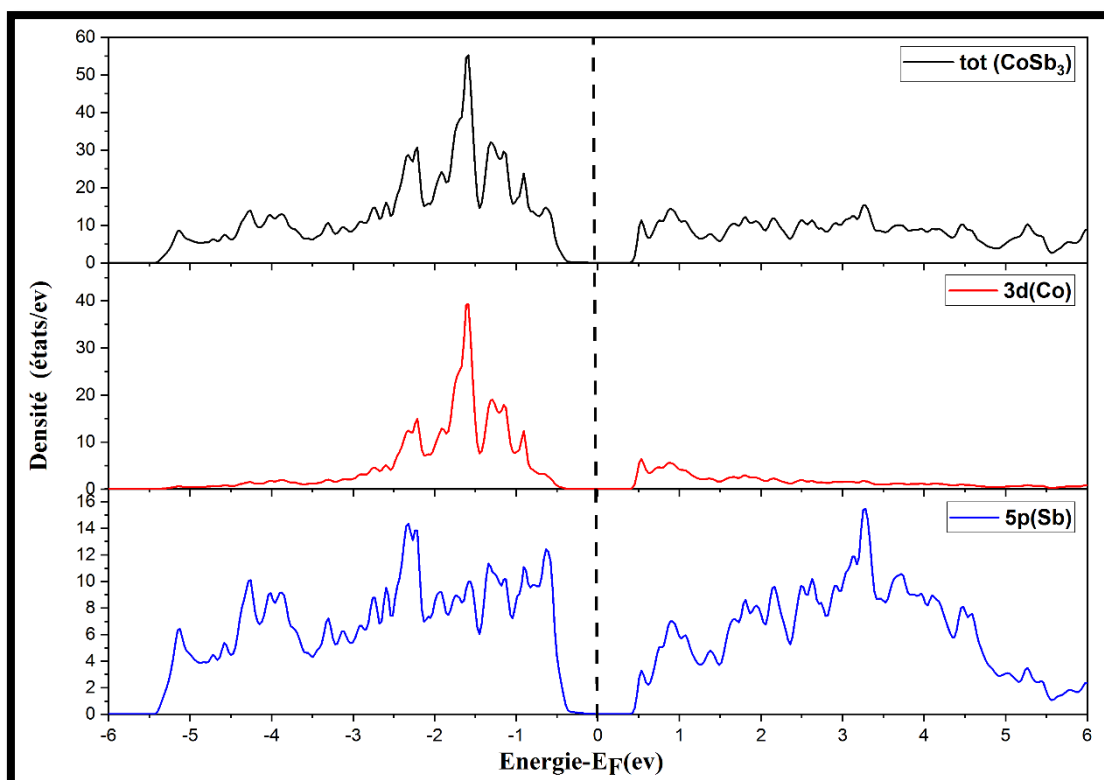


Figure III.9: Densités d'états totales et partielles pour CoSb_3 par l'approximation TB-mBJ.

Chapitre III : Résultats et discussion

La bande de valence des trois matériaux localisée entre -6 à 0 eV, et elle est dominée essentiellement par la majorité des états 3d(Co) avec une très faible contribution des états 3p(P), les états 3d (As) et les états 5p (Sb) pour CoP₃, CoAs₃ et CoSb₃ respectivement. Tandis que la bande de conduction débute à partir de 0, 0.31 ,0.37 eV (les gaps énergétiques) et elle est caractérisé ainsi par la domination des états 3d(Co), avec des faibles contributions des états du pnictogène : 3p (P) ,3d(As) et 5p(Sb) pour les composés CoP₃, CoAs₃ et CoSb₃ respectivement.

Références Bibliographiques du Chapitre III :

