

République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Saad Dahleb Blida 1



Faculté des Sciences
Département de physique
Laboratoire Physique fondamental et appliqué

Mémoire de fin d'étude
Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

Option : physique appliquée



Thème :

Détermination par la théorie du premier principe des propriétés structurales, électronique et optique du matériau d'un alliage ternaire Ru_2VAl

Présenté par :

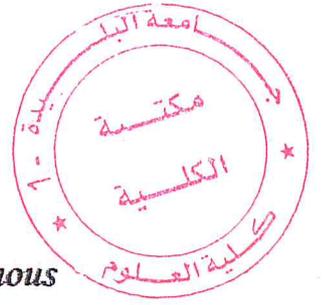
Ibrahim BENGANIF

Soutenu le 07/07/2018 devant le jury composé de :

Abdelkader GUESMIA	MCB	Président
Mohamed SIDOUMOU	MCA	Encadreur
Nadjet BENZEKKOUR	MCB	Examinatrice

Blida 1 - 2017/2018

Remerciements



Avant tout, Nous remercierons ALLAH le tout puissant, de nous avoir donné la force et la patience pour mener à terme ce travail.

Nous présentons nos sincères remerciements à notre promoteur Mr SIDOUMOU Mohamed pour avoir assuré le suivi de ce projet mais aussi pour son soutien, ses conseils et sa disponibilité.

Nous tenons à remercier aussi tous nos enseignants qui ont participé à notre formation tout au long de notre cursus.

Nous tenons à remercier nos parents, nos familles et amis pour leur soutien tout au long de ce mémoire.

Nous remercions également toutes les personnes sur internet qui ont partagé leurs connaissances et expériences et répondu à nos questions, ils nous ont été d'une grande aide.

Enfin, nous remercions tous ceux qui ont aidé de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire et à la réussite de ce projet.

Merci

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail, tout d`abord à mes chers parents

KAMEL ET BAHIA

Combien vous avez peiné pour que la joie couvre mon visage

*Nulle dédicace ne pourra exprimer la profonde affection que nous ne
cesserons jamais de la porter pour vous.*

A mes très chers frères qui comptent beaucoup pour moi.

*A toute personne chère pour moi et à tous mes amis que je ne peux
pas tous les citer*

*À tout le corps enseignant et administratif qui a contribué à ma
formation universitaire.*

À toute ma famille et mes amis.

Sommaire

Introduction	10
Chapitre I : Les Full-Heuslers	12
I.1 Les métaux :	13
I.1.1 Généralités :	13
I.1.2 Propriétés :	13
I.1.3 Utilisations et applications :	13
I.2 Les métaux de transition :	14
I.2.1 Généralités :	14
I.2.2 Propriétés :	14
I.3 Les full-Heuslers :	15
I.3.1 Généralités :	15
I.4 Ru₂VAl : Structure cristalline, résultats antérieurs obtenus par calculs et expérimentalement :	16
Chapitre II : Théorie de Fonctionnelle de la Densité	18
II.1 Equation de Schrödinger :	19
II.2 Approximation de Born-Oppenheimer :	19
II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :	20
II.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :	20
II.3.2 Approche de Kohn-Sham :	21
II.3.3 Energie d'échange-corrélation dans la méthode de Kohn-Sham :	21
II.3.4 Approximations de l'échange-corrélation dans la densité locale (LDA) :	22
II.3.5 Approximations de l'échange-corrélation dans le gradient généralisé (GGA) :	23
Chapitre III : APPROCHE DES ONDES PLANES ET PSEUDOPOTENTIELS	24
III.1 Méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham :	25
III.1.1 Équations de Kohn-Sham à résoudre :	25
III.1.2 Les principales implémentations de la DFT :	25
III.1.3 La base des fonctions d'ondes :	26
III.2 Les méthodes employées dans le présent travail :	29
III.2.1 L'approche d'ondes planes :	29
III.2.1.1 Echantillonnage de la zone de Brillouin :	30

III.2.2 L'approche des pseudopotentiels (PP) :	31
III.2.2.1 Génération d'un pseudopotentiel ab initio :	33
III.2.2.2 Les pseudopotentiels à normes conservées :	34
III.2.2.3 Corrections non linéaires de cœur (NLCC) :	35
III.2.2.4 La forme séparable d'un pseudopotentiel atomique :	35
III.2.2.5 Pseudopotentiels ultradoux (US-PP) :	36
Chapitre IV : DESCRIPTION DU CODE CASTEP ET METHODE DE CALCULS	37
IV.1 Présentation du code CASTEP :	38
IV.2 Technique SCF de minimisation électronique dans CASTEP :	38
IV.3 L'optimisation de la géométrie avec CASTEP :	39
IV.4 Diagramme de structure de bandes et de densité d'états :	40
IV.4.1 Structure de bandes électroniques :	40
IV.4.2 Densité d'états électroniques :	41
IV.5 Méthode de calcul des Propriétés optiques :	42
Chapitre V : Résultats et Discussion	44
V.1 Détails de calcul :	45
V.1.1 Etude de la convergence du système en fonction de l'Energie de coupure :	45
V.1.2 Etude de la convergence du système en fonction du nombre de points k dans la première zone de Brillouin irréductible :	46
V.1.3 Etude de la convergence du système en fonction du paramètre de maille :	48
V.2 Propriétés structurales	50
V.2.1 Paramètre de maille après optimisation géométrique ; Groupe d'espace	50
V.3 Propriétés électroniques :	50
V.3.1 Structures de Bandes :	50
V.3.2 Densités d'états (DOS) :	52
V.4 Propriétés optiques :	56
V.4.1 Réflectivité :	56
V.4.2 Absorption :	58
V.4.3 Indice de réfraction :	59
V.4.4 Fonctions diélectriques :	61
V.4.5 Conductivité optique :	62
V.4.6 Fonction perte d'énergie :	64
Conclusion	66
Référence Introduction	67

Référence Chapitre I.....	67
Référence Chapitre II.....	68
Référence Chapitre III.....	68
Référence Chapitre IV.....	69
Référence Chapitre V.....	69

Liste des figures

Figure I. 1 classification des métaux dans tableau périodique.....	13
Figure I. 2 : Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs.....	15
Figure I. 3 : Maille conventionnelle de Ru_2VAl Figure I. 4 : Maille primitive de Ru_2VAl	17
Figure III. 1 : Représentation schématique des principaux choix disponibles dans le cadre de la DFT.	26
Figure III. 2 : Cycle autocohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.....	28
Figure III. 3 : Représentation schématique de la construction de la pseudofonction d'onde e le pseudopotentiel.	33
Figure IV. 1 : Zone de Brillouin d'un réseau de Bravais cubique faces centrées	38
Figure IV. 2 : Première zone de Brillouin de la cellule primitive.....	41
Figure V. 1 : Convergence de l'énergie totale de Ru_2VAl en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour de k point fixe (20 point) pour l'approximation GGA.....	45
Figure V. 2 : : Convergence de l'énergie totale de Ru_2VAl en fonction de l'énergie de coupure (E_{cut}) pour de k point fixe (20 point) pour l'approximation LDA	46
Figure V. 3 : première zone de Brillouin irréductible.....	46
Figure V. 4 : Convergence de l'énergie totale de Ru_2VAl en fonction du nombre de point K pour....	47
Figure V. 5 : Convergence de l'énergie totale de Ru_2VAl en fonction du nombre de point K pour E_{cut} fixe (500 eV) pour l'approximations LDA.....	47
Figure V. 6 - : variation de l'énergie totale en fonction de volume de maille primitive pour l'approximation GGA	49
Figure V. 7 : variation de l'énergie totale en fonction de volume de maille primitive pour l'approximation LDA.....	49
Figure V. 8 Structure de bandes électroniques de Ru_2VAl pour l'approximation GGA.....	51
Figure V. 9 : Structure de bandes électroniques de Ru_2VAl pour l'approximation LDA.....	52
Figure V. 10 : Densités d'états électroniques totales (TDOS) de GGA.....	53
Figure V. 11 : Densités d'états électroniques totales (TDOS) de LDA	53

Figure V. 12 : Les densités d'états partielles PDOS pour l'approximation GGA.....	54
Figure V. 13 : Les densités d'états partielles PDOS pour l'approximation LDA	54
Figure V. 14 : La Réflectivité de Ru2VAl dans l'approximation GGA.	57
Figure V. 15 : La Réflectivité de Ru2VAl dans l'approximation LDA.....	58
Figure V. 16 : L'absorption de Ru2VAl pour l'approximation GGA.....	59
Figure V. 17 : L'absorption de Ru2VAl pour l'approximation LDA	59
Figure V. 18 : L'indice de réfraction de Ru2VAl dans l'approximation GGA.....	60
Figure V. 19 : L'indice de réfraction de Ru2VAl dans l'approximation LDA.....	61
Figure V. 20 : La fonction diélectrique de Ru2VAl pour l'approximation GGA.....	61
Figure V. 21 : La fonction diélectrique de Ru2VAl pour l'approximation LDA.....	62
Figure V. 22 : La conductivité optique de Ru2VAl pour l'approximation GGA	63
Figure V. 23 : La conductivité optique de Ru2VAl pour l'approximation LDA	63
Figure V. 24 : Fonction perte d'énergie pour l'approximation GGA.....	64
Figure V. 25 : Fonction perte d'énergie pour l'approximation LDA	65

Liste des tableaux

Tableau I. 1 : Les métaux et leurs d'applications	14
Tableau I. 2 : calcul théorique des paramètres Ru ₂ VAl par l'approximation GGA [16].	16
Tableau V. 1 Nombre de points dans les 3 premières zones de Brillouin irréductible en fonction de a^*b^*c	48
Tableau V. 2 : les valeurs de B_0, B_0', a_0	49
Tableau V. 3 : Densités d'états TDOS et PDOS pour chaque pic d'énergie ; nombre d'électrons par eV et le type de l'orbitale (GGA) ; spd veut dire total.	55
Tableau V. 4 : Densités d'états TDOS et PDOS pour chaque pic d'énergie ; nombre d'électrons par eV et le type de l'orbitale (LDA) ; spd veut dire total.	55
Tableau V. 5 : Réflectivité maximale de Ru ₂ VAl dans l'approximation GGA et LDA	57
Tableau V. 6 : Réflectivité $R(0)$ de Ru ₂ VAl dans l'approximation GGA et LDA	57
Tableau V. 7 : Valeurs des coefficients d'absorption α_0 pour l'approximation GGA et LDA	58
Tableau V. 8 : Indice de réfraction $n(0)$ de Ru ₂ VAl pour les approximations de GGA LDA	60
Tableau V. 9 : valeurs de la partie réelle $\epsilon(0)$ de Ru ₂ VAl pour les deux approximations.....	62
Tableau V. 10 : Les valeurs maximales de conductivité optique sur visible pour GGA et LDA	64

Abréviation

ZB Zone de Brillouin (*Brillouin zone*)

DFT Théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density functional theory*)

CASTEP Cambridge Serial Total Energy Package

LDA Approximation de la densité locale (*Local density approximation*)

GGA Approximation du gradient généralisée (*Generalized gradient approximation*)

PP Pseudo-potentiel (*Pseudo-potential*)

PW l'approche des ondes planes

APW ondes planes augmentées

E_F Niveau de Fermi (*Fermi level*)

DOS Densité d'états (*Density of States*)

TDOS Densité d'états total (*total density of states*)

PDOS Densité d'états partielle (partial density of states).

B Module de compressibilité (*Bulk modulus*)

E Module de Young (*Young Modulus*)

scf (self-consistent field)

CFC cubique face centré

DRX diffractométrie de rayons X

Les lettres en gras dans les formules représentent des vecteurs.

Résumé :

Ce travail porte sur l'étude des propriétés structurales, électroniques et optiques des nouveaux matériaux et plus spécialement l'alliage ternaire Ru_2Val . Les deux premiers métaux composant cet alliage sont des métaux de transition. L'aluminium est un métal pauvre. Cet alliage appartient à la famille des alliages dit full-Heusler. Les différentes propriétés sont calculées en utilisant le code CASTEP. Le code CASTEP utilise la théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory) basée sur les ondes planes et le pseudo potentiel. Dans ce travail on utilise pour l'Energie d'échange et de corrélation les approximations de la densité locale (LDA) et du gradient généralisé (GGA). On détermine alors les propriétés structurales qui sont le paramètre de maille, les propriétés électroniques (structures de bande et densité d'états totale et partielle) et optique (réflectivité, absorption, indice de réfraction, fonctions diélectriques, conductivité optique et enfin la fonction perte d'énergie).

Abstract:

The goal of this work is the study of the structural, electronic and optical properties of the new materials and particularly the Ru_2Val ternary alloy. The first two metals composing this alloy are transition metals. Aluminum is a poor metal. This alloy belongs to the family of alloys called full-Heusler. The different properties are calculated using the CASTEP code. The CASTEP code uses density functional theory (Density Functional Theory) based on plane waves and pseudo potential. In this work, the local density (LDA) and the generalized gradient (GGA) approximations are used for exchange and correlation energy. The structural properties, which are the lattice parameter are then determined the electronic properties (band structures and density of states) and optical (reflectivity, absorption, refractive index, dielectric functions, optical conductivity and finally the energy loss function).

ملخص

يتناول هذا العمل دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والضوئية للمواد الجديدة وخاصة سبيكة Ru_2Val الثلاثية. أول معدنان اللذان يتكونان هذه السبائك هما معادن انتقالية. الألومنيوم معدن ضعيف. هذه السبائك ينتمي إلى عائلة من السبائك تسمى كامل هويسلر. يتم حساب الخصائص المختلفة باستخدام كود CASTEP. يستخدم كود CASTEP نظرية الكثافة الوظيفية (نظرية الكثافة الوظيفية) على أسس موجات مستوية وضبه الكمون. في هذا العمل ، يتم استخدام الكثافة المحلية (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) لطاقة التبادل والارتباط. يتم بعد ذلك تحديد الخصائص البلورية التي هي معامل الشبكة والخصائص الإلكترونية (هياكل النطاق وكثافة الحالات) والخصائص الضوئية (الانعكاسية ، الامتصاص ، معامل الانكسار ، معامل العزل الكهربائي ، التوصيل الضوئية وأخيراً دالة فقدان الطاقة)

Introduction

La physique de la matière condensée est une science qui étudie les propriétés physiques de tous les matériaux, polymères, matériaux composites, alliages, métaux et semi-conducteurs.

La recherche de nouveaux matériaux avec des propriétés spécifiques constitue un domaine très actif. Plusieurs domaines d'application en microélectronique, optique, énergétique et mécanique sont explorés. [1]

Un alliage est un mélange de plusieurs éléments métalliques, combiné par différentes méthodes dans le but d'améliorer les propriétés afin d'obtenir plusieurs propriétés d'un seul matériau. [2]

La découverte de Fritz Heusler en 1903 de nouveaux alliages ternaires intermétalliques (composé de trois éléments métalliques) de type Cu_2MnAl a permis d'élaborer les alliages de Heusler qui regroupe plusieurs propriétés dans un seul alliage. [3]

Le matériau Ru_2VAl est un nouveau matériau de type alliage ternaire de la famille des Heusler composé des éléments métalliques, Ruthénium, Vanadium et Aluminium. Les deux premiers métaux sont des métaux de transition et l'Aluminium et un métal pauvre. Le groupe d'espace de cet alliage porte le numéro et son réseau de Bravais est cubique faces centrées [4].

Pour le calcul des propriétés structurale, électroniques et optiques de Ru_2VAl , on utilise le code CASTEP (Cambridge serial total Energie Package). Le Code CASTEP permet d'obtenir l'énergie totale à l'état fondamental du système (l'état le plus stable du système). Il est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT (Density Functional Theory) basée elle-même sur le premier principe. Le code CASTEP repose sur la technique de couplage entre l'approche des ondes planes (PW) et les pseudo-potentiels (PP) [5].

Dans ce travail, on a calculé les propriétés par deux approximations GGA (gradient généralisé) et LDA (densité locale). Pour les deux approximations nous avons ajouté l'approximation de Hubbard pour rendre compte des couches « d » non remplies dans les métaux de transition.

Ce mémoire comporte 5 chapitres :

Le premier chapitre donne les généralités sur les métaux et métaux de transition, les alliages de type full Heusler, leurs propriétés et leurs applications.

Le deuxième chapitre porte sur le principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette densité peut être obtenue par la résolution des équations de Kohn et Sham pour un système d'équation de Schrödinger mono électroniques par des approximations GGA et LDA.

Le troisième chapitre donne la description de l'interaction entre les électrons de cœur et les électrons de valence à l'aide de deux Classes de pseudo-potentiels (PP), adaptés aux calculs des ondes planes (WP) et les bases de projection des fonctions d'onde à l'intérieur de la première zone de Brillouin.

Dans le quatrième chapitre on introduit le code CASTEP et la méthode de calcul des propriétés structurale, électronique et optique.

Dans le cinquième chapitre nous allons exposer et discuter les résultats de calcul obtenu dans l'étude des propriétés structurales, électronique et optique de Ru_2VAL .

Enfin nous terminerons notre travail par une conclusion générale.

Chapitre I : Les Full-Heuslers

I.1 Les métaux :

I.1.1 Généralités :

Les métaux se caractérisent par leurs propriétés physico-chimiques à l'état solide [1]. Ils ont une bonne conductivité thermique et électrique [2]. On distingue quatre familles de métaux (alcalins, alcalino-terreux, pauvres, transitions). Cette famille peut être divisé en deux types ferreux et non-ferreux.

Le tableau périodique est coloré pour indiquer les familles de métaux :

- Alcalins :** Li, Na, K, Rb, Cs, Fr (rouge)
- Alcalino-terreux :** Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra (orange)
- Métaux de transition :** Fe, Co, Ni, Cu, Zn, etc. (bleu)
- Métaux pauvres :** Al, Si, Ga, Ge, In, Sn, Pb, Bi, Po, At, etc. (vert)

Figure I. 1 classification des métaux dans tableau périodique.

I.1.2 Propriétés :

Parmi les 106 éléments du tableau périodique 76 sont des métaux. Les métaux se distinguent des autres éléments par plusieurs caractéristiques. Conductivité thermique et électrique élevée due aux électrons libres qui se déplacent dans le champ potentiel du réseau.

Leur coefficient de température de la résistivité est positif. La résistivité des métaux purs augmente avec la température. Aux très basses températures, un grand nombre de métaux (30) sont supraconducteur. L'émission thermoélectrique dans les métaux est une caractéristique. Les métaux sont opaques et ont un éclat métallique particulier. Ils ont une capacité élevée à la déformation plastique due à la périodicité de leur structure atomique. Tous les métaux et alliages métalliques sont cristallines [2].

I.1.3 Utilisations et applications :

Les métaux sont très utilisés dans la vie quotidienne du fait de leurs propriétés et disponibilités, des applications des métaux sont présentés dans le Tableau I.1

Tableau I. 1 : Les métaux et leurs applications.

Métaux	Symbole	Application
Aluminium	Al	Ustensile de cuisine, emballage alimentaire, aéronautique
Or	Au	Bijoux, panneaux réfléchissants modules spatiaux, électronique de pointe
Argent	Ag	Circuits électroniques, bijoux, miroirs
Cuivre	Cu	Fils électriques, conduites d'eau, chaudières
Zinc	Zn	Plaques couverture toit, gouttières, automobiles
Fer	Fe	Construction métallique (rails, ponts, charpentes....)
Vanadium	V	Moteurs à réaction, cadres à air à grande vitesse Les vilebrequins, les engrenages et les essieux Réacteurs nucléaires
Ruthénium	Ru	Industrie électronique fabrication de contacts électriques
Lithium	Li	Batterie

I.2 Les métaux de transition :**I.2.1 Généralités :**

Les métaux de transition se caractérisent par la présence des états électroniques « d ». Ils se décomposent en trois séries : la série 3d, 4d et 5d. Quand on examine la configuration électronique des éléments de transition, on remarque que les états « s » commencent à être occupés avant que les états « d » ne se saturent, exemple le Titanium Ti ($3d^2 4s^2$) et le cobalt Co ($3d^7 4s^2$). Ces états « d » dans les métaux de transition sont d'une énergie comparable à celles des états « s » de valence. Ils se comportent pratiquement comme des états intermédiaires entre les états « s » de valence et les électrons de cœur. Ces métaux de transition sont caractérisés par une grande énergie de cohésion avec un maximum pour les métaux réfractaires comme le Cr, Mo et W. Ils peuvent se présenter sous forme d'oxyde de métaux de transition comme CoO, NiO...etc., qui cristallisent dans une structure de type NaCl. Leurs propriétés de liaison sont liées aux interactions de recouvrement et à l'énergie électrostatique [3].

I.2.2 Propriétés :

Les métaux de transition ont en général une densité ainsi qu'une température de fusion et de vaporisation élevées sauf ceux du groupe 12, qui ont au contraire un point de fusion assez bas. Le mercure est ainsi liquide au-dessus de $-38,8$ °C. Ces propriétés proviennent de la capacité des électrons de la sous-couche d à se délocaliser dans le réseau cristallin. Dans les substances métalliques, plus le nombre d'électrons partagés entre les noyaux est grand, plus

grande est la cohésion du métal [4]. Ils possèdent des caractéristiques pratiques pour l'industrie, la construction et la vie quotidienne :

- Ils sont beaucoup plus rigides que les métaux du groupe 1 et 2.
- Ce sont de bons conducteurs thermiques et électriques.
- Ils peuvent former des alliages entre eux.
- Ils possèdent de nombreux états d'oxydation.
- Ils forment des composés colorés.
- Certains sont de bons catalyseurs.

I.3 Les full-Heuslers :

I.3.1 Généralités :

Premier découvert par Fritz Heusler en 1903 est l'alliage ternaire intermétallique Cu_2MnAl [5,6]. On a deux types d'alliages Heusler, XYZ dit Half-Heusler et X_2YZ dit Full-Heusler [7]. Les Full Heusler ont la formule générale X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est un élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique. Cependant, dans certains cas, Y est remplacé soit par un élément des terres rares, soit par un métal alcalino-terreux. D'habitude l'élément qui existe en double est mis au début de la formule, tandis que l'élément du groupe III, IV ou V dans le tableau périodique est placé à fin, par exemple Co_2MnSi , Fe_2VAl [8,9]. Nous avons quelques exceptions où l'ordre peut être changé et dans laquelle l'ordre est choisi par l'emplacement de l'élément le plus électropositif, par exemple $LiCu_2Sb$ et YPd_2Sb [10].

X_2YZ Heusler compounds

H																	He	
2.20																		
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
0.98	1.57											2.04	2.55	3.04	3.44	3.98		
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
0.93	1.31											1.61	1.90	2.19	2.58	3.16		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
0.82	1.00	1.35	1.54	1.63	1.66	1.85	1.83	1.88	1.91	1.90	1.65	1.61	2.01	2.18	2.55	2.96	3.00	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
0.82	0.95	1.22	1.33	1.60	2.16	1.90	2.20	2.28	2.20	1.93	1.69	1.75	1.96	2.05	2.10	2.66	2.60	
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
0.79	0.89		1.30	1.50	1.70	1.90	2.20	2.20	2.20	2.40	1.90	1.80	1.80	1.90	2.00	2.20		
Fr	Ra																	
0.70	0.90																	
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
		1.10	1.12	1.13	1.14	1.13	1.17	1.20	1.20	1.10	1.22	1.23	1.24	1.25	1.10	1.27		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		
		1.10	1.30	1.50	1.70	1.30	1.28	1.13	1.28	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30		

Figure I. 2 : Tableau périodique des éléments. Un grand nombre d'alliages Heusler peut être formé par la combinaison des différents éléments selon le schéma de couleurs

I.4 Ru_2VAL : Structure cristalline, résultats antérieurs obtenus par calculs et expérimentalement :

Ru_2VAL est un alliage ternaire de la famille des full-Heusler composé de trois métaux Ruthénium (Ru), Vanadium (V) et Aluminium (Al), les atomes Ru et V sont des métaux de transition et Al est un métal pauvre. Son groupe d'espace est (225, $FM\bar{3}M$). Son réseau de Bravais est cubique face centrée. Les positions des atomes de Ru_2VAL dans la maille conventionnelle sont Ru $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, Ru $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$, V (0, 0,0) et Al $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ [15, 16].

La technique DRX donne le paramètre de maille conventionnelle expérimental $a=5.980\text{Å}$ à température ambiante. Sa résistivité est égale à $\rho = 4533 \mu\Omega\text{cm}$ à 300 K [15].

Des résultats des calculs théoriques par l'approximation GGA sont donnés dans le tableau I.2. La configuration électronique du Ruthénium [Kr] $5s^1 4d$, Vanadium [Ar] $4s^2 3d^3$ et l'Aluminium [Ne] $3s^2 3p^1$.

Tableau I. 2 : calcul théorique des paramètre Ru_2VAL par l'approximation GGA [16].

Constante de réseau	$a_0(\text{Å})$	6.014
Module d'encombrement	B(GPa)	239.63
Dérivé de pression du module d'encombrement	B'	4.65
Constantes élastique	$C_{11}(\text{GPa})$	416.01
Constantes élastique	$C_{12}(\text{GPa})$	151.44
Constantes élastique	$C_{44}(\text{GPa})$	133.24
Module de cisaillement	G(GPa)	132.86
Rapport B / G	B / G	1.80
Coefficient de Poisson	ν	0.27
Module d'Young	E(GPa)	336.40
Facteur d'anisotropie zener	A	1.01
Densité	$\rho(\text{g/cm}^3)$	8.55
Vitesses d'ondes élastiques longitudinales	$V_l(\text{m/s})$	6980.92
Vitesses d'ondes transversales élastiques	$V_t(\text{m/s})$	3941.44
Vitesse acoustique moyenne	$V_m(\text{m/s})$	4384.07
Température de Debye	$\theta_D(\text{K})$	546.75

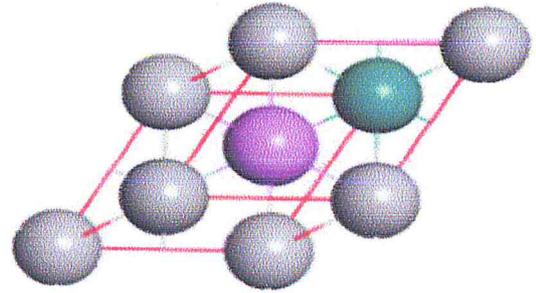
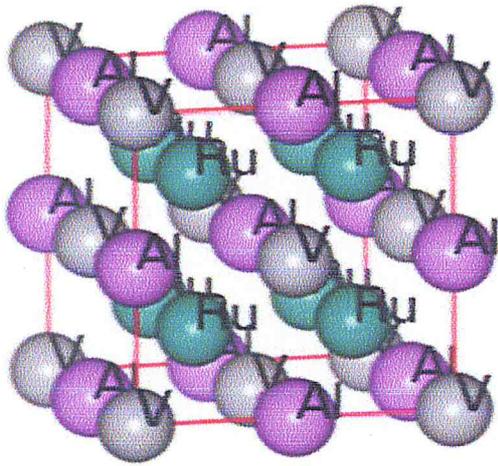


Figure I. 3 : Maille conventionnelle de Ru_2VAl

Figure I. 4 : Maille primitive de Ru_2VAl

Chapitre II : Théorie de Fonctionnelle de la Densité

II.1 Equation de Schrödinger :

Tout corps cristallin peut être considéré comme un système unique composé de particules légères (électrons) et lourds (noyaux). L'état stationnaire des particules est décrit par l'équation de Schrödinger [1].

$$\hat{H} \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E \psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (\text{II.1})$$

Le système est décrit par une fonction d'onde multi particules ($\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\})$), où l'ensemble $\{\mathbf{r}_i\}$ contient les variables décrivant la position des électrons, $\{\mathbf{R}_I\}$ celles décrivant la position des noyaux. La fonction d'onde du système comporte un très grand nombre de degrés de liberté. Son état fondamental peut être obtenu à partir de l'équation de Schrödinger indépendante du temps (état stationnaire) [2].

$$H \psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = E \psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \quad (\text{II.2})$$

Où E est l'énergie de l'état fondamental décrit par la fonction d'onde propre ψ .

Généralement, l'opérateur hamiltonien s'écrit :

$$H_{\text{tot}} = T_N(\mathbf{R}) + T_e(\mathbf{r}) + V_{Ne}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + V_{NN}(\mathbf{R}) + V_{ee}(\mathbf{r}) \quad (\text{II.3})$$

Où T_e et T_N sont les opérateurs d'énergie cinétique des électrons et des noyaux respectivement, V_{ee} et V_{NN} sont les opérateurs d'énergie de répulsion entre électrons et entre noyaux respectivement, V_{Ne} est l'opérateur d'énergie d'attraction entre noyaux et électrons. Ces opérateurs peuvent s'écrire (en unités électrostatiques telles que $4\pi\epsilon_0 = 1$) :

$$T_e(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 \quad \text{Et} \quad T_N(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_I^A \nabla_I^2 \quad (\text{II.4})$$

$$V_{ee}(\mathbf{r}) = \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad \text{Et} \quad V_{NN} = \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \quad (\text{II.5})$$

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

Où $\hbar = h/2\pi$, h la constante de Planck, m la masse d'un électron, M la masse du noyau et Z sa charge [3].

II.2 Approximation de Born-Oppenheimer :

L'idée de l'approximation de Born-Oppenheimer [4] est de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux. En effet le rapport entre la masse de l'électron et la masse de n'importe quel noyau atomique est très faible. Alors les électrons se déplacent donc beaucoup plus rapidement que les noyaux des atomes.

Le problème passe donc d'un système de $(N_e + N_N)$ particules en interaction à un système de N_e électrons en interaction dans un potentiel extérieur généré par les noyaux. Les positions des noyaux atomiques ne sont plus que des paramètres dans la résolution du problème. Le terme

d'interaction entre les noyaux n'intervient que dans le calcul de l'énergie totale du système, mais pas dans le calcul des fonctions d'ondes électroniques. L'hamiltonien réduit à ses seules composantes électroniques s'écrit alors [4].

$$H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e} \quad (\text{II.7})$$

On peut donc écrire l'équation de Schrödinger relative aux seuls électrons

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (\text{II.8})$$

Avec ψ_e et E_e l'état propre et l'énergie propre du système de N_e électrons.

Et l'énergie totale du système est alors donnée par :

$$E_{tot} = E_e + E_n \quad (\text{II.9})$$

Bien que le problème soit grandement simplifié, la résolution exacte de l'équation électronique (II.8) reste toujours impossible. Néanmoins il est possible d'accéder à l'état fondamental du système sachant que l'énergie associée répond à un principe variationnel. En effet l'état fondamental du système de N_e électrons est par définition l'état qui minimise l'énergie E_e . C'est dans la recherche de minimum d'énergies qui consiste de trouver une fonction inconnue rendant extrémale la valeur d'une fonctionnelle c'est à dire une fonction de fonction que les techniques *ab initio* vont intervenir.

II.3 Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) :

Les techniques de calcul *ab initio* diffèrent dans les méthodes de détermination de ce minimum d'énergie. Les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) expriment l'énergie comme une fonctionnelle de l'observable densité électronique $\rho(\mathbf{r})$.

La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ est la probabilité de trouver un électron dans un volume unitaire centré au point \mathbf{r} . $\rho(\mathbf{r})$ est tel que :

$$\rho(\mathbf{r}) \geq 0 \quad \rho(\mathbf{r} \rightarrow \infty) = 0 \int_{R^3} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_e \quad (\text{II.10})$$

Les techniques de calcul DFT se basent sur cette dernière propriété démontrée par Pierre Hohenberg et Walter Kohn (prix Nobel de chimie en 1998 [4]).

II.3.1 Théorèmes de Hohenberg et Kohn :

Les théorèmes de *Hohenberg-Kohn* [5] sont relatifs à tout système d'électrons (fermions) dans un champ externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ comme celui induit par les noyaux. Ces théorèmes sont les suivants:

Théorème 1 : Pour un système d'électrons en interaction, le potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$ est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$. Toutes les propriétés du système sont déterminées par la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

Théorème 2 : L'énergie totale du système peut alors s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique, $E = E[\rho]$, et le minimum de l'énergie totale du système correspond à la densité exacte de l'état fondamental $\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(\mathbf{r})$ (principe variationnel). Les autres propriétés de l'état fondamental sont aussi fonction de cette densité électronique de l'état fondamental.

Une extension de ces propriétés à un système polarisé est faisable, à la condition que E devienne une fonctionnelle des deux états de spin :

$$E[\rho] = E[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow]$$

Sous cette forme, l'applicabilité et l'utilité de la DFT dépend de la forme de la fonctionnelle de densité $E[\rho]$, dont les deux théorèmes précédents ne donnent aucune indication. Il est alors nécessaire de trouver des approximations suffisamment « exactes » permettant de traiter $E[\rho]$.

II.3.2 Approche de Kohn-Sham :

Cette approche consiste à remplacer le système réel, où les électrons interagissent entre eux avec la force de Coulomb, par un système équivalent, de même énergie et de même densité électronique pour l'état fondamental, sans interaction soumis un potentiel extérieur effectif V_{eff}

Dans ces conditions on n'a plus que des fonctions d'onde à un corps $\psi_i(\mathbf{r})$, appelées orbitales de Kohn-Sham. Ainsi l'équation de Schrödinger devient l'équation de Kohn-Sham pour une orbitale.

Première équation de kohn-sham :

$$V_{eff}[\rho(\mathbf{r})] = V_{e-n}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{III.11})$$

Seconde équation de Kohn-sham :

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + v_{eff}(\mathbf{r}) \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{II.12})$$

Troisième équation de Kohn-Sham :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{III.13})$$

II.3.3 Energie d'échange-corrélation dans la méthode de Kohn-Sham :

Le seul terme inconnu dans l'approche de Kohn et Sham (KS) est le terme d'échange-corrélation. La complexité formelle de ce dernier rend la résolution des équations de K-S difficile. Néanmoins pour cette fonctionnelle, des approximations de la densité sont possibles.

L'énergie d'échange-corrélation E_{xc} peut se mettre sous la forme :

$$E_{xc}[n] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}([n], \mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (\text{II.14})$$

$\varepsilon_{xc}([n], \mathbf{r})$: est l'énergie d'échange-corrélation par électron au point \mathbf{r} , elle dépend de $n(\mathbf{r})$ dans le voisinage de \mathbf{r} . Ces approximations ont suscité l'intérêt de plusieurs scientifiques et enregistré d'énormes progrès.

II.3.4 Approximations de l'échange-corrélation dans la densité locale (LDA) :

La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange-corrélation. L'approximation locale dite « LDA » stipule qu'en première approximation, la densité peut être considérée comme étant localement constante. On peut dès lors définir l'énergie d'échange-corrélation de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (\text{II.15})$$

Il existe également une version de la LDA qui permet de prendre en compte le spin électronique : c'est l'approximation de la densité de spin locale LSDA. L'énergie d'échange et de corrélation E_{XC} devient une fonctionnelle des deux densités de spin haut et bas :

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (\text{II.16})$$

Où ε_{xc} est la densité d'énergie d'échange-corrélation. Seule la densité est prise en compte dans la fonctionnelle. Cette approximation découle directement du modèle du gaz homogène d'électrons. Par ailleurs, si l'on partitionne l'énergie d'échange-corrélation en deux (énergie d'échange ε_c et énergie de corrélation ε_x) telle que :

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_c + \varepsilon_x \quad (\text{II.17})$$

on peut utiliser l'énergie d'échange proposée par Dirac [6] comme approximation de ε_x :

$$K_D[\rho(\mathbf{r})] = C_x \int \rho(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}} d\mathbf{r} \quad (\text{II.18})$$

Avec $C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$

Pour l'énergie de corrélation, plusieurs paramétrisations ont été proposées depuis le début des années 1970. Les plus élaborées sont celles de J. P. Perdew et A. Zunger [7], de J. P. Perdew et Y. Wang [8] et de S. H. Vosko et collaborateurs [9]. Dans cette dernière, qui est la plus couramment utilisée aujourd'hui, l'énergie de corrélation est obtenue par interpolation analytique sur une base de données d'énergie de corrélation du gaz uniforme d'électrons issues de calculs de type Monte Carlo quantique effectués par D. M. Ceperley et B. J. Alder [10]. Dans la pratique, l'approximation a tendance à raccourcir les longueurs de liaison dans les molécules et aussi, à surestimer les énergies de liaison. De plus, il est très fréquent que les barrières d'activation des réactions chimiques soient largement sous-estimées. Les fréquences de vibration sont par contre généralement en bon accord avec l'expérience (l'écart étant souvent

inférieur à 5 %). Depuis 1985, d'énormes efforts ont contribué à l'amélioration des fonctionnelles d'échange-corrélation. Ces travaux ont débouché sur une deuxième génération de fonctionnelles prenant en compte l'inhomogénéité de la densité électronique : ces fonctionnelles prennent en compte à la fois, la densité électronique et son gradient.

II.3.5 Approximations de l'échange-corrélation dans le gradient généralisé (GGA) :

Le succès de l'approximation de la densité locale a engendré le développement de différentes approximations du gradient généralisé (GGA), en apportant une nette amélioration de celle-ci et ainsi une meilleure adaptation aux systèmes étudiés. Cette approximation revient à considérer le terme d'échange-corrélation non plus comme une fonction uniquement de la densité n , mais de manière plus générale comme une fonction de la densité ρ et de sa variation locale $|\nabla\rho|$. Une première approche (GGA4) (Gradient Expansion Approximation) a été introduite par Kohn et Sham et ensuite utilisée par d'autres auteurs notamment dans les travaux de Herman et al. [11]. Cependant, cette approximation n'a pu apporter les améliorations escomptées à la LDA, aboutissant à de faux résultats. La notion d'approximation du gradient généralisé (GGA) réside dans le choix des fonctions, permettant une meilleure adaptation aux larges variations de telle sorte à préserver les propriétés désirées. L'énergie s'écrit dans sa forme générale :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[\rho, |\nabla\rho|, \dots] d^3\mathbf{r} = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x^{hom}(\rho) F_{xc}[\rho, |\nabla\rho|, \dots] d^3\mathbf{r} \quad (II.19)$$

Où ε_x^{hom} : est l'énergie d'échange d'un système non polarisé de densité n . Il existe de très nombreuses formes de, les plus fréquemment utilisées sont celles introduites par Becke (B88)

Chapitre III : Approche des ondes planes et pseudopotentiels

III.1 Méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham :

III.1.1 Équations de Kohn-Sham à résoudre :

Dans le formalisme de la DFT de Kohn-Sham, nous sommes en face d'un problème mathématique de résoudre l'équation aux valeurs propres

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})] \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (\text{III.1})$$

Où la densité $\rho(\mathbf{r})$ est définie en fonction des orbitales de Kohn-Sham, $\varphi_i(\mathbf{r})$, par

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N f_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{III.2})$$

N est le nombre d'électrons, et f_i sont les nombres d'occupations correspondant aux états propres à un électron [1]. Le potentiel externe représentant l'interaction électrons-noyau

$$V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = -\sum_{I=1}^P Z_I / |\mathbf{r} - \mathbf{R}_I| \quad (\text{III.3})$$

Le potentiel d'échange-corrélation V_{XC} et Le potentiel de Hartree V_H est défini par

$$V_{\text{XC}}[\rho(\mathbf{r})] = \delta E_{\text{XC}}[\rho] / \delta \rho(\mathbf{r}) \quad (\text{III.4})$$

$$V_H[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \quad (\text{III.5})$$

La résolution des équations de Kohn-Sham (III.1) nécessite deux choix importants :

- 1) La manière de traiter l'interaction électron-noyau ;
- 2) Trouver un moyen mathématique pour représenter les orbitales mono-particules.