- [1] Sjöstedt, E. Nordström, L. Singh, D.J.: An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method. *Solid State Commun.* 114, 15–20 (2000).
- [2] Kohn, W., Sham, L.J.: Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* 140, A1133–1138 (1965).
- [3] Blaha, P.Schwarz, K. Madsen, G.K.H. Kvasnicka, D.Luitz, J.: WIEN 2 K, an augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties. In: Schwarz, K. (ed.) *Techn. Universität, Wien* (2001).
- [4] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Phys Rev Lett*, 77: 3865_3868 (1996).
- [5] Tran, F. Blaha, P.Betzinger, M.Blügel, S.: Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange correlation potential. *Phys. Rev. Lett.* 102, 226401 (2009).
- [6] Monkhorst, H.J. Pack, J.D.: Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* 13, 5188–5192 (1976).
- [7] Pack, J.D. Monkhorst, H.J.: Special points for Brillouin-zone integrations-a reply. *Phys. Rev.* 16, 1748–1749 (1977).
- [8] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, 30, 244, 1944.
- [9] W. Jeitschko, A. J. Foecker, D. Paschke, M. V. Dewalsky, C. B. H. Evers, B. Kuennen, A. Lang, G. Kotzyba, U. C. Rodenwald, and M. H. Moeller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 626, 1112 (2000).
- [10] O. M. Løvvik and O. Prytz, *Phys. Rev. B* 70, 195119(2004).
- [11] K. MATSUI et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* 81, 104604 (2012).
- [12] PRYTZ, LØVVIK, AND TAFTØ *PHYSICAL REVIEW B* 74, 245109(2006).
- [13] M.Jamal, S. Jalali Asadabadi, I. Ahmad, and H.A. Rahnamaye Aliabad, *Comput .Mater .Sci.* 95. 592 (2014).
- [14] W.Khon.L. J. Sham, *Phys, Rev.* 140A 1133(1965).
- [15] W. Voigt, *Lehrbuch der Kristallphysik: Taubner, Leipzig* (1928).
- [16] Reuss A, *Angnew Z. Math Meth* 9, 55 (1929).

Références bibliographique du Chapitre III

- [17] Hill R, The elastic behavior of a crystalline aggregate. Proceedings of the Physical Society. Section A, 1952. 65(5): p.349.
- [18] S.F. Pugh, Phil. Mag. 45, 823 (1954).
- [19] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasnádi, C. Höglund, Igor A. Abrikosov, L. Hultman. Phy. Rev. B 79, 125122 (2009).
- [20] J. haines, J. Leger, G. Bocquillon. Annu. Rev. Mater. Res. 31, 1 (2001).
- [21] D. H. Chung, W. R. Buessem, J. Appl. Phys. 38, 201 (1967).
- [22] M. Fornari, D.J. Singh, Phys. Rev. B 59, 9722e9724 (1999)
- [23] J.-P. Fleurial, T. Caillat, A. Borshchevsky, in: Proceedings ICT '97. XVI International Conference on Thermoelectrics IEEE, Dresden, Germany, August 26- 29, pp. 1e11,(1997).
- [24] K. Takegahara, H. Harima, Internal Parameter Dependence of Electronic Band Structure for CoAs₃, Proceedings.
- [25] K. Koga, K. Akai, K. Oshiro, M. Matsuura, Phys. Rev. B 71,155119e155128 (2005).

Conclusion générale

Conclusion Générale

L'objectif de ce mémoire est d'étudier les propriétés structurales, élastiques et électroniques des skutterudites de formule générale CoX_3 ($X = \text{P} ; \text{As}$ ou Sb), en utilisant une méthode ab-initio dite méthode des ondes planes linéairement augmentées à potentiel total (Full Potential Linearized Augmented Plane Waves FP-LAPW) implémentée par le code Wien2k et dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le potentiel d'échange et de corrélation a été traité dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBE), et pour estimer mieux le gap d'énergie on a utilisé le potentiel d'échange TB-mBj.

Dans cette conclusion, nous tenons, à souligner les points essentiels suivants:

Tout d'abord, nous avons étudié les propriétés structurales qui caractérisent l'état fondamental des systèmes considérés telles que le volume à l'équilibre (V_0) les positions interne de Pnictogène (y, z), le module de compressibilité (B_0) et sa dérivé par rapport à la pression (B'). Nos résultats sont en très bon accord avec ceux obtenus par d'autres méthodes théorique et les résultats expérimentaux existant. On a remarqué que lorsque on passe de P à As à Sb dans nos composés, les paramètres de maille a augmentent par contre le module de compressibilité (B_0) diminue.

Par ailleurs, nous avons calculé les constants élastiques de CoP_3 , CoAs_3 et CoSb_3 et on a trouvé que les valeurs calculés satisfirent les conditions de Born-Huang (les matériaux stables mécaniquement).

Pour le résultat des module de Young E , le module de cisaillement G et le module de compressibilité B on a remarqué que la stabilité mécanique de ces matériaux est limité par le module de cisaillement.

Nos valeurs du rapport B/G sont inférieure à 1.75, par conséquent nos trois matériaux sont donc classés comme fragiles.

Les valeurs de ν calculées pour les trois composé sont inférieures à 0.25, ont un caractère plutôt covalente que métallique, ce qui montre que les liaisons chimiques ne sont pas purement ioniques et indique ainsi la présence de la liaison covalente.