III.1.2 Les principales implémentations de la DFT :

Les principaux choix existants dans le cadre de la DFT pour les différents termes de (III.1) ; l'énergie cinétique, le potentiel externe, le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange-corrélation, et ainsi que la base de projection des $\varphi_i(\mathbf{r})$, pour tous types de calcul (sur molécules, solides ou surfaces) sont schématisés sur la figure III.1. Les choix d'implémentation se font afin de minimiser le coût des calculs en temps machine et humain, tout en maintenant un niveau de précision élevé sur les résultats obtenus. Dans la sélection des caractéristiques d'implémentation, on doit retenir les principes généraux suivants :

- Dans le cas des éléments légers, l'énergie cinétique peut être traitée de façon non relativiste, tandis qu'une formulation relativiste améliore significativement les calculs sur les systèmes comportant des éléments lourds, tels que les terres rares.
- Le choix du traitement de l'échange-corrélation est relativement indépendant des Conditions aux limites, de la forme du potentiel, et de la base choisie pour les $\varphi_i(\mathbf{r})$.
- Les bases de type orbitale localisée ou orbitales atomiques (i.e.: numérique, de type Slater et de type Gaussienne) peuvent être utilisées pour les systèmes périodiques et les systèmes

apériodiques (molécules). Les bases d'ondes planes sont adaptées pour le traitement des systèmes périodiques (cristaux).

- Le traitement du potentiel est très étroitement lié au choix de la base. Par exemple, une base d'ondes planes pure n'a de signification qu'avec l'utilisation d'un pseudopotentiel, ainsi qu'une base d'ondes planes augmentées (APW) est typiquement utilisée dans un traitement tous électrons (AE), en appliquant les conditions aux limites périodiques.

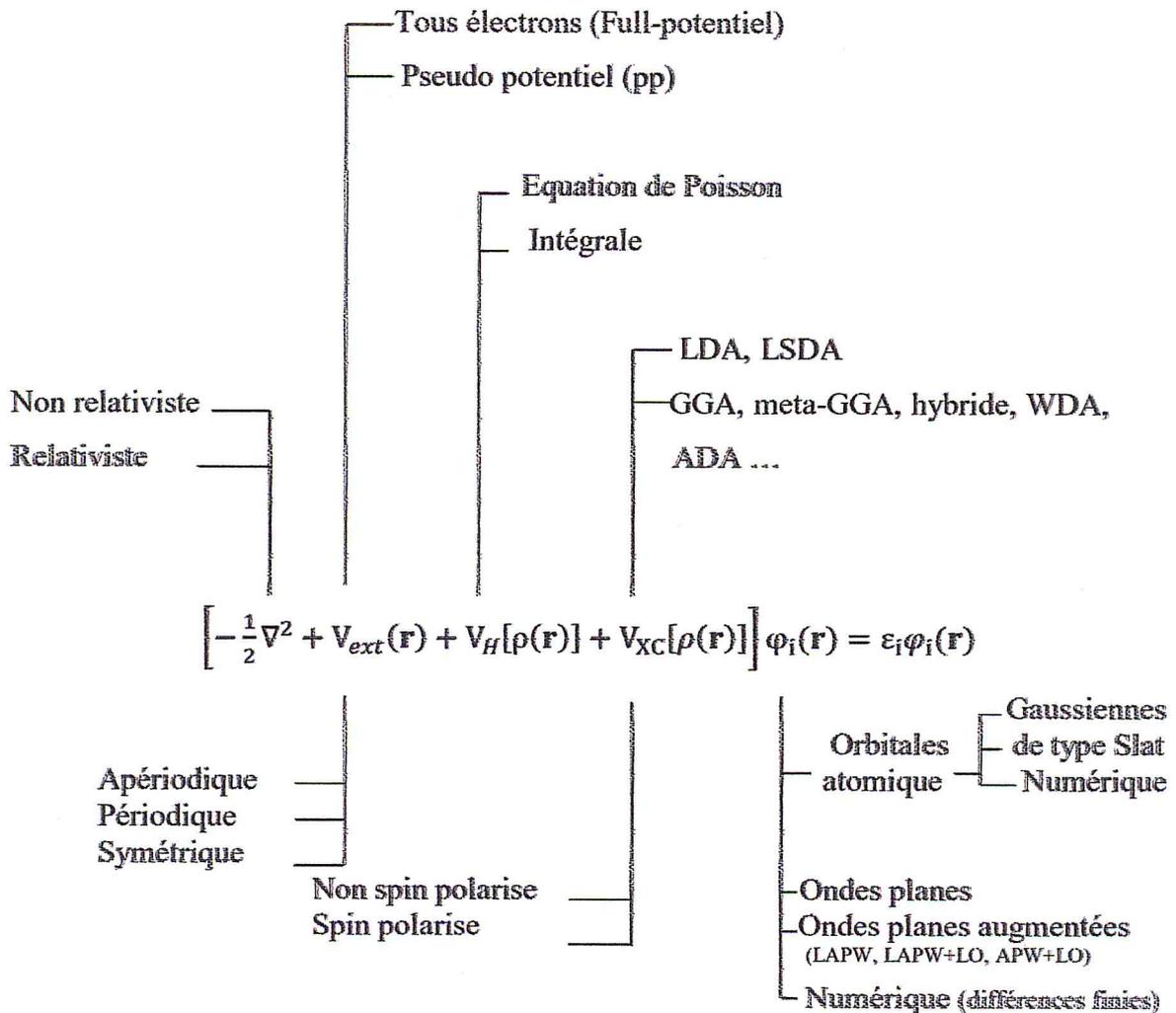


Figure III. 1 : Représentation schématique des principaux choix disponibles dans le cadre de la DFT.

III.1.3 La base des fonctions d'ondes :

L'idée commune à l'ensemble des techniques basées sur la DFT, proposées pour les solides, y compris la méthode pseudopotentiel à ondes planes, est de n'est pas résoudre de façon directe l'équation (III.1), mais d'écrire préalablement les orbitales $\varphi_i(\mathbf{r})$ dans une base finie de fonctions $\varphi_\alpha(\mathbf{r})$. Les orbitales de Kohn-Sham peuvent être écrites sous forme d'une combinaison linéaire de ces orbitales de base :

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha=1}^M c_{i\alpha} \phi_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (\text{III.6})$$

où $\phi_{\alpha}(\mathbf{r})$ sont les fonctions de base, et les $c_{i\alpha}$ sont les coefficients d'expansion de la fonction d'onde i . M représente le nombre de fonctions de base. Etant donné un choix de base, les coefficients $c_{i\alpha}$ sont les seules variables dans le problème, et comme l'énergie totale dans la DFT est variationnelle, la résolution des équations self-consistantes de Kohn-Sham permet de déterminer les $c_{i\alpha}$ pour les orbitales occupées qui la minimise. Afin d'éliminer la fonctionnelle inconnue $T_S[\rho]$, l'énergie totale peut être écrite, en utilisant les valeurs propres à une particule, comme suivant [2]

$$E[\rho] = E_{\text{ii}}[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho] + \sum_i^{\text{occ}} \varepsilon_i - \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{2} V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{XC}}(\mathbf{r}) \right] \quad (\text{III.7})$$

3.1.3. Le champ self-consistent dans la DFT :

La procédure habituelle de résolution autocohérente des équations de Kohn-Sham est décrite sur la figure III.2. Le point de départ d'un calcul SCF est une structure, ou généralement des positions atomiques d'une cellule donnée. Pour chaque type d'atome du système étudié, on calcule la densité de charge par un calcul atomique qui n'est rien d'autre que la résolution auto cohérente de l'équation de Schrödinger ou de Dirac pour l'atome isolé.

Compte tenu des positions atomiques dans le système, on superpose les densités de charge atomiques, ce qui conduit à une densité du cristal ρ_{in} , qui devienne le point de départ du cycle d'autocohérence. Par exemple, pour les systèmes moléculaires ou les solides

$$\rho_{\text{in}} = \sum_{\text{at}} \rho^{\text{at}} = \sum_n \rho_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n), \text{ avec } \mathbf{R}_n \text{ et } \rho_n, \text{ la position et la densité atomique du noyau } n.$$

Ensuite, à partir de ρ_n on calcule le potentiel de Kohn-Sham, leurs différentes composantes se calculent séparément. Le potentiel externe est typiquement la somme des potentiels nucléaires centrés aux positions atomiques $V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \sum_n V_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$. Le potentiel de Hartree peut être calculé soit par intégration directe de la densité (équation III.5), ou par résolution de l'équation de Poisson $\nabla^2 V_{\text{H}} = -4\pi\rho$. Cette dernière est communément utilisée pour les solides, tandis que le calcul direct de l'intégrale (II.5) est souvent employé si les fonctions de base utilisées sont de type gaussien [1]. Le potentiel d'échange-corrélation est défini par la dérivée par rapport à la densité de l'énergie d'échange-corrélation, donnée par une des approximations vues dans le chapitre précédent.

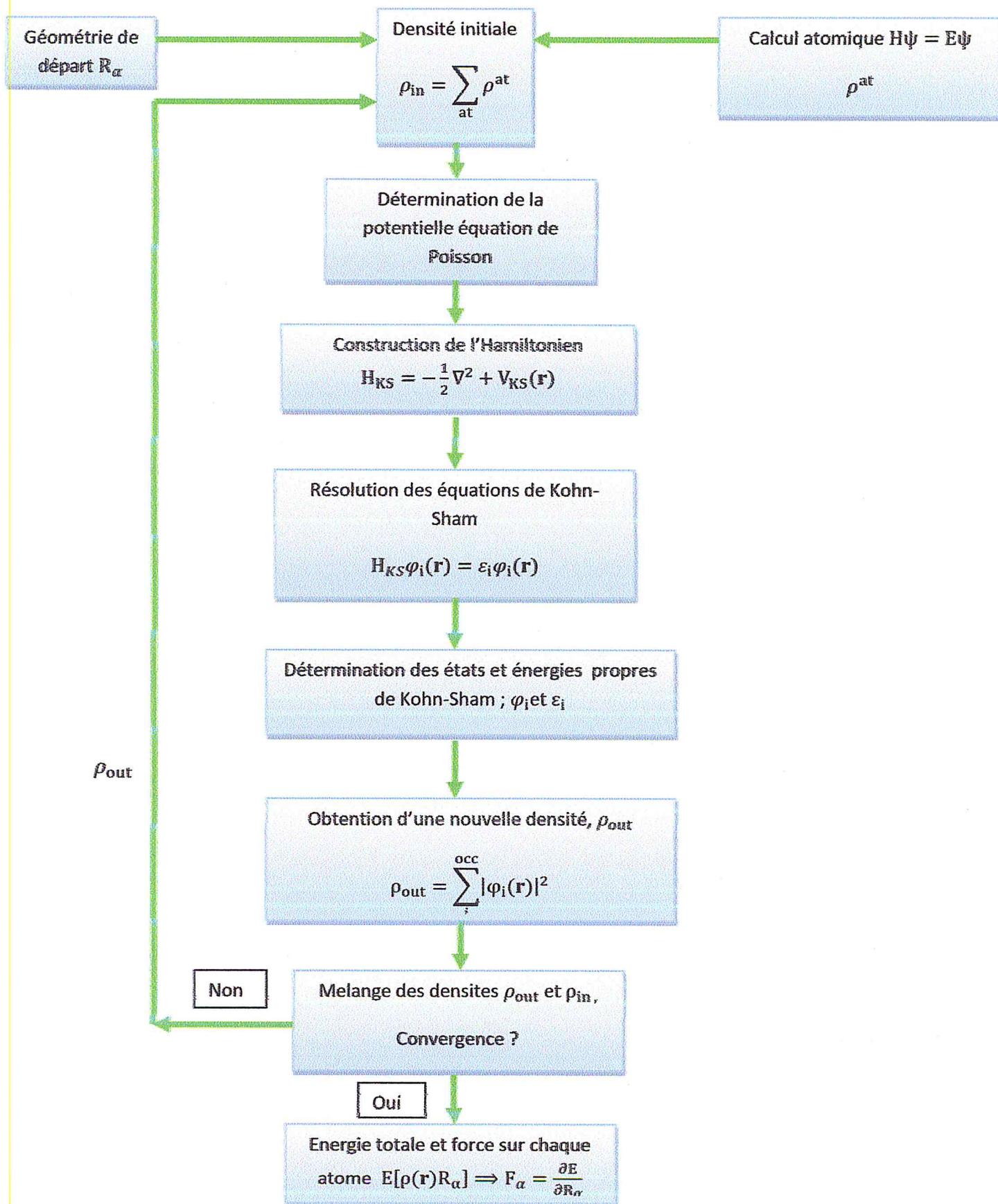


Figure III. 2 : Cycle autocohérent de résolution des équations de Kohn-Sham

III.2 Les méthodes employées dans le présent travail :

III.2.1 L'approche d'ondes planes :

Pour pouvoir résoudre numériquement les équations de Kohn-Sham, il est nécessaire de déterminer les fonctions d'onde mono-électroniques par un développement sur un système de fonction de base. On écrit les fonctions propres de Kohn et Sham sous la forme des fonctions de Bloch [3]. Donc les fonctions d'onde peuvent être exprimées par un produit d'une onde plane $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$ et d'une fonction périodique. Ces fonctions d'onde satisfont aux conditions aux limites périodiques :

$$\varphi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (\text{III.8})$$

La résolution de l'équation (II.15) revient à développer les orbitales de Kohn et Sham $\varphi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ dans une base de fonctions d'ondes.

$$\varphi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{G})\Phi_{\mathbf{G},\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (\text{III.9})$$

Les fonctions d'ondes $\Phi_{\mathbf{G},\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ sont développées dans un espace à dimensions infinies, ceci signifie que \mathbf{G} devrait être en principe infini.

Du point de vue de leurs simplicités, les ondes planes s'avèrent être un choix judicieux, elles sont spécialement appropriées pour les systèmes périodiques et leurs transformées de Fourier fournissant une dérivation simple du théorème de Bloch.

Les fonctions propres s'écrivent :

$$\varphi_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \times \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \frac{1}{\sqrt{N_{\text{cell}}}} u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (\text{III.10})$$

Où $\Omega = N_{\text{cell}}\Omega_{\text{cell}}$, avec N_{cell} nombre de cellule unité, Ω volume du cristal, \mathbf{G} est le vecteur du réseau réciproque et j est l'indice de bandes. La composante périodique $u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ peut s'écrire comme la somme des composantes de Fourier :

$$u_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega_{\text{cell}}}} \sum_{\mathbf{G}} C_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) \exp(i\mathbf{G}\mathbf{r}) \quad (\text{III.11})$$

Les coefficients $C_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ et les énergies de bandes $\varepsilon_{j\mathbf{k}}$ résultent de la résolution numérique de l'équation :

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + V_{eff}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right] C_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{G}) = \varepsilon_{j,\mathbf{k}} C_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{G}') \quad (\text{III.12})$$

Où \mathbf{k} est le vecteur de la zone de Brillouin, \mathbf{G} et \mathbf{G}' sont des vecteurs du réseau réciproque et $V_{eff}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$ est la transformée de Fourier du potentiel de Kohn et Sham. Suite au théorème de Bloch, la fonction d'onde en chaque point \mathbf{k} peut être représentée en utilisant une base discrète d'ondes planes. Pour représenter la fonction d'onde on a besoin d'un très grand nombre d'ondes planes. Cependant, les coefficients de Fourier $C_{j,\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ diminuent avec l'augmentation de $|\mathbf{k} + \mathbf{G}|$. En conséquence, la base d'ondes planes peut être limitée aux ondes planes qui ont une énergie cinétique inférieure à une valeur critique (énergie de coupure) E_{cut} .

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (\text{III.13})$$

La limitation de la base d'ondes planes conduit à des erreurs dans le calcul de l'énergie totale. L'ordre de grandeur de cette erreur peut être réduit en augmentant la valeur de l'énergie de coupure. La valeur de l'énergie de coupure doit être augmentée jusqu'à ce que l'énergie totale converge, ce qui signifie que le choix de E_{cut} détermine le degré d'exactitude du calcul. Le nombre d'ondes planes pris en compte dans le calcul est donc :

$$N_{PW} \simeq N_K \times \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad (\text{III.14})$$

Où N_K est le nombre de vecteurs \mathbf{k} à l'aide desquels la zone de Brillouin est échantillonnée, et Ω est le volume de la cellule de simulation. Un développement des fonctions d'ondes sur une base d'ondes planes possède de nombreux avantages.

III.2.1.1 Echantillonnage de la zone de Brillouin :

En théorie, l'équation (III. 14) doit être résolue pour chaque vecteur d'onde \mathbf{k} de la zone de Brillouin et les valeurs propres obtenues seront indexées par j . La description du système se fera en termes de bande d'énergie $\varepsilon_j(\mathbf{k})$. A chaque état atomique correspond une bande d'énergie dans le solide, que l'on peut décrire par \mathbf{k} . Ainsi ρ s'écrit

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \int_{BZ} \sum_i f_{i\mathbf{k}} |\rho_i(\mathbf{k})|^2 \quad (\text{III.15})$$

En pratique, on remplace les intégrales par une sommation et on échantillonne la zone de Brillouin avec un nombre de points \mathbf{k} choisi qui tient compte des symétries du cristal. Les bandes d'énergies calculées de manière autocohérente deviennent plus précises si l'équation (III. ?) est échantillonnée par un grand nombre de points \mathbf{k} . Dans le cas contraire, on dit que l'échantillonnage est pauvre. Dans le cas d'un isolant ou d'un semi-conducteur, on obtient de

bonnes valeurs de l'énergie totale avec un petit nombre de points k mais le cas d'un métal nécessite un grand nombre de points k pour décrire avec précision la surface de Fermi. Il faudra donc trouver un compromis entre le temps de calcul et un nombre de points k qui donne une valeur convergée de l'énergie totale [4].

III.2.2 L'approche des pseudopotentiels (PP) :

La famille des méthodes fonctionnelles de densité de Kohn-Sham se différencie par deux approches : dans la première on traite les électrons de cœur et de valence, appelée approche de tous-électron (AE : all-electron), alors que la deuxième, appelée l'approximation de pseudopotentielle élimine l'effet des électrons du cœur. Toutes les deux approches sont intimement liées. Les calculs d'AE (All-Electron) sont généralement, en informatique, chers et excepté les systèmes avec un petit nombre atomique, puisqu'un grand nombre de fonctions de base sont exigées pour capturer le comportement oscillant de l'onde électronique fonctionnant près des noyaux. Lorsque le nombre d'électrons à traiter augmente, la résolution de l'équation de Schrödinger devient difficile à résoudre et les temps de calculs augmentent très vite. Par ailleurs, les propriétés physico-chimiques les plus étudiées dans les systèmes moléculaires ne font intervenir que les électrons de valence. Il est donc raisonnable de ne pas traiter explicitement les électrons du cœur et de remplacer leurs effets sur les électrons de valence par un potentiel fictif, appelé couramment pseudo-potentiel [5]. L'approximation du pseudo-potentiel présente un grand intérêt dans le calcul théorique de la structure électronique de la matière, car elle permet de ne traiter explicitement que les électrons de valence; permettant ainsi un gain important dans les ressources informatiques nécessaires aux calculs [6]. Cette approche est basée sur le fait qu'une grande majorité des propriétés physiques et chimiques des matériaux ne dépendent que du comportement des électrons de valence. En effet, dans un atome, seuls les électrons de périphériques (en petit nombre) contribuent à la formation des liaisons chimiques, alors que les électrons du cœur (en grand nombre) sont eux fortement liés au noyau atomique et donc peu sensibles à l'environnement proche de l'atome [7]. Cette approximation, dite 'frozen core approximation', provient du fait que les électrons proches du noyau restent relativement inertes lorsque l'on change l'environnement chimique de l'atome: Ils ne changent pas d'état [8]. L'avantage de cette approximation est que le nombre d'électron apparaissant d'une manière explicite dans les calculs soit réduit, donc le nombre d'équation à résoudre s'en trouve fortement réduit c'est-à-dire seuls les électrons de valence sont pris en compte. Il est donc plus judicieux de remplacer le véritable potentiel ionique du cœur par un potentiel ionique effectif auquel est associé une fonction d'onde adoucie (c'est-à-dire sans nœuds). En pratique, on cherche un

opérateur qui reproduit les résultats (forme et énergie des orbitales) d'un calcul précis dans lequel tous les électrons sont traités explicitement. L'hamiltonien total d'un système moléculaire est remplacé par un hamiltonien de valence :

$$\tilde{H} = \sum_i^{\text{valence}} \left(-\frac{1}{2} \Delta_i + \sum_a \left(-\frac{Z_a}{r_{ai}} + W_{PS}^a(i) \right) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{\text{valence}} \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{III.16})$$

Où, Z_a est la charge effective de l'atome a , W_{PS}^a est l'opérateur pseudo-potentiel qui prend en compte les effets des électrons de cœur de l'atome sur les électrons de valence. La théorie du pseudo-potentiel permet de remplacer le potentiel fort entre ion-électron par un potentiel beaucoup plus faible c'est le pseudo-potentiel qui décrit l'état d'un électron de valence se déplaçant dans le solide, y compris des effets relativistes. Ainsi, le solide original est maintenant remplacé par de pseudo-électrons de valence et de pseudo-noyaux [9]. Ces pseudo-électrons ayant exactement le même potentiel, en dehors de la région de cœur, que les électrons originaux mais offrent des possibilités intéressantes beaucoup plus faibles à l'intérieur de la région de cœur. Le fait que le potentiel est plus faible, par conséquent, il rend les solutions de l'équation de Schrödinger beaucoup plus simples, en permettant l'expansion des fonctions d'onde dans un ensemble relativement petit d'ondes planes [10]. Pour cette raison, le potentiel effectif dans les équations de Kohn-Sham doit être remplacé, par un pseudo-potentiel. Celui-ci inclut : l'interaction du noyau avec les électrons de cœur; le potentiel de Hartree provenant des électrons de cœur et le potentiel d'échange-corrélation due à l'interaction entre les électrons de cœur et de valence. On cherche à étudier le système {noyau + électrons} et donc à calculer :

$$E_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{\Omega} \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{III.17})$$

Où, $V_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})]$ est le potentiel coulombien créé par les noyaux nus, et Ω représente le volume de la cellule. On a vu que l'on peut faire la distinction entre deux types d'électrons : les électrons de cœur et les électrons de valence. Les orbitales de cœur sont les plus basses en énergie, localisées près du noyau, très peu sensibles à l'environnement et ne participent pas aux liaisons chimiques. Cette considération permet de les regrouper avec les noyaux, pour constituer des ions rigides : c'est l'approximation de cœur gelé [8]. En outre, elles sont difficiles à représenter sur une base d'ondes planes car elles possèdent généralement de fortes oscillations autour des noyaux. En revanche, les orbitales de valence sont peu localisées et s'étendent donc loin du noyau. Ce sont elles qui déterminent au premier ordre les propriétés physico-chimiques [6].

Le système que l'on traite à présent n'est plus le système {noyau nu + électrons} mais {[noyau nu + électrons de cœur] + électrons de valence} = {"ions" - électrons de valence}. On cherche

donc à remplacer un potentiel électrons-noyau par un potentiel plus faible, qui traduit l'écrantage du noyau par les électrons de cœur. Les fonctions d'onde des électrons de valence montrent des oscillations rapides dans la région de noyau afin que de satisfaire la contrainte d'orthogonalité. Il est impraticable de représenter de telles fonctions en utilisant les ondes planes, comme la taille de l'ensemble de base serait prohibitive. L'approximation pseudo-potentielle remplace l'interaction des électrons de cœurs et le potentiel fort de coulomb par un pseudo-potential plus faible qui agit sur un ensemble de pseudo-fonctions [5]. Ce potentiel peut être représenté avec seulement un nombre restreint de coefficients de Fourier. Les pseudo-fonctions idéalement devraient être régulières à l'intérieur des régions de cœur et ils exigent ainsi seulement une petite base réglée [11]. La méthode qui permet de générer un pseudo-potential n'est pas unique ce qui explique le développement de plusieurs classes de pseudo-potentiels notamment les pseudo-potentiels dits à norme conservée et ultra soft, ces derniers sont appelés parfois 'Pseudo-potentiels de Vanderbilt'.

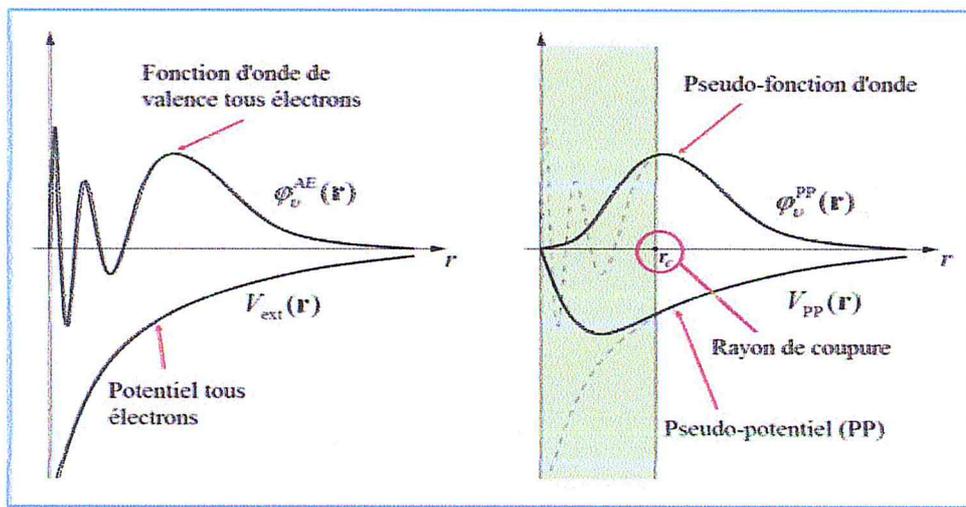


Figure III. 3 : Représentation schématique de la construction de la pseudofonction d'onde et le pseudopotential.

III.2.2.1 Génération d'un pseudopotential ab initio :

La procédure générale pour construire un pseudopotential commence par résoudre l'équation radiale de Schrödinger tous électrons pour une configuration atomique choisie avec une distribution donnée des électrons dans les niveaux énergétiques des atomes (une configuration de référence) :

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + u_{KS}^{AE}[\rho](r) \right] r R_{nl}^{AE}(r) = \epsilon_{nl}^{AE} r R_{nl}^{AE}(r) \quad (\text{III.18})$$

Où une symétrie sphérique est imposée pour le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange corrélation, et les effets relativistes ne sont pas considérés.

Le potentiel de Kohn-Sham.

$$V_{KS}^{AE}[\rho](\mathbf{r}) = -\frac{Z}{r}V_H[\rho](\mathbf{r}) + V_{XC}[\rho](\mathbf{r}) \quad (\text{III.19})$$

$\rho(\mathbf{r})$ est la somme des densités pour les états occupés, et Z est la charge du noyau nu.

Ensuite, la pseudofonction d'onde radiale $R_l^{PP}(\mathbf{r})$ est construite selon une des méthodes disponibles, par exemple celle de Hamann ou Troullier et Martins. Maintenant, une fois les pseudofonctions d'onde sont obtenues, le pseudopotentiel écranté par les électrons de valence se détermine par inversion de l'équation de Schrödinger radiale.

$$V_{scr,l}^{PP}(\mathbf{r}) = \epsilon_l^{PP} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{PP}(\mathbf{r})} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{PP}(\mathbf{r})] \quad (\text{III.20})$$

Finalement, le pseudopotentiel ionique est obtenu en enlevant au pseudopotentiel écranté l'écrantage des électrons de valence. Cela se fait en soustrayant du potentiel écranté $V_{scr,l}^{PP}(\mathbf{r})$, le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange-corrélation, calculés uniquement pour les électrons de valence (avec les pseudofonctions d'onde de valence)

$$V_l^{PP}(\mathbf{r}) = V_{scr,l}^{PP}(\mathbf{r}) - V_H^{PP}[\rho_u](\mathbf{r}) - V_{XC}^{PP}[\rho_u](\mathbf{r}) \quad (\text{III.21})$$

$$\text{Avec } \rho_u = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l |rR_l^{PP}(\mathbf{r})|^2 \quad (\text{III.22})$$

où l_{max} est le moment angulaire le plus élevé présenté dans l'atome isolé dans la configuration de référence. Notez que seulement une pseudofonction d'onde par composante de moment angulaire entre dans la pseudodensité de valence [2].

III.2.2.2 Les pseudopotentiels à normes conservées :

L'efficacité et la sophistication des pseudopotentiels ont considérablement évoluées depuis la construction de Phillips-Kleinman. Cette évolution a été stimulée par les objectifs suivants: (1) le pseudopotentiel devrait être aussi doux que possible, signifiant qu'il devrait permettre l'expansion des pseudofonctions d'onde de valence en utilisation peu d'ondes planes ; (2) il devrait être aussi transférable que possible (ce qui signifie qu'un pseudopotentiel généré pour une configuration atomique donnée doit reproduire avec précision les autres), aidant de ce fait à s'assurer que les résultats seront fiables dans des applications à l'état solide, où le potentiel cristallin est forcément différent d'un potentiel atomique ; et (3) la pseudodensité de charge (la densité de charge construite à partir des pseudofonctions d'onde) doit reproduire la densité de charge de valence aussi exactement que possible. Le concept de la conservation de la norme a permis la réconciliation du conflit de ces buts [2].

La famille des pseudopotentiels à norme conservée respecte les conditions (proposées par HSC):

- (i) Les valeurs propres des fonctions d'ondes pseudo (PP) et tous électrons (AE) doivent être égales pour une configuration électronique choisie de l'atome ;

$$\varepsilon_l^{PP} = \varepsilon_{nl}^{AE} \quad (\text{III.23})$$

- (ii) Les pseudofonctions d'ondes ne devraient pas avoir des surfaces nodales (les pseudofonctions d'onde ne doit pas avoir des nœuds).
- (iii) Les fonctions d'ondes pseudo et tous électrons sont égales au-delà de rayon de coupure choisi r_c

$$R_l^{PP}(\mathbf{r}) = R_{nl}^{PP}(\mathbf{r}), \text{ si } r \geq r_c \quad (\text{III.24})$$

- (iv) A l'intérieur de r_c ($r < r_c$), les normes des fonctions d'ondes pseudo et tous électrons sont égales ;

$$\int_0^{r_c} dr |r R_l^{PP}(\mathbf{r})|^2 = \int_0^{r_c} dr |r R_{nl}^{PP}(\mathbf{r})|^2, \text{ si } r < r_c \quad (\text{III.25})$$

- (v) les dérivées logarithmiques des fonctions d'ondes pseudo et tous électrons s'accordent pour $r \geq r_c$ (6)

III.2.2.3 Corrections non linéaires de cœur (NLCC) :

Dans le formalisme du pseudopotentiel, la densité de charge est séparée en deux composantes, une densité de charge de cœur implicitement contenue dans le pseudopotentiel et une densité de charge de valence. La contribution des électrons de cœur à l'énergie totale du système est alors supposée constante, i.e., que l'on ne travaille qu'avec la densité de valence.

Toutes les interactions entre les électrons de cœur et de valence sont contenues dans le pseudopotentiel. Dans le cas où les électrons de cœur et les électrons de valence sont bien séparés spatialement, ce formalisme où le cœur est fixé une fois pour toutes n'introduit pas d'erreurs importantes. [12]

Cette approche est généralement connue sous le nom correction non linéaire de cœur (NLCC), et peut être récapitulée dans les étapes suivantes :

- (i) L'expression précédente du potentiel écranté est remplacée par

$$V_l^{PP}(\mathbf{r}) = V_{scr,l}^{PP}(\mathbf{r}) - V_H[\rho_u](\mathbf{r}) - V_{XC}[\rho_u + \rho_c] \quad (\text{III.26})$$

- (ii) Dans les calculs actuels de structure électronique, réalisés avec ce pseudopotentiel, la contribution d'échange-corrélation est calculée pour la charge électronique totale $(\rho_u + \rho_c)$, au lieu de la charge usuelle de valence. La densité de charge de cœur gelé des atomes isolés est utilisée pour ρ_c

- (iii) Comme $\rho_c(\mathbf{r})$ n'est pas une fonction lisse, elle est remplacée par :

$$\rho_c = \frac{\sin(Br)}{r} \text{ pour } r \leq R_{cc} \quad (\text{III.27})$$

où A et B sont déterminés par la condition de continuité de l'état pour ρ_c et sa première dérivée à R_{cc} (le rayon de pseudisation de coeur), qu'est choisi de telle sorte que la densité de charge de valence est négligeable par rapport à celui de coeur pour $r \leq R_{cc}$.

III.2.2.4 La forme séparable d'un pseudopotentiel atomique :

Le problème principal avec la forme semi-locale du pseudopotentiel est que les calculs deviennent vite trop lourd du point de vue informatique avec l'utilisation des d'ondes planes². Afin de surmonter cette difficulté, et basons sur le fait que ce problème ne se pose plus pour des pseudopotentiel complètement nonlocal tel que la forme originale de Philips-Kleinman, Kleinman et Bylander) [13] ont développé une forme générale séparable pour la composante nonlocal du pseudopotentiel ($\Delta \hat{V}_l^{PP}$), transformant ainsi le pseudopotentiel semi-local V^{PP} en un pseudopotentiel entièrement nonlocal.

$$\hat{V}^{KB} = \hat{V}_{loc}^{PP} + \sum_l \Delta \hat{V}_l^{KB} = \hat{V}_{loc}^{PP} \sum_l \sum_{m=-1}^1 \frac{|\Delta \hat{u}_l^{PP} \Phi_{lm}^{PP}\rangle \langle \Phi_{lm}^{PP} \Delta \hat{u}_l^{PP}|}{\langle \Phi_{lm}^{PP} | \Delta \hat{u}_l^{PP} | \Phi_{lm}^{PP} \rangle} \quad (\text{III.28})$$

III.2.2.5 Pseudopotentiels ultradoux (US-PP) :

Les pseudopotentiels ultra-doux (ultra-soft) USPP sont utilisés pour l'étude des mé-taux de transition car ces atomes possèdent des orbitales localisées et nécessitent un nombre d'ondes planes important [14]. En 1990, Vanderbilt [15] a introduit une nouvelle approche dans laquelle les pseudofonctions d'ondes sont contraintes à être égales aux fonctions d'ondes tout électrons au-delà de r_c , comme dans le concept de conservation de la norme, mais sont les plus douces possibles à l'intérieur. Afin de permettre ce dernier point, la conservation de la norme est abandonnée. Les équations de Kohn-Sham doivent être modifiées en conséquence et prendre en compte les conditions d'orthogonalités générales, elles deviennent :

$$\underbrace{\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}^{PP} + \sum_{nm,l} D_{nm}^l |\beta_n^l\rangle \langle \beta_m^l| \right]}_{H_{KS}^{PP}} |\psi_i\rangle = \epsilon_i S |\psi_i\rangle \quad (\text{III.29})$$

La définition des coefficients D_{nm}^l permet de regrouper les contributions du potentiel non-local et des fonctions d'augmentation en un seul terme.

On remarque que, puisque ces coefficients sont définis à partir du potentiel effectif, ils dépendent des fonctions d'onde, et devront être mis à jour à chaque pas lors de la résolution auto-cohérente des équations de Kohn et Sham [16].

Chapitre IV : Description Du Code CASTEP et Méthode De Calculs

IV.1 Présentation du code CASTEP :

Le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) est un logiciel de calcul des propriétés physiques des matériaux à 0 K, basé sur la mécanique quantique. Ce code utilise la DFT pour la résolution de l'équation de Schrödinger. L'intégration a lieu sur la zone de Brillouin (ZB).

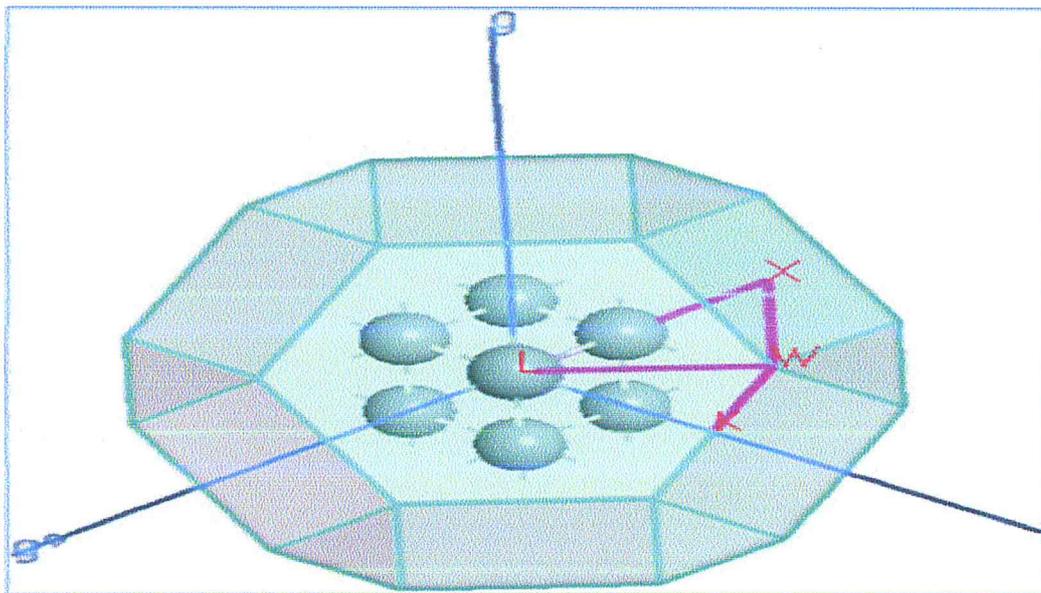


Figure IV. 1 : Zone de Brillouin d'un réseau de Bravais cubique faces centrées

IV.2 Technique SCF de minimisation électronique dans CASTEP :

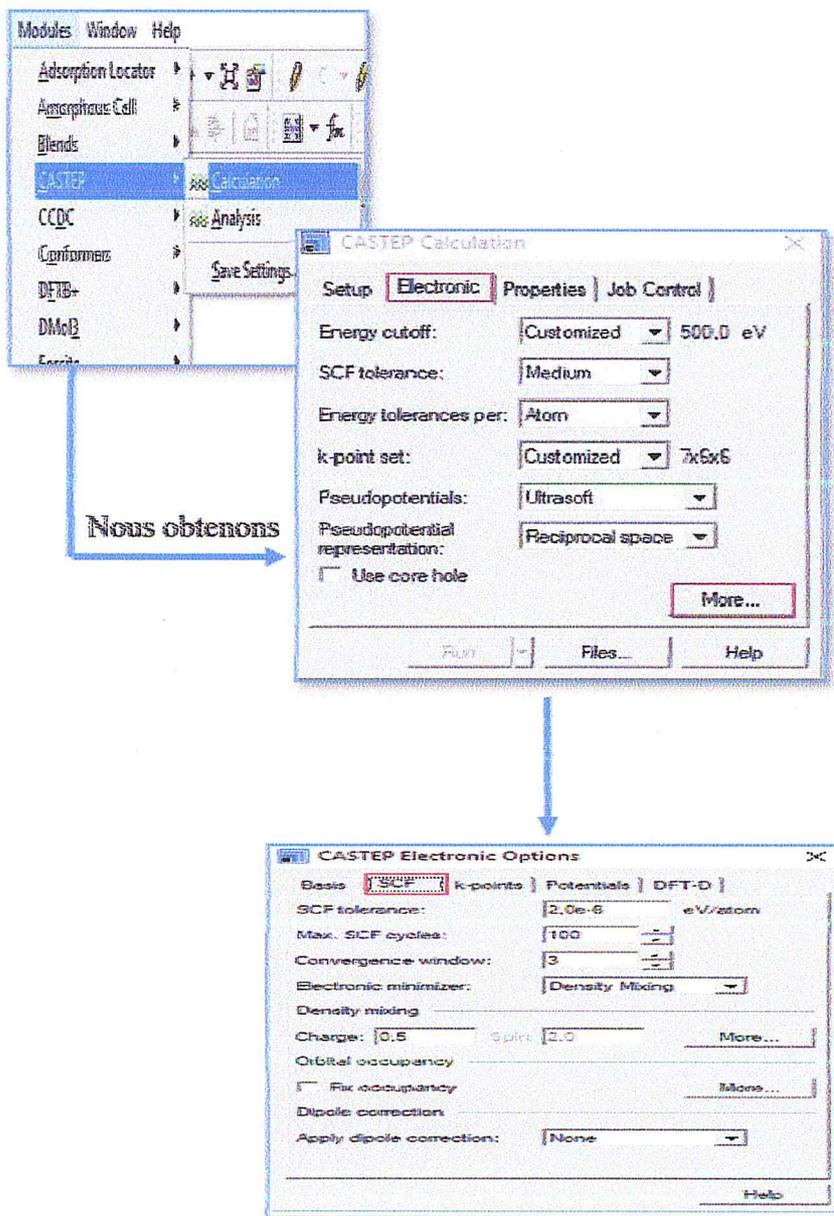
Les paramètres SCF (Self-Consistent Field) déterminent l'algorithme utilisé par CASTEP pour trouver l'état fondamental du sous-système électronique, ainsi que la précision requise. La plupart de ces paramètres n'ont pas besoin d'être modifiés par l'utilisateur. Par exemple, la tolérance SCF est contrôlée par l'option Qualité globale de l'onglet Configuration. Il peut également être modifié à l'aide de l'option de tolérance SCF dans l'onglet Electronique, mais n'est pas recommandé.