Nos valeurs calculées de l'indice d'anisotropie élastique indique que le CoP_3 devrait être élastiquement isotrope que CoAs_3 et CoSb_3 seraient élastiquement anisotrope avec un degré d'anisotropie croissant dans l'ordre suivant : CoP_3 , CoAs_3 , CoSb_3 .

Ensuite, nous avons déterminé les propriétés électronique, le calcul des structures de bandes confirme le comportement semi-conducteur de nos matériaux tandis que la nature direct du gap et pseudo-gap de (CoAs₃, CoSb₃) et CoP₃ respectivement. Les DOS nous ont permis de scruter une explication détaillée de la contribution des différentes orbitales. On remarque que lorsqu'on passe de P à As à Sb dans nos composés, l'énergie de gap augmentée.

D'une façon générale, nous avons trouvé de bonnes valeurs pour chacune des propriétés physiques calculées. L'approximation GGA de la méthode FP-LAPW semble très adaptée pour l'étude des matériaux.

Finalement, on note que notre travail on été menés dans une circonstance particulière (la pandémie Covid 19), cela a raccourci le temps nécessaire pour terminer les travaux. Donc nous a obligés à réduire cette étude théorique. À la fin j'espère que le travail réalisé dans ce mémoire de master permettra d'ouvrir de nouvelles perspectives dans l'étude ab-initio des matériaux skutterudite, ou l'étude des autres propriétés telles que les propriétés optique, thermodynamique, magnétique et de transport thermoélectrique ainsi que les propriétés optoélectronique.

Résumé :

De nos jours, les méthodes de type ab-initio se révèlent de plus en plus comme étant un outil de choix pour interpréter à l'échelle microscopique les observations expérimentales et guider efficacement le choix des expérimentales.

Les propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques pour le skutterudite à base de cobalt CoX_3 ($X(\text{Pnictogène}) = \text{P} ; \text{As}$ ou Sb) sont calculés dans le cadre la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la méthode de des ondes planes augmentées (FP-LAPW) implémenté dans le code wien2K, par l'approximations GGA-PBE et l'approximation du potentiel d'échange TB-mBj pour estimer mieux le gap d'énergie.

Les résultats obtenus par la simulation et en bon accord avec les résultats expérimentaux et les calculs théoriques disponibles.

Mots clés : ab-initio, skutterudite, Pnictogène, MX_3 , DFT, FP-LAPW, GGA-PBE, TB-mBJ, Wien2K.

Abstract:

Nowadays, ab-initio-type methods are increasingly proving to be a tool of choice for interpreting experimental observations on a microscopic scale and effectively guiding the choice of experimental ones.

The structural, electronic, elastic and optical properties for the cobalt-based skutterudite CoX_3 (X (Pnictogen) = P ; As or Sb) are calculated under the density functional theory (DFT) using the method of augmented plane waves (FP-LAPW) implemented in the wien2K code, by the GGA-PBE approximations, and To improve the band gap of electronic structure, the exchange potential approximation (TB-mBJ) was used.

The results obtained by simulation and in good agreement with the experimental results and the theoretical calculations available.

Keywords: ab-initio, skutterudite, Pnictogène, MX_3 , DFT, FP-LAPW, GGA-PBE, TB-mBJ, Wien2K.

المخلص :

في الوقت الحاضر، أثبتت أساليب ab-initio بشكل متزايد أنها أداة مفضلة وفعالة لتفسير الملاحظات التجريبية على نطاق مجهرى وتوجيه اختيار الأساليب التجريبية بشكل فعال.

تم حساب الخصائص البنوية والإلكترونية والمرنة لل skutterudite القائم على الكوبالت CoX_3 ($X = \text{P} ; \text{As}$ ou Sb) و ذلك من خلال نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) باستخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا ذات الكمون الكامل (FP-LAPW) و المدمجة في برنامج Wien2K وهذا ضمن إطار تقريب GGA-PBE و لتحسين فجوة الطاقة بشكل أفضل قمنا باستعمال تقريب كمون التبادل TB-mBJ .

النتائج التي تم التوصل إليها عن طريق المحاكاة تتوافق مع النتائج التجريبية والحسابات النظرية المتاحة.

الكلمات المفتاحية : ab-initio، skutterudite، Pnictogène، MX_3 ، DFT، FP-LAPW، GGA-PBE،

Wien2k، TB-mBJ