De même, le nombre maximum de cycles SCF, qui peut être ajusté en utilisant Max. L'option Cycles SCF de l'onglet SCF de la boîte de dialogue Options électroniques CASTEP n'a pas besoin d'être modifiée dans des circonstances normales.

Le Max. Le réglage des cycles SCF détermine le nombre d'étapes SCF prises par CASTEP avant qu'il ne déplace les atomes en fonction de la tâche exécutée (c'est-à-dire l'optimisation de la géométrie ou la dynamique).

Le chemin du choix est le suivant SCF :

Modules → **CASTEP** → **Calculation** → **Electronic** → **More** → **SCF**



IV.3 L'optimisation de la géométrie avec CASTEP :

Avant de calculer l'optimisation de la géométrie, on détermine l'énergie minimale E_{cutof} et k-point, voir [chapitre V]. La détermination de la structure optimisée d'un tel système passe par le calcul puis la minimisation des forces qui s'appliquent sur chacun des atomes qui les constituent. Ces forces sont obtenues par le théorème de Hellmann-Feynman [1,2]

Si un Hamiltonien dépend d'un paramètre λ , la dérivée de l'énergie du système par rapport à λ , alors $E_\lambda = \langle \psi_\lambda | \hat{H}_\lambda | \psi_\lambda \rangle$

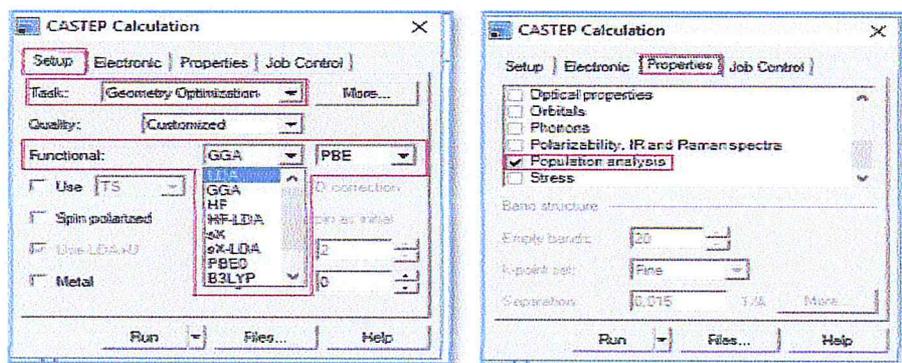
L'Hamiltonien total du système dépend paramétriquement des positions nucléaires. Soit un noyau I de position R_I , la force exercée sur lui est

$$F_I = -\frac{\partial E}{\partial R_I} = \left\langle \psi \left| -\frac{\partial H}{\partial R_I} \right| \psi \right\rangle = \int d^3r \rho(r) \frac{Z_I(r-R_I)}{|r-R_I|} + \sum_{J \neq I} Z_I Z_J \frac{(R_I - R_J)}{|R_I - R_J|^3} \quad (\text{IV.1})$$

Cette équation peut être utilisée pour trouver les géométries d'équilibre d'une molécule ou d'un solide en faisant varier toutes les R_I jusqu'à ce que l'énergie soit minimale

L'optimisation de la géométrie est une procédure indispensable pour accéder à une structure moléculaire ou cristalline et à une énergie statique qui soient comparables aux valeurs expérimentales. De plus, même si la structure choisie pour l'initialisation est proche de la structure expérimentale, une optimisation de la géométrie précise est un préalable indispensable au calcul des propriétés vibrationnelles d'un système.

Les méthodes pratiques de l'optimisation de la géométrie avec CASTEP suivent le chemin : **Calcul** → **setup : Task (Geometry optimization) + functional pour choisir l'approximation** → **propriétés (population analysis)** → **Run**



IV.4 Diagramme de structure de bandes et de densité d'états :

IV.4.1 Structure de bandes électroniques :

La Structure de bandes donne un diagramme d'énergie qui représente les énergies possibles et les valeurs propres associées aux bandes de conduction et de valence d'un électron en fonction du vecteur d'onde dans l'espace réciproque. Pour simplifier, seules les directions de plus hautes symétries dans la première zone de Brillouin sont utilisées dans les calculs.

Dans les systèmes périodiques, l'énergie d'une bande varie en fonction du vecteur d'onde \mathbf{k} . Les minima et maxima énergétiques de chaque bande se trouvent généralement sur les points et les axes de haute symétrie du réseau réciproque. La structure de bandes électroniques est obtenue en reliant pour chaque point \mathbf{k} , la valeur propre associée à une bande donnée.

On obtient ainsi une courbe $E(\mathbf{k})$ avec k la distance séparant les différents points- \mathbf{k} .

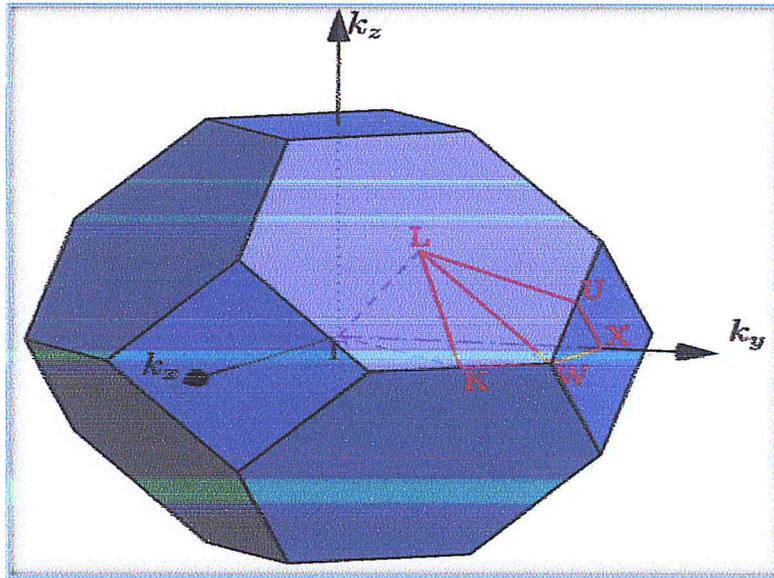


Figure IV. 2 : Première zone de Brillouin de la cellule primitive

IV.4.2 Densité d'états électroniques :

Un deuxième outil d'analyse des résultats est constitué des courbes de densité d'états électronique totale (TDOS, *total density of states*) ou densité d'états électroniques partielle (PDOS, *partial density of states*). La TDOS présente, sous forme d'histogramme, le nombre d'états mono électroniques en fonction de l'énergie. Les PDOS sont basées sur l'analyse des populations de Mulliken [3] et réalisées par projection des orbitales mono électroniques sur une base d'orbitales atomiques localisées autour des différents noyaux de la maille. Les PDOS permettent d'obtenir une identification approximative du type d'orbitales constituant chaque bande, en termes d'orbitales (*s, p, d ou f*) des atomes constitutifs du système

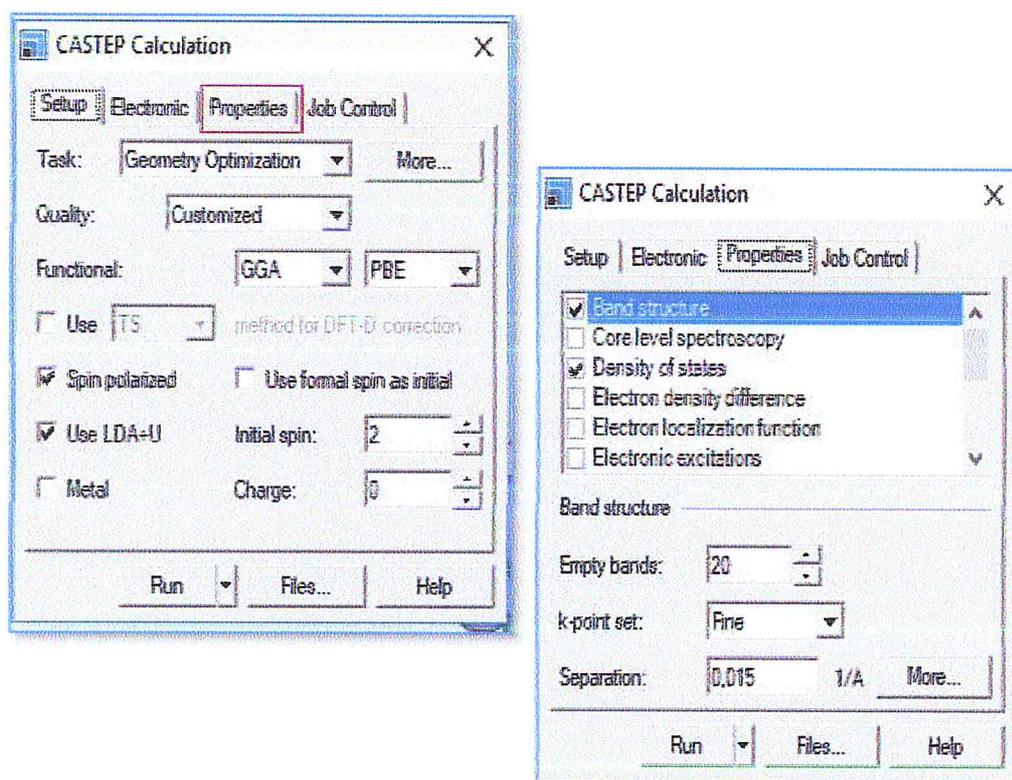
La densité d'états (DOS) comptabilise le nombre d'états électroniques ayant une énergie donnée. Pour une bande n , la densité d'états

$$N_N(E) = \int \frac{dk}{4\pi^3} (E - E_n(k)) \quad (\text{IV.2})$$

La DOS est un concept mathématique utile, permettant l'intégration en termes de l'énergie de l'électron pour être utilisé à la place de l'intégration sur la zone de Brillouin. En outre, la densité d'états est souvent utilisée pour l'analyse visuelle rapide de la structure électronique. Les caractéristiques telles que la largeur de la bande de valence, le gap d'énergie dans les isolants et

le nombre et l'intensité des principales caractéristiques sont utiles pour interpréter qualitativement les données spectroscopiques expérimentales. L'analyse de la densité d'états peut aussi aider à comprendre les changements dans la structure électronique causés, par exemple, par une pression externe.

Les méthodes pratiques de détermination Structure de bandes et Densité d'états sur CASTEP nous choisissons : **Setup (geometry Optimization)** → **Properties (Band structure, Density of states)** → **Run:**



IV.5 Méthode de calcul des Propriétés optiques :

L'interaction d'un électron avec un photon se fait, comme toute interaction, avec conservation de l'énergie et du vecteur d'onde. Le vecteur d'onde du photon étant très inférieur à celui des électrons, les transitions optiques directes entre la bande de valence et la bande de conduction apparaissent verticales dans le diagramme de bande des électrons [4]

Il est d'un grand intérêt de connaître les différentes manières dont la lumière interagit avec la matière dans la physique de l'état solide, par exemple l'absorption, la transmission, la réflexion, la diffusion et l'émission. L'étude des propriétés optiques des solides s'est avérée être un puissant outil dans notre compréhension des propriétés électroniques des matériaux.

Dans des structures particulières, la dépendance énergétique des propriétés mentionnées ci-dessus à la structure de bande est très grande. Une information cruciale sur les valeurs propres

et les fonctions propres est nécessaire pour calculer la fréquence (énergie) dépendante des propriétés optiques.

Les propriétés optiques de la matière peuvent être décrites au moyen de la fonction diélectrique complexe.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (\text{IV.3})$$

Où $\varepsilon_1(\omega)$ et $\varepsilon_2(\omega)$ sont la partie réel et la partie imaginaire respectivement de la fonction diélectrique.

Les méthodes pratiques de détermination des propriétés optiques dans CASTEP sont **Setup (Task : Energy) → Properties (Optical properties) → Run.**



Chapitre V : Résultats et Discussion

V.1 Détails de calcul :

Avant de calculer les propriétés structurales, électroniques et optiques, on détermine l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure, du nombre de point k dans la première zone de Brillouin irréductible et le paramètre de maille. Ces derniers sont obtenus par la méthode de convergence.

En principe, le test de convergence est aussi simple que de faire une série de calculs en changeant un seul paramètre entre les essais pour faire varier le paramètre de convergence d'intérêt. Le comportement de la convergence est étudié en extrayant une certaine quantité d'intérêt du fichier de sortie et en effectuant habituellement un traçage en fonction du paramètre à modifier. On doit garder à l'esprit le principe scientifique important de ne changer qu'un seul paramètre à la fois. Cependant, le coût de calcul peut varier considérablement avec le paramètre ainsi que le résultat, et il est facile de se retrouver avec un calcul très long et important. Dans l'étude de la convergence les temps de calcul ne doivent pas dépasser plus de 10-15 minutes chacun.

V.1.1 Étude de la convergence du système en fonction de l'Énergie de coupure :

L'Énergie de coupure permet de limiter la base des ondes planes et donc l'énergie minimale du système pour donner un bon résultat.

On a fixé le nombre de points k à 20 ($8 \times 8 \times 8$). En faisant varier E_{cutoff} entre 100 eV et 800 eV en remarquera que pour l'approximation GGA, le point de convergence est 240 eV et le point de convergence pour LDA est 250 eV.

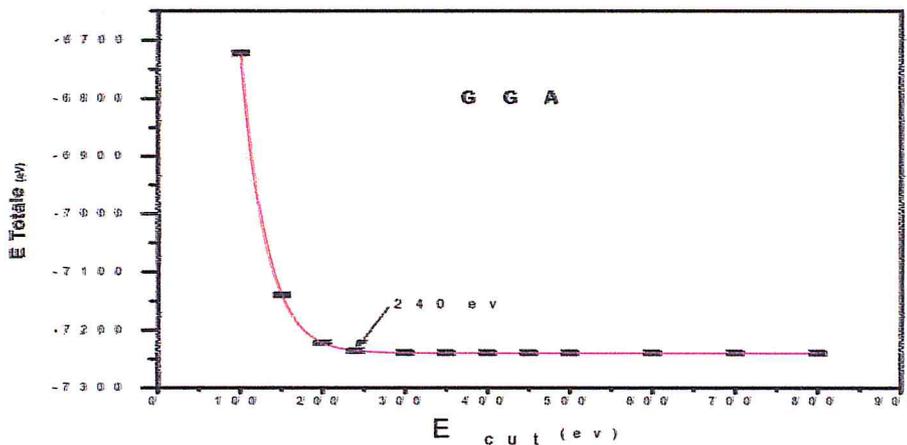


Figure V. 1 : Convergence de l'énergie totale de Ru_2Val en fonction de l'énergie de coupure (E_{cutoff}) pour un nombre de points k fixé à 20 pour l'approximation GAA

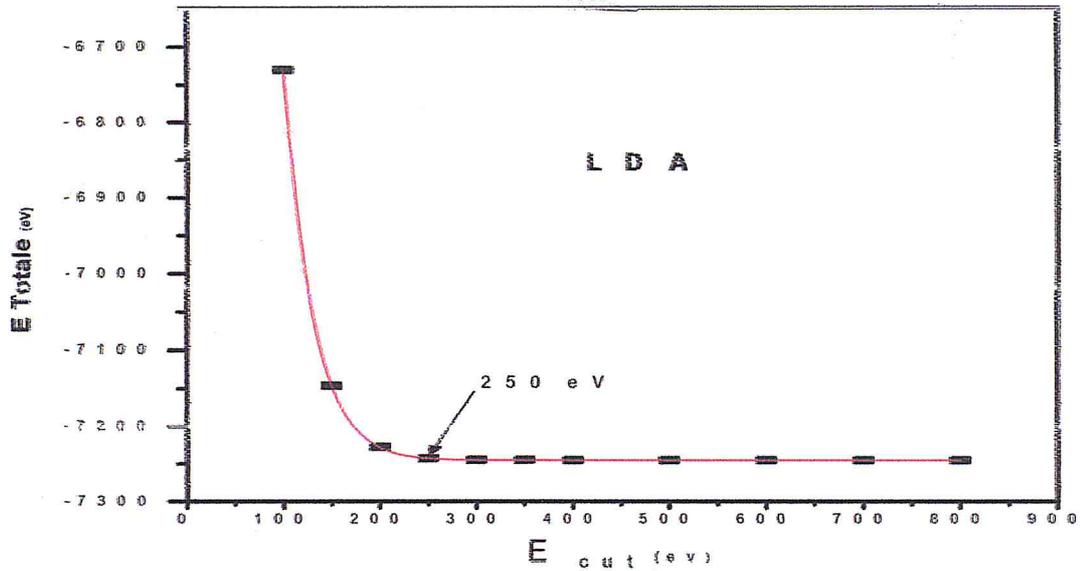


Figure V. 2 : Convergence de l'énergie totale de Ru_2VA1 en fonction de l'énergie de coupure ($E_{cut-off}$) pour un nombre de points k fixé à 20 pour l'approximation LDA

V.1.2 Etude de la convergence du système en fonction du nombre de points k dans la première zone de Brillouin irréductible :

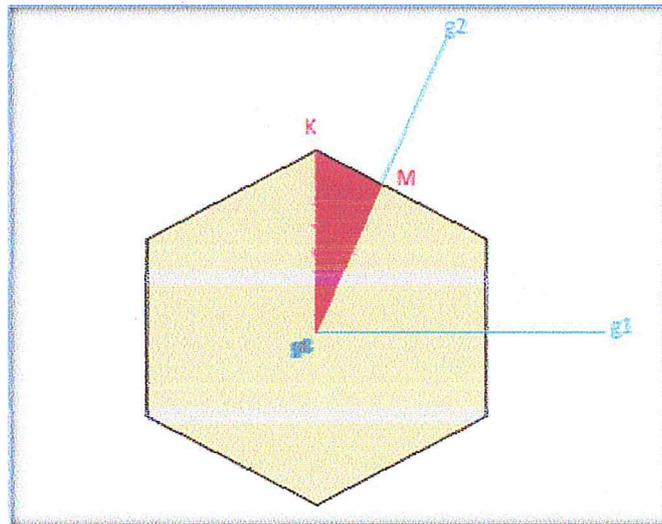


Figure V. 3 : première zone de Brillouin irréductible

Après avoir fixé la valeur de l'énergie E_{cutoff} à 500 eV nous calculons l'énergie totale en fonction du nombre de points k . On varie le nombre de points k entre 1 point jusqu'à 60 points. En trace cette énergie totale en fonction du nombre de points k qui est présentée sur la figure IV-3. On remarque que le point de convergence pour les deux approximation GGA et LDA est 24 points ($3 \times 3 \times 3$).

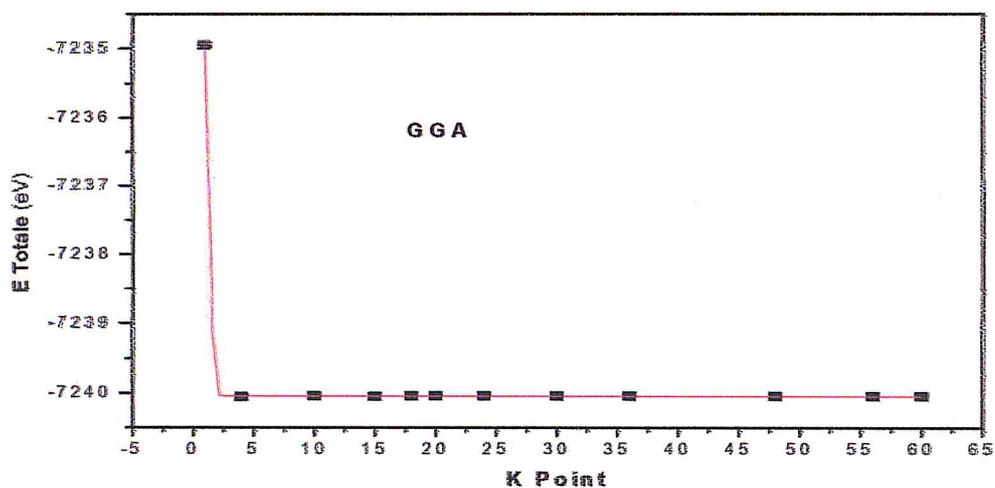


Figure V. 4 : Convergence de l'énergie totale de Ru_2VAl en fonction du nombre de points k pour E_{cutoff} fixée (500 eV) pour l'approximations GAA

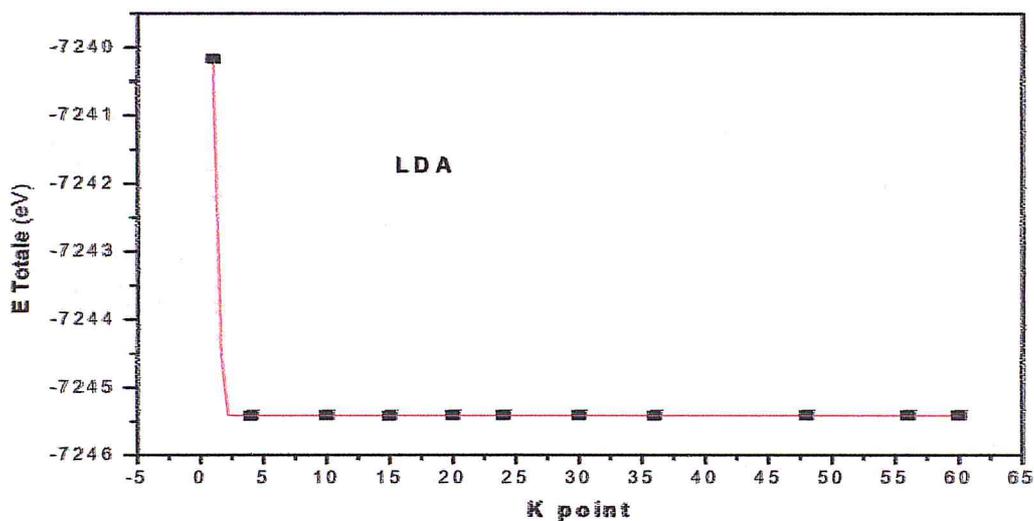


Figure V. 5 : Convergence de l'énergie totale de Ru_2VAl en fonction du nombre de points k pour E_{cutoff} fixée à 500 eV pour l'approximations LDA

Tableau V. 1 Nombre de point dans les 3 premières zones de Brillouin irréductible en fonction de $a*b*c$

axbxc	Nombre de point
1x1x1	1
3x3x2	3
3x3x3	4
2x2x10	5
6x6x6	10
4x4x10	15
5x6x6	18
8x8x8	20
7x6x6	24
5x6x8	36
12x12x12	56

V.1.3 Etude de la convergence du système en fonction du paramètre de maille :

Après fixé l'énergie de coupure à 500eV et le nombre de points k à 24, nous suivons la même procédure pour la détermination des paramètres de maille. On calcule l'énergie totale pour chaque valeur du volume et on trace la courbe de variation de l'énergie totale en fonction du volume. Le but de ces propriétés structurales est de déterminer les paramètres de structure du matériau à savoir le paramètre de maille a_0 , le module de compression B_0 (Bulk modulus) et sa dérivée B'_0 . Cette étude nous permet de prédire la phase du matériau la plus stable à travers les valeurs des énergies à l'état d'équilibre. Nous avons utilisé l'équation d'état du troisième ordre de Birch–Murnaghan donné par l'équation :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{B'_0} \right)^{B'_0} \frac{1}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1}$$

Où V_0 est le volume d'équilibre statique de la maille primitive. L'énergie totale par maille primitive de l'état d'équilibre sont données par le minimum de la courbe $E_0(V)$.

Le module de compression B_0 est déterminé par

$$B_0 = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

Avec B Le module de compressibilité, B' la dérivée de B par rapport à la pression et V_0 le volume à l'équilibre de la maille élémentaire [1]. Les calculs sont effectués en utilisant les deux

approximations GGA et LDA et présenté sur la Figure V.5 et V.6. Les valeurs de B_0 , B_0' et a_0 sont donnés dans le Tableau V.2

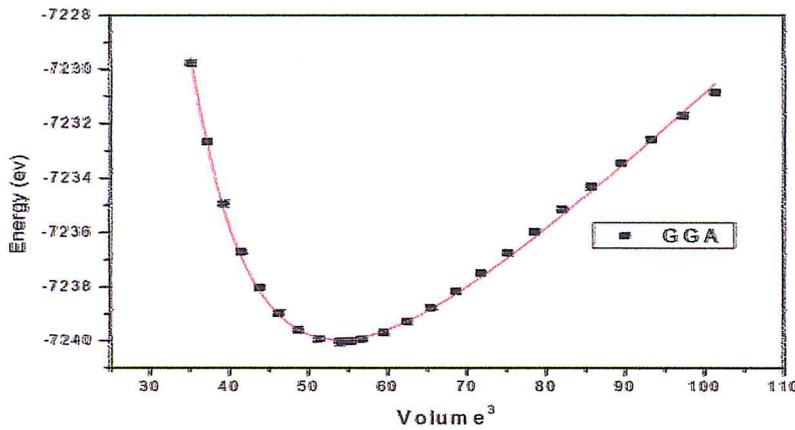


Figure V. 6 - : variation de l'énergie totale en fonction de volume de maille primitive pour l'approximation GGA

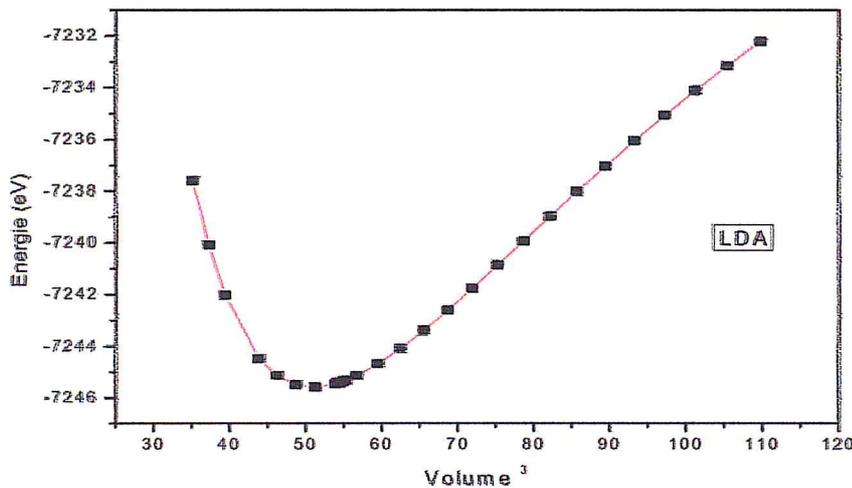


Figure V. 7 : variation de l'énergie totale en fonction de volume de maille primitive pour l'approximation LDA

Tableau V. 2 : les valeurs de B_0 , B_0' , a_0

	GGA	LDA
a_0 (Å)	5.993760551	5.93078471
B_0 (GPa)	208	206
B_0'	4.75431	3.82985

V.2 Propriétés structurales

V.2.1 Paramètre de maille après optimisation géométrique ; Groupe d'espace

En variant les paramètres des atomes dans la maille en fonction de l'énergie totale, on trouve la valeur minimale de celle-ci. Cette dernière correspond aux paramètres et positions optimales. On détermine le paramètre de maille dans le code CASTEP en utilisant deux méthodes d'optimisation géométrique avec U-Hubbard et sans Hubbard. Le code de calcul CASTEP, utilise l'algorithme de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno « BFGS » [2].

L'optimisation géométrique sans U-Hubbard pour les deux approximations GGA et LDA sont utilisées pour comparer les résultats de la convergence du système en fonction du paramètre de maille. On fixe les paramètres de calcul du nombre de points k à 24 et 500 eV pour l'énergie de coupure et le paramètre de maille à 6.014 Å. Les résultats des opérations d'optimisations du composé Ru_2VAl sont pour le paramètre de maille dans GGA $a_0=5.998729$ Å et pour LDA $a_0=5.88691$ Å. Pour l'optimisation dans GGA, on obtient le même paramètre a_0 avec la convergence du paramètre de maille en fonction de l'énergie et l'optimisation LDA le paramètre de maille est un peu décalé avec la convergence de la maille en fonction de l'énergie.

En utilisant l'optimisation géométrique avec U-Hubbard parce qu'on a deux métaux de transition Ru et V pour fixer Hubbard des deux métaux, on a changé U-Hubbard et fait l'optimisation géométrique pour trouver le paramètre qui approche le paramètre expérimental qui est de 5.96 Å [3]. Dans les calculs avec CASTEP on fixe les paramètres de calcul k -points à 56 et 500 eV pour l'énergie de coupure. Le meilleur paramètre qu'on trouve avec l'approximation GGA est 5.970602 Å pour Hubbard $U(Ru)=3.5$ eV et $U(V)=1$ eV. Pour LDA $a=5.951576$ Å pour U-Hubbard on prend $U(Ru)=2$ eV et $U(V)=3$ eV.

V.3 Propriétés électroniques :

Après l'optimisation géométrique et le calcul des Propriétés structurales nous avons fixé le paramètre de maille et l'énergie de U-Hubbard pour étudier les propriétés électroniques qui sont la Structures de Bandes, les Densités d'états (DOS) et les Densités d'Etats Projetées (PDOS)

V.3.1 Structures de Bandes :

Pour déterminer la structure de bandes du matériau Ru_2VAl nous utilisons le programme CASTEP avec les deux approximations GGA et LDA et les paramètres de maille optimisée. La figure 1 représente la structure de bandes à 0K. Le matériau Ru_2VAl est un métal parce que la structure de bandes pour les deux méthodes GGA et LDA, les bandes de valence et les bandes

de conduction se chevauchent au point Γ au niveau d'énergie 0.8 eV pour GGA et au niveau d'énergie 1.25 eV pour LDA. La forme des bandes pour les deux méthodes GGA et LDA sont formés de parties paraboliques correspondant à des masses effectives relativement faibles et donc à des mobilités importantes. On distingue aussi des bandes relativement plates correspondant à des masses effectives relativement grandes et donc à des mobilités faibles.

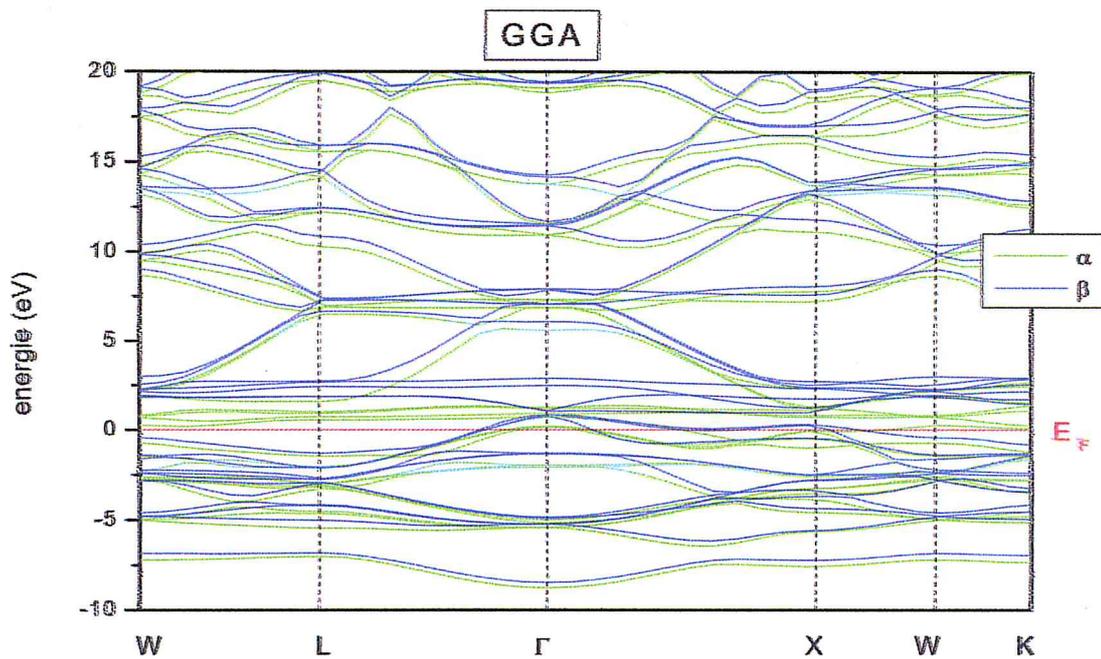


Figure V. 8 Structure de bandes électroniques de Ru_2VAl pour l'approximation GGA

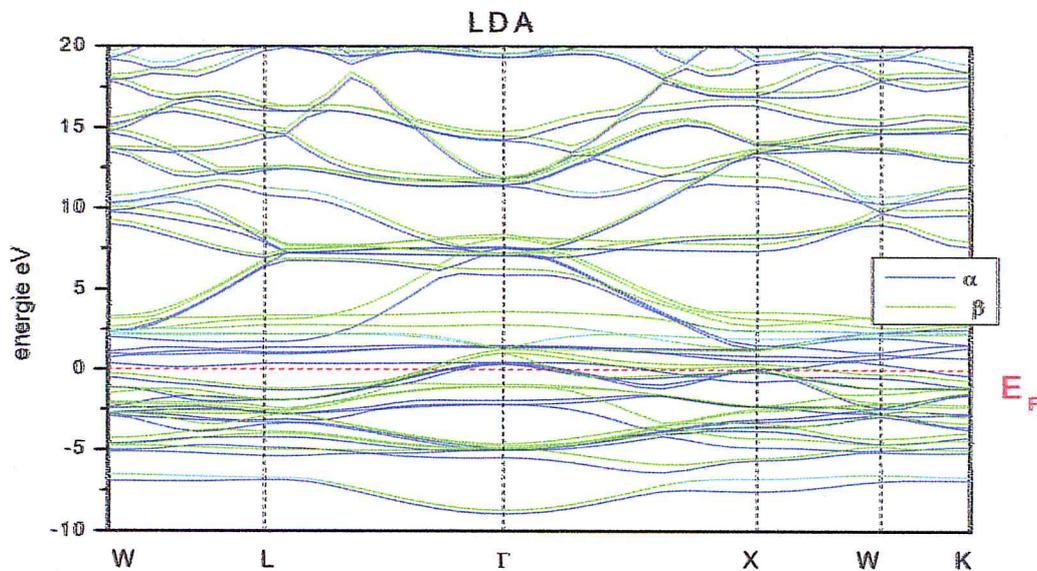


Figure V. 9 : Structure de bandes électroniques de Ru_2VAI pour l'approximation LDA

V.3.2 Densités d'états (DOS) :

a) Densités d'états (TDOS)

Pour avoir une idée générale sur l'origine de la structure électronique de bandes, nous avons calculé les densités d'états (DOS) totales et partielles.

Les calculs de la densité d'état totale (TDOS) de Ru_2VAI est donnée sur la figures V.10 et V.11, nous pouvons distinguer, à partir de l'origine des énergies, trois régions de valence importantes, dans l'état de cœur on remarque que :

Pour l'approximation GGA, on distingue sur l'intervalle $[-20, -80]$ eV, 6 pics d'énergies citées par ordre croissant : -65.07 eV, -63.32 eV, -37.23 eV, -38.9 eV, -71.38 eV, et le plus intense est le pic à -41.47 eV.

Pour l'approximation LDA, on distingue sur l'intervalle $[-20, -80]$ eV, 7 pics d'énergies citées par ordre croissant : -37.26 eV, -64.20 eV, -63.43 eV, -36.34 eV, -38.29 eV, -71.53 eV, et le plus intense est le pic à -41.67 eV.

Tandis que pour le niveau de fermi $[-10, 23]$ on distingue contrairement à l'état de cœur une multitude de pic à intervalles successives avec le pic le plus intense pour l'approximation GGA situé à -4.21 eV, et pour l'approximation LDA situé à -1.99 eV,

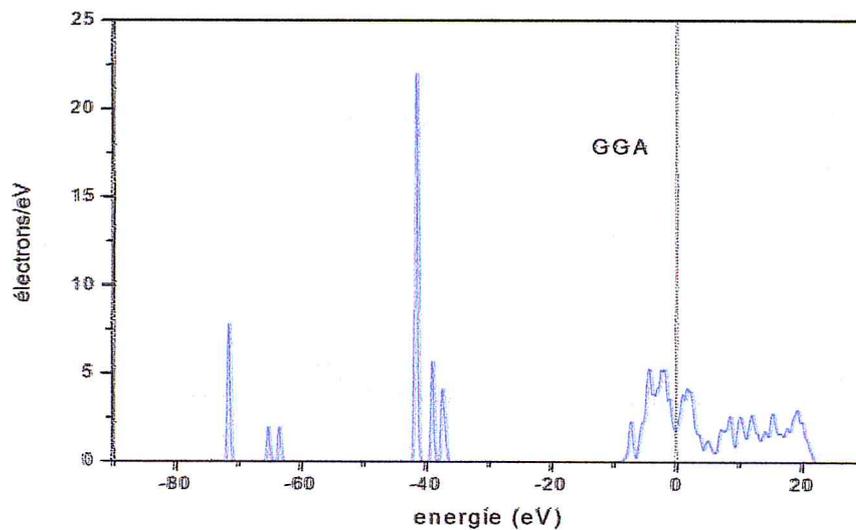


Figure V. 10: Densités d'états électroniques totales (TDOS) de GGA

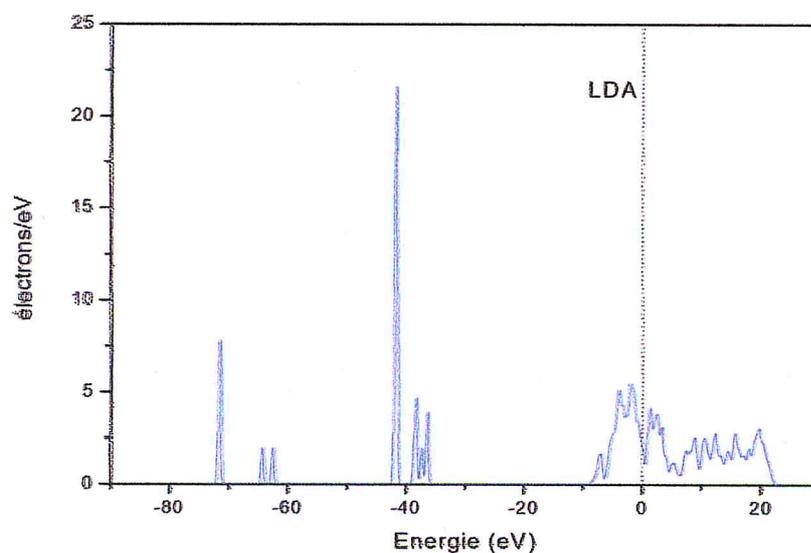


Figure V. 11 : Densités d'états électroniques totales (TDOS) de LDA

b) Densités d'états (PDOS)

Les densités d'états partielles PDOS représentent les états orbitaux qui participent à la structure de bande.

Pour l'approximation GGA dans l'état de cœur on remarque une contribution de l'orbitale s dans l'intervalle d'énergie $[-72.08, -62.71]$ eV et une contribution de l'orbitale « p » dans l'intervalle d'énergie $[-42.26 -36.3]$ eV.

Pour l'approximation LDA dans l'état de cœur on remarque contribution de l'orbitale s à l'intervalle d'énergie entre $[-72.27 -61.71]$ eV et contribution de l'orbitale « p » l'intervalle d'énergie $[-42.39, -35.86]$ eV.

Pour le niveau de fermi $[-10, 23]$ on remarque contribution de l'orbitale « s » « p » et « d » pour l'approximation GGA et LDA.

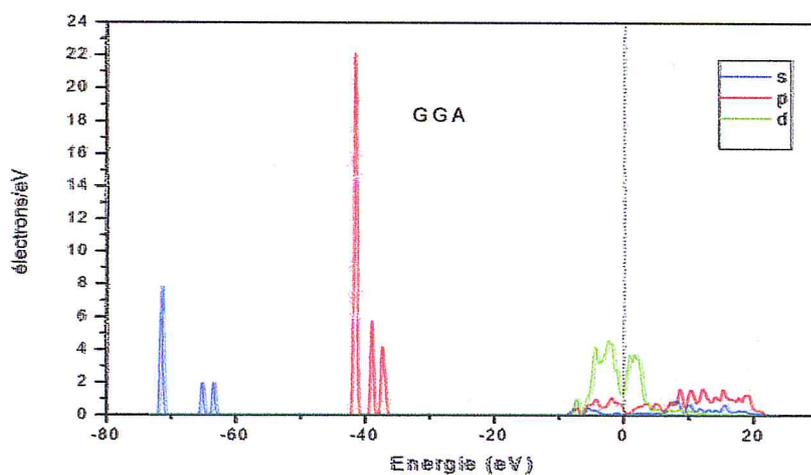


Figure V. 12 : Les densités d'états partielles PDOS dans l'approximation GGA

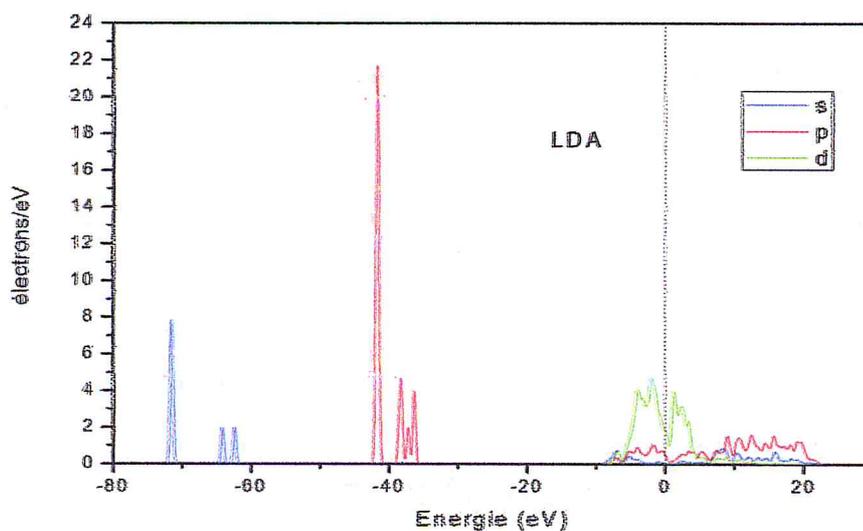


Figure V. 13 : Les densités d'états partielles PDOS dans l'approximation LDA

Tableau V. 3 : Densités d'états TDOS et PDOS pour chaque pic d'énergie ; nombre d'électrons par eV et le type de l'orbitale (GGA) ; spd veut dire total.

Énergie (eV)	Nombre d'électrons par eV	Orbitale
-71.38	7.72	s
-65.07	1.9	s
-63.32	1.92	s
-41.47	22	p
-38.9	5.66	p
-37.23	4.1	p
-7.11	2.24	s p d
-4.21	5.36	s p d
-2.01	5.19	s p d
1.15	3.88	s p d
1.85	4.21	s p d
7.30	1.85	s p d
8.65	2.60	s p d
12.08	2.68	s p d
15.43	2.76	s p d
17.84	1.9	s p d
19.35	2.92	s p d
20.17	2.86	s p d
5.11	1.24	s p d

Tableau V. 4 : Densités d'états TDOS et PDOS pour chaque pic d'énergie ; nombre d'électrons par eV et le type de l'orbitale (LDA) ; spd veut dire total.

Niveau d'énergie (eV)	Nombre d'électrons par eV	Orbitale
-71.53	7.80	s
-64.20	1.95	s
-63.43	1.95	s
-41.67	21.60	p

-38.29	4.65	p
-37.26	1.93	p
-36.34	3.89	p
-7.01	1.57	s p d
-4.02	5.11	s p d
-1.99	5.42	s p d
1.25	4.14	s p d
2.41	3.82	s p d
3.3	3.1	s p d
8.91	2.55	s p d
10.55	2.25	s p d
12.39	2.73	s p d
14.48	1.79	s p d
15.77	2.79	s p d
18.13	1.94	s p d
19.37	3.02	s p d
5.35	1.19	s p d

V.4 Propriétés optiques :

V.4.1 Réflectivité :

Le coefficient de réflexion R peut être obtenu pour le cas simple d'incidence normale sur une surface plane en faisant correspondre les champs électriques et magnétiques à la surface

$$R(\omega) = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2}$$

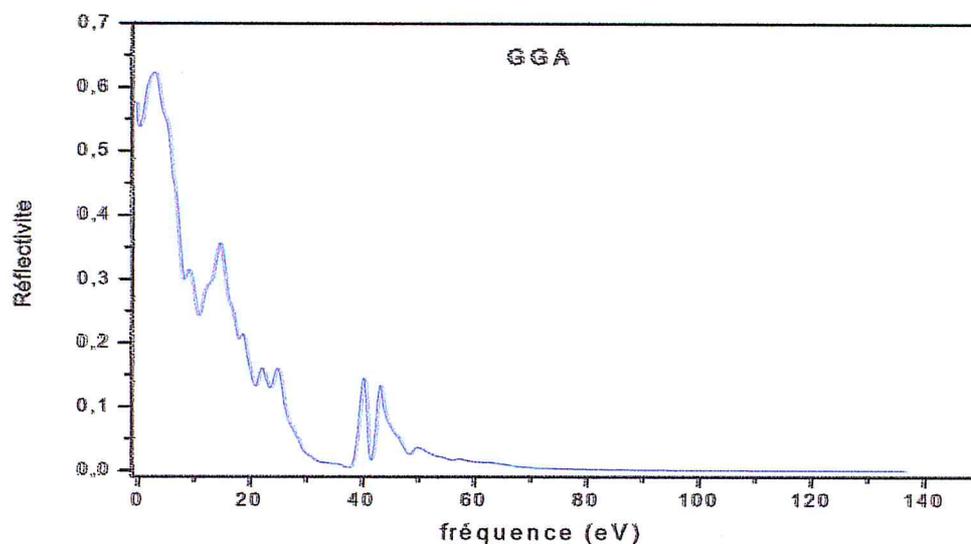
Pour l'approximation GGA, la réflectivité est maximale dans l'intervalle d'énergie de 0 à 6eV qui correspond au domaine radio Micro-ondes TéraHertz infrarouge visible et ultraviolet. La réflectivité est maximale pour une énergie de 3.15eV avec R= 0.622 et tend vers zéro pour les énergies supérieures à 51eV. Pour l'approximation LDA la réflectivité est maximale dans l'intervalle d'énergie de 0 à 7eV. La réflectivité est maximale pour une énergie de 0.01eV avec R= 0.7 et tend vers zéro pour des énergies supérieures à 51 eV.

Tableau V. 5 : Réflectivité maximale de Ru_2VAL dans l'approximation GGA et LDA

	GGA	LDA
R	62.2%	70%
Energie (eV)	3.15	0.01
Domaine	Ultraviolet	Infrarouge

Tableau V. 6 : Réflectivité $R(0)$ de Ru_2VAL dans l'approximation GGA et LDA

	GGA	LDA
R(0)	57%	70%

**Figure V. 14 :** La Réflectivité de Ru_2VAL dans l'approximation GGA.

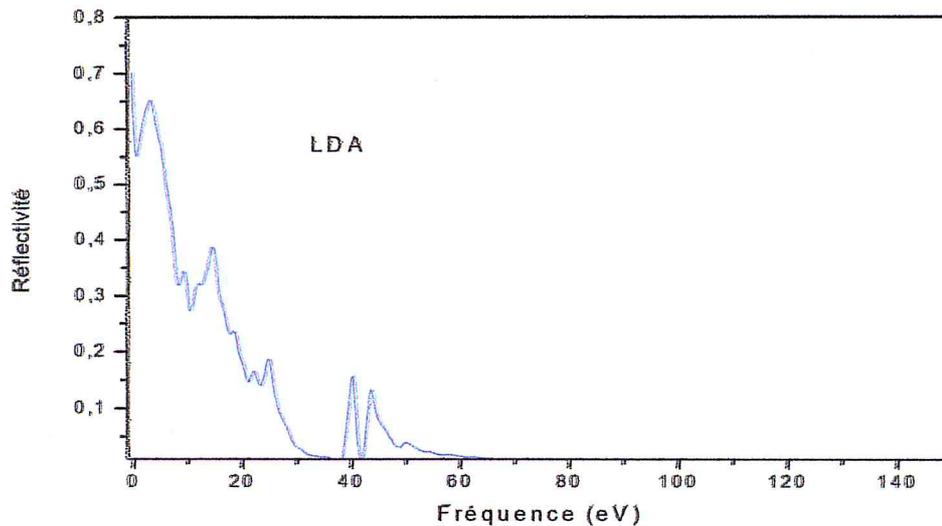


Figure V. 15 : La Réflectivité de Ru_2Val dans l'approximation LDA

V.4.2 Absorption :

Le coefficient d'absorption α indique la fraction d'énergie perdue par l'onde lorsqu'elle traverse le matériau. L'intensité à la distance x de la surface est $I(x) = I(0) \exp(-2\alpha x)$, où $I(0)$ est l'intensité de la lumière incidente et α

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c}$$

Pour l'approximation GGA et LDA l'absorption est la plus importante sur l'intervalle 3.2 à 75 eV. Ce domaine correspond à l'ultraviolet. Au-delà il n'y a pas d'absorption, Le coefficient d'absorption dans la GGA prend sa valeur maximale à $491814.18 \text{ cm}^{-1}$ pour une énergie de 40.1382 eV. Pour l'approximation LDA le coefficient d'absorption prend sa valeur maximale à $488689.08 \text{ cm}^{-1}$ pour une énergie de 39.99513 eV.

Tableau V. 7 : Valeurs des coefficients d'absorption α_0 pour l'approximation GGA et LDA

	GGA	LDA
$\alpha \text{ cm}^{-1}$	491814.18	488689.08
Energie (eV)	40.1382	39.99513
Domaine	Ultraviolet	Ultraviolet

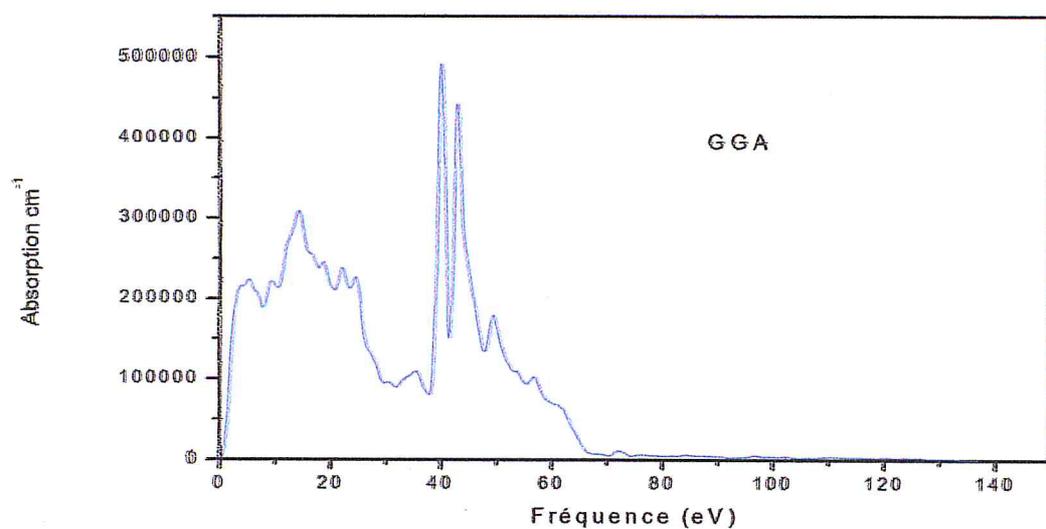


Figure V. 16 : L'absorption de Ru_2VAL pour l'approximation GGA

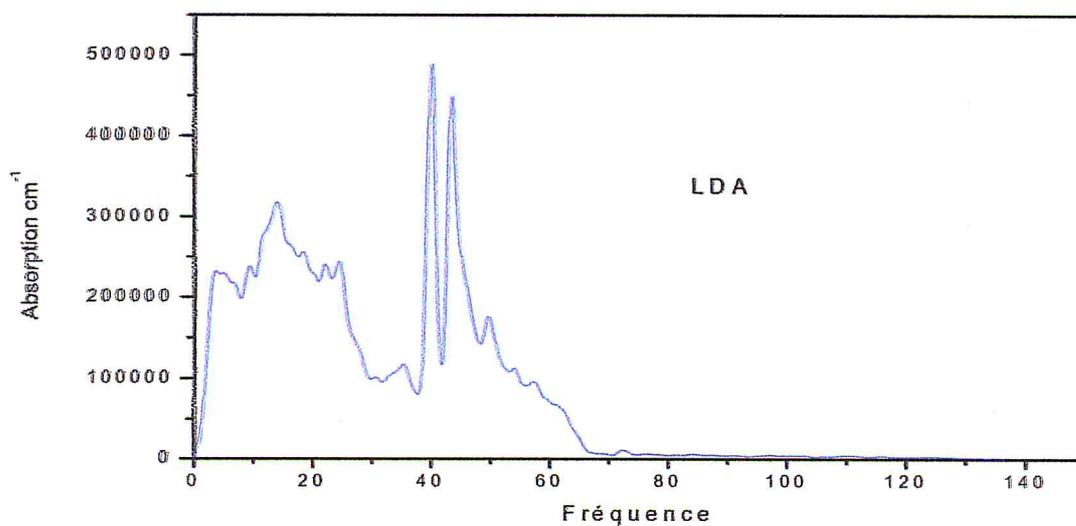


Figure V. 17 : Absorption de Ru_2VAL pour l'approximation LDA

V.4.3 Indice de réfraction :

L'indice de réfraction N complexe explique l'interaction de la lumière avec le milieu.

$$N = n + ik$$

La variation de l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction est une fonction de l'énergie des photons incidents. Ces grandeurs sont calculées pour des propagations parallèles à la direction cristallographique a, b, c (100).

Indice de réfraction $n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}$

Coefficient d'extinction $k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}$

L'indice de réfraction de Ru_2VAI dans l'approximation GGA est égal à 7.277895.

L'indice de réfraction de Ru_2VAI dans l'approximation LDA est égal à 11.1404081

Tableau V. 8 : Indice de réfraction $n(0)$ de Ru_2VAI pour les approximations de GGA LDA

	GGA	LDA
$n(0)$	7.277895	11.1404081

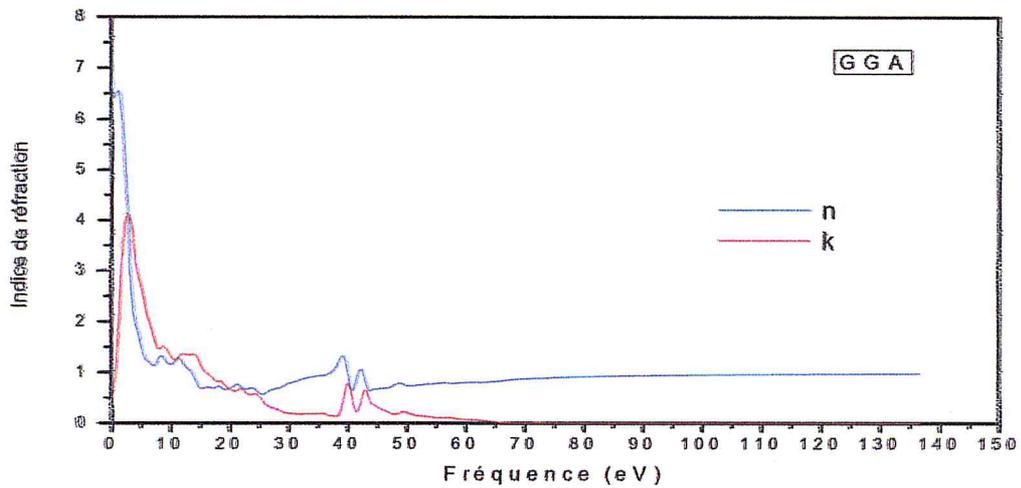


Figure V. 18 : L'indice de réfraction de Ru_2VAI dans l'approximation GGA

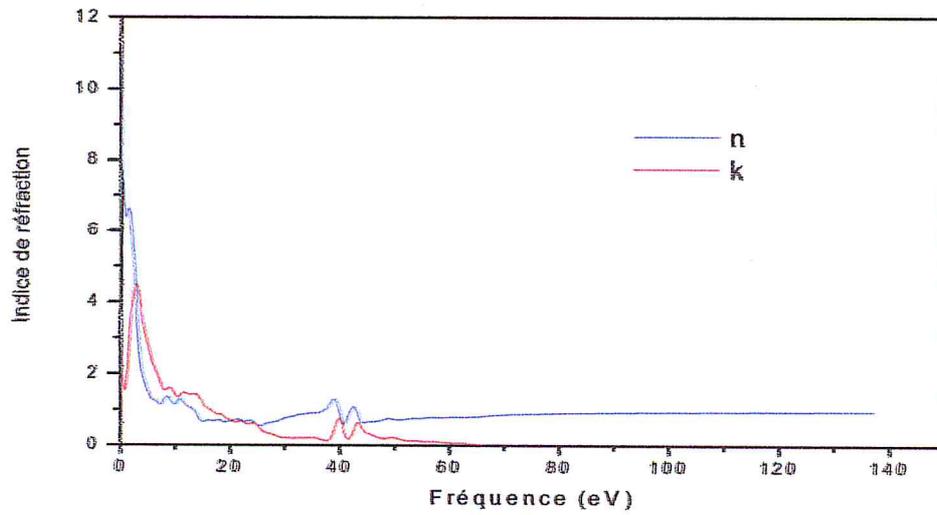


Figure V. 19 : L'indice de réfraction de Ru_2VAl dans l'approximation LDA

V.4.4 Fonctions diélectriques :

Lors de calculs des propriétés optiques, il est courant d'évaluer la constante diélectrique complexe ϵ et ensuite exprimer les autres propriétés optiques en fonction de celle-ci.

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$$

Les figures, reportent l'évolution de la partie imaginaire et réelle de $\epsilon(\omega)$ pour les deux approximations respectivement.

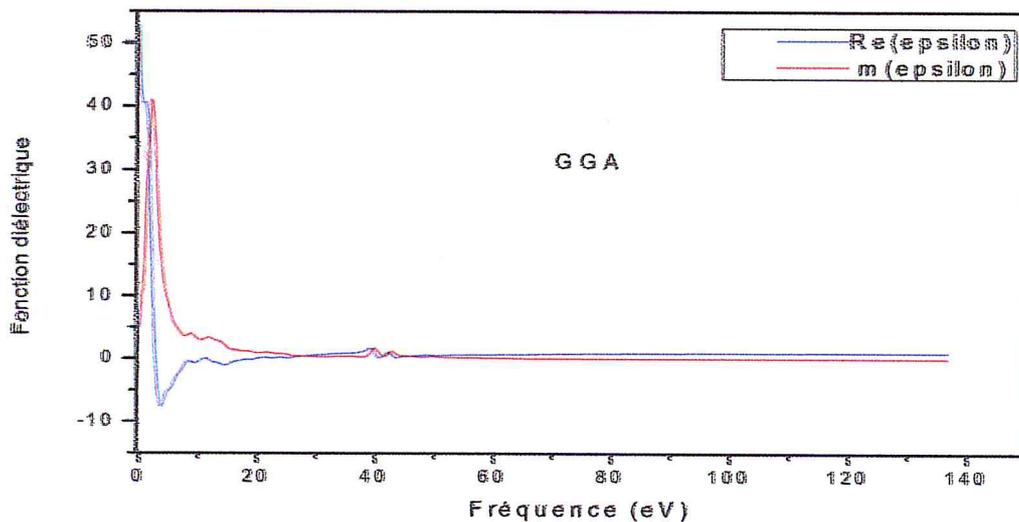


Figure V. 20 : La fonction diélectrique de Ru_2VAl pour l'approximation GGA

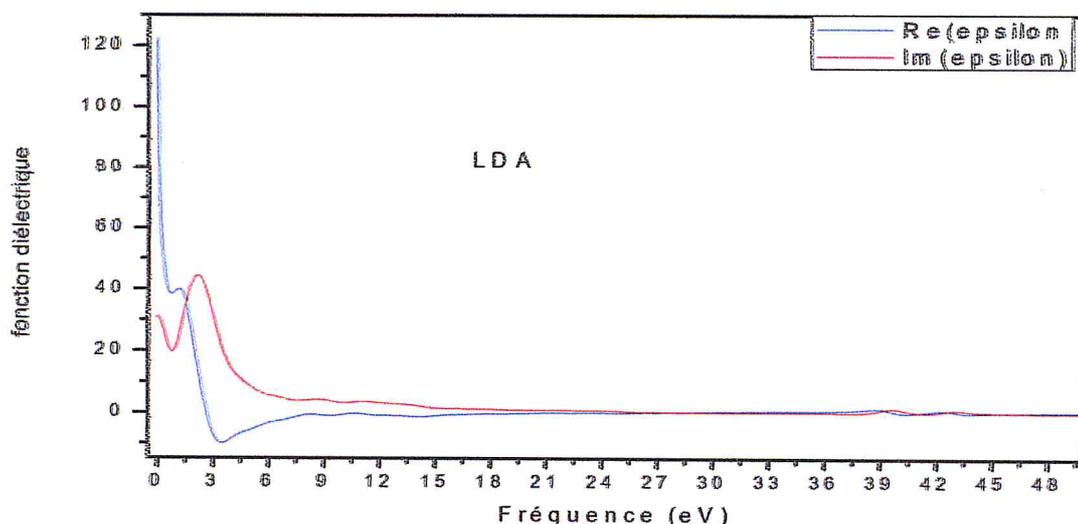


Figure V. 21 : La fonction diélectrique de Ru_2Val pour l'approximation LDA

La valeur de la partie réelle $\epsilon(0)$ et de la partie réelle $\epsilon(\max)$ pour chaque approximation sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau V. 9 : valeurs de la partie réelle $\epsilon(0)$ de Ru_2Val pour les deux approximation

	GGA	LDA
$\epsilon(0)$	52.85	122.19

V.4.5 Conductivité optique :

Une autre grandeur fréquemment utilisée pour exprimer les propriétés optiques est la conductivité optique, $\sigma(\omega)$. Cette grandeur est définie par :

$$\sigma = \sigma_1 + i\sigma_2 = \frac{-i\omega(\epsilon - 1)}{4\pi}$$

La conductivité optique est généralement utilisée pour caractériser les métaux, mais CASTEP vise davantage les propriétés optiques des isolants et des semi-conducteurs. La principale différence entre les deux est que les transitions intrabandes jouent un rôle important dans la partie IR du spectre optique des métaux et ces transitions ne sont pas du tout considérées dans CASTEP.

Pour l'approximation GGA la conductivité optique maximale correspond à une énergie de 2.49eV dans le domaine visible et dans le domaine ultraviolet on trouve quelque pic de la conductivité optique. La conductivité optique maximale dans l'ultraviolet est située à une énergie de 39.86 eV. Pour l'approximation LDA le maximale de conductivité optique a les

énergies 2.58eV dans le domaine visible et dans le domaine ultraviolet on trouve quelque pic de conductivité optique, le maximale de conductivité dans ultraviolet à une énergie de 39.61eV. La conductivité optique pour les deux approximations GGA et LDA tend vers zéro Pour des énergies supérieures à 74eV.

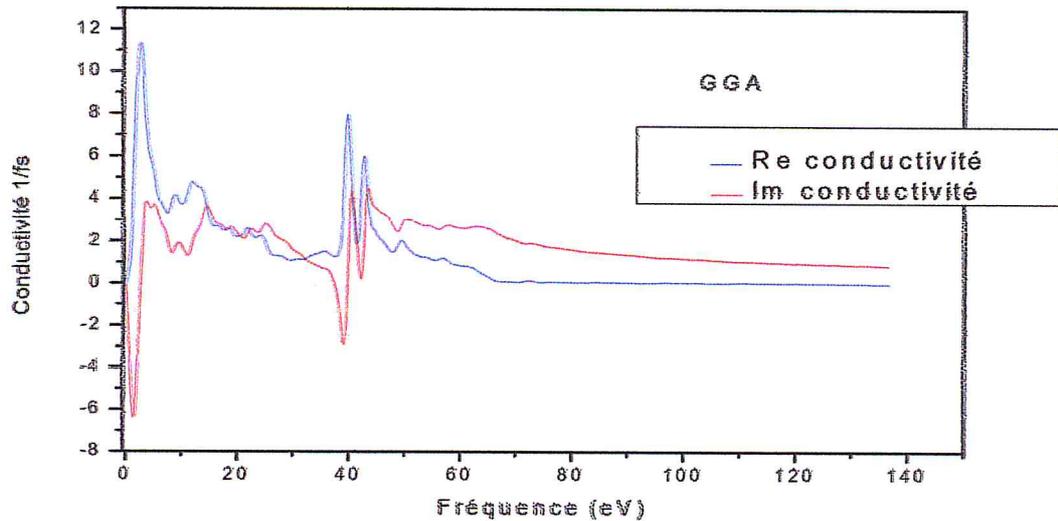


Figure V. 22: Conductivité optique de Ru_2VAl pour l'approximation GGA

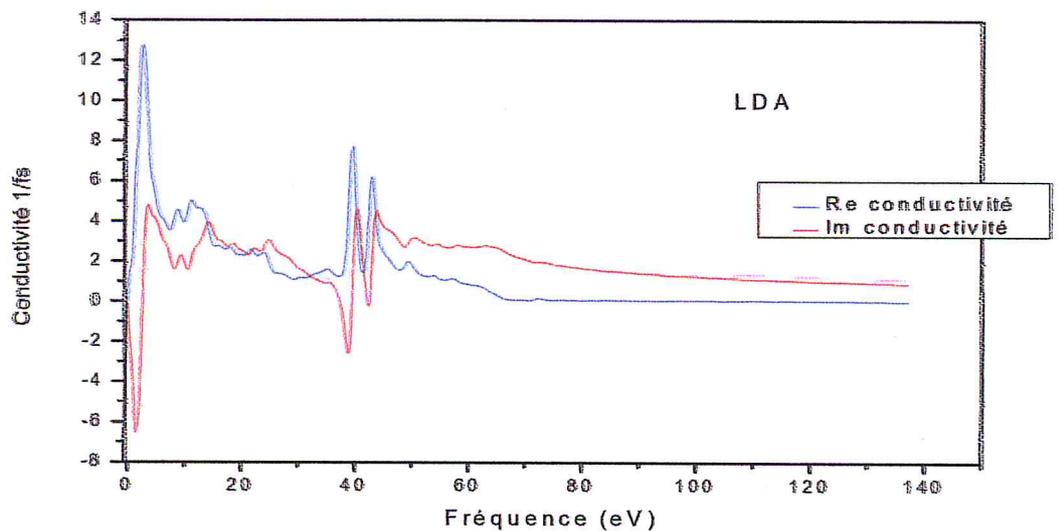


Figure V. 23 : Conductivité optique de Ru_2VAl pour l'approximation LDA

Tableau V. 10 : Les valeurs maximales de conductivité optique sur visible pour GGA et LDA

	GGA	LDA
Fréquence (eV)	2.49	2.58
Domaine	Visible	Visible

V.4.6 Fonction perte d'énergie :

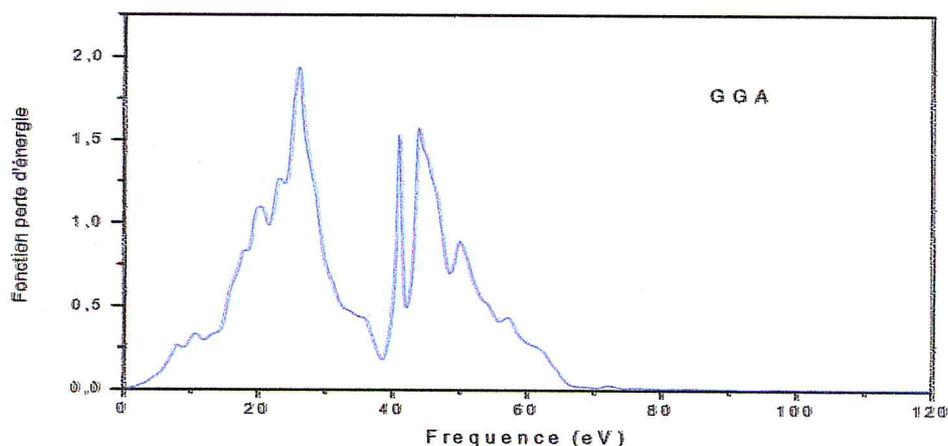
Une autre propriété qui peut être calculée à partir de la constante diélectrique complexe est la fonction de perte d'énergie. Il décrit l'énergie perdue par un électron traversant un matériau diélectrique homogène.

$$L(\omega) = \text{Im} \left(\frac{-1}{\varepsilon(\omega)} \right)$$

Pour l'approximation GGA la perte d'énergie est très faible dans le visible et l'infrarouge. La perte d'énergie augmente dans le domaine ultraviolet. Une perte maximale d'énergie se situe à 25.85eV.

Pour l'approximation LDA la perte d'énergie est très faible dans le visible et l'infrarouge. La perte d'énergie est maximale dans le domaine ultraviolet et se situe à une énergie de 25.73eV.

La perte d'énergie pour les deux approximation GGA et LDA tend vers zéro pour les fréquences supérieures à 74.5.

**Figure V. 24 :** Fonction perte d'énergie pour l'approximation GGA

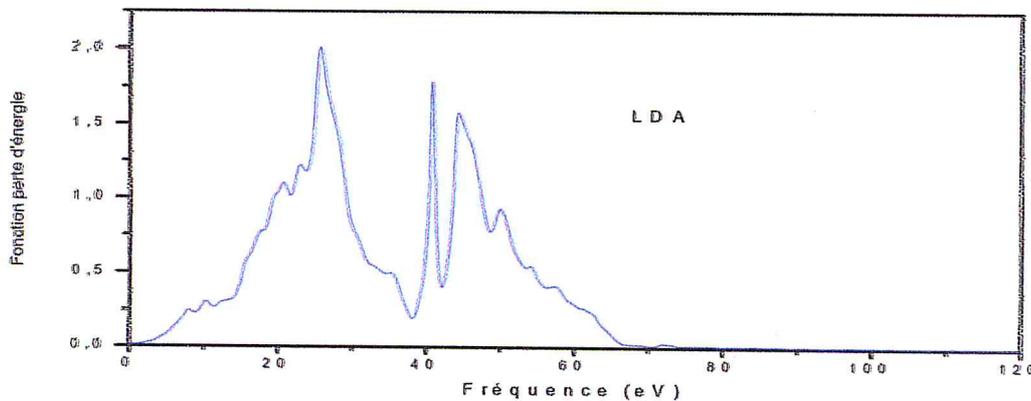


Figure V. 25 : Fonction perte d'énergie pour l'approximation LDA

Connexion aux observables expérimentaux

Expérimentalement, les paramètres optiques les plus accessibles sont les coefficients d'absorption, $\alpha(\omega)$ et de réflexion, $R(\omega)$. En principe, étant donné la connaissance de ces deux grandeurs, les parties réelle et imaginaire de N peuvent être déterminées par les équations :

$$\alpha = \frac{2k\omega}{c}, \quad R = \left| \frac{1-N}{1+N} \right|^2 = \frac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2}, \quad \text{et } \varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = N^2$$

Et permet l'expression en termes de constante diélectrique complexe. Cependant, en pratique, les expériences sont plus compliquées que le cas de l'incidence normale considérée ci-dessus. Les effets de polarisation doivent être pris en compte et la géométrie peut devenir assez complexe (par exemple, transmission à travers des films multicouches ou incidence sous un angle général). CASTEP prend en charge les calculs polarisés en spin des propriétés optiques pour les systèmes magnétiques. Seules les transitions entre les états ayant le spin sont autorisées. CASTEP prend en charge les calculs polarisés en spin des propriétés optiques pour les systèmes magnétiques. Seules les transitions entre les états ayant la même rotation sont autorisées. Pour une discussion plus générale de l'analyse des données optiques, voir Palik (1985).

Connexion à la structure électronique

L'interaction d'un photon avec les électrons dans le système est décrite en termes de perturbations dépendant du temps des états électroniques de l'état fondamental. CASTEP fournit actuellement deux approches pour les calculs de propriétés optiques ; l'un est basé sur des orbitales Kohn-Sham standard de DFT et l'autre utilise une théorie DFT (TD-DFT) dépendant du temps plus précis mais beaucoup plus longue en temps.

Conclusion

Dans ce travail, à l'aide du code CASTEP on a étudié les propriétés structurales, électroniques, et optiques du matériau Ru_2VAl qui est un composé intermétallique de type CFC, de la famille des full-Heusler, en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) et l'approche des pseudopotentiels (PP) à ondes planes (PW). On a basé notre travail sur la méthode GGE-PBE et LDA-CA-PZ.

Pour les deux méthodes nous avons étudié la convergence du système en fonction de l'énergie de coupure et en fonction du nombre de points k . on a fixé l'énergie de coupure à 500 eV et le nombre de points k à 24. Nous avons comparé la convergence du système en fonction du paramètre de maille avec le paramètre de maille optimisé. La valeur trouvée par GGA donne le même paramètre que par LDA. L'optimisation du paramètre de maille avec U-Hubbard est la même que celle de l'approximation GGA.

La prédiction des propriétés électroniques montre que le Ru_2VAl est un métal car chevauchement des bandes de valence avec les bandes de conduction. Nous avons calculé les propriétés optiques linéaire telles que la fonction diélectrique, le coefficient d'absorption, la réflectivité et l'indice de réfraction, la conductivité et la fonction des pertes électroniques.

Tandis que pour les propriétés optiques la réflectivité maximale est dans le domaine visible et l'absorption maximale est sur le domaine ultraviolet, pour l'indice de réfraction les approximations GGA et LDA sont différentes respectivement 7.277895 et 11.140481. Pour la fonction diélectrique, les approximations GGA et LDA sont différentes elle aussi sachant que $\epsilon(0)$ respectivement 52.85 et 122.19. Pour la conductivité optique son maximal est dans le domaine visible quant à la fonction d'énergie très faible dans le domaine visible et élevée dans le domaine ultraviolet.

Référence Introduction

- [1] P. Arnaud, "chimie physique" édition Dunod (2001)
- [2] Frédéric Mazaleyrat. Matériaux magnétiques: "Les nouveaux matériaux". École d'ingénieur. Supélec, Gif-sur-Yvette, France. 1999.
- [3] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220
- [4] Hamza Abbassa , Soria Hadjri-Mebarki , Bouhalouane Amrani ,, Tayeb Belaroussi Kouider Driss Khodja , Pascal Aubert, Theoretical investigation of new Heusler alloys Ru₂VGa_{1-x}Al_x
- [5] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard et al. Z. Kristallogr. 220, 576 (2005).

Référence Chapitre I

- [1] Dr S. Keite , Métaux et alliages constitutifs des matériaux et objets pour contact alimentaire , 1^{re} Edition
- [2] Dr S.Bensaada, ELABORATION DES METAUX FERREUX (FONTES ET ACIERS)
- [3] A.Mamahan and R.c.Alberts, Phys. Rev. 31, 1909 (1985)
- [4] Chimie organométallique (1ère partie) Poly pp 219-233 et 240-243.
- [5] F. Heusler, W. Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [6] F. Heusler, Verh DPG 5(1903) 219.
- [7] P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, Landolt-Börnstein - group III condensed matter, vol. 19C. Berlin: Springer; 1988. 75-184.
- [8] L. Ritchie, G. Xiao, Y. Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, Phys Rev B 68 (2003)104330
- [9] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani, Phys Rev Lett 79 (1997) 1909.
- [10] M. Morcrette, D. Larchera, J.M. Tarascona, K. Edstrom, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray, Electrochim Acta 52 (2007) 5339.
- [11] O. Heusler, Ann Phys 19 (1934) 155.
- [12] A.J. Bradley, J.W. Rodgers, Proc Roy Soc A 144 (1934) 340.
- [13] V.V. Surikov, V.N. Zhordochkin, T.Y. Astakhova, Hyperfine Interact 59 (1990)469.
- [14] N. Lakshmi, A. Pandey, K. Venugopalan, Bull Mater Sci 25 (2002) 309.
- [15] Sanchayita Mondal*, Chandan Mazumdar, R. Ranganathan Structural and Transport Properties of Two New Heusler Type Ru₂VAl and Ru₂VGa Compounds. AIP Conf. Proc. 1536, 825-826 (2013)
- [16] Hamza Abbassa ,Soria Hadjri-Mebarki,Bouhalouane Amrani,Tayeb Belaroussi, Kouider Driss Khodja , Pascal Aubert,Journal of Alloys and Compounds 637 (2015) 557–563

- [9] G. P. Srivastava, D. Weaire, "The theory of the cohesive energies of solids", *Adv. Phys.*, **26**, 463-517 (1987).
- [10] V. Milman, B. Winkler, J. A. White, C. J. Pickard, M. C. Payne, E. V. Akhmatkaya, R. H. Nobes, "Electronic structure, properties and phase stability of inorganic crystals: A pseudopotential plane-wave study", *Int. J. Quantum Chem.* **77**, 895-910 (2000).
- [11] H. M. Al Allak, S. J. Clark, "Valence-band offset of the lattice-matched s-FeSi₂ (100)/Si(001) heterostructure", *Phys. Rev. B*, **63**, 033311 (2001).
- [12] J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules- Theory and Computational Methods* (Cambridge University Press UK, 2006).
- [13] L. Kleinman and O. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* **48** (1982) 1425
- [14] G. B. Bachelet, D. R. Hamann and M. Schuller, *Phys. Rev. B* **26**, 4199 (1982).
- [15] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- [16] K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B*, **47**, 10142-10153 (1993).

Référence Chapitre IV

- [1] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie* (Deuticke, 1937).
- [2] R. Feynman, *Phys. Rev.* **56** (1939) 340.
- [3] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **23**, (1955) 1833
- [4] S. Laval, *Physique des semi-conducteurs III-V*, Ecole d'été d'optoélectronique (2002).

Référence Chapitre V

- [1] F. D. Murnaghan, *N. Acad. Sci. U. S. A.* **30**, 5390 (1994).
- [2] Schlegel, *J. Comp. Chem.* **3**, 214 (1982).
- [3] Sanchayita Mondal*, Chandan Mazumdar, R. Ranganathan, Ru₂VAl and Ru₂VGa: Two New Heusler-Type Compounds. *AIP Conf. Proc.* **1536**, 825-826 (2013)

