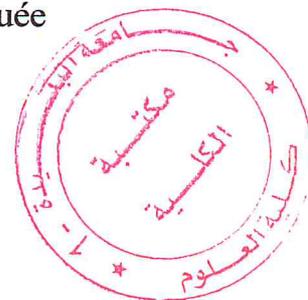
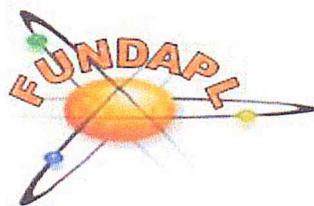


République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Saad Dahleb Blida 1



Faculté des sciences
Département de physique
Laboratoire Physique fondamentale et appliquée



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 optiques d'un alliage ternaire Ru_2TiSi

Présenté par :

M^{lle} KOURAD Zineb

Soutenu le 2/07/ 2018 devant le jury composé de :

GUESMIA Abdelkader	M.C.B	Université de Blida 1	Président
SIDOUMOU Mouhamed	M.C.A	Université de Blida 1	Encadreur
BENZEKKOUR Nadjet	M.C.B	Université de Blida 1	Examinatrice

Blida 1 - 2017/2018-

Remerciements

Avant tout, El hamdou Li « Allah » qui m'a aidé à réaliser ce travail.

Mes remerciements les plus sincères vont à mon encadreur Mr SIDOUMOU Mouhamed, maitre de conférences « A » à l'Université Saad Dahleb Blida1, pour ses conseils, sa disponibilité.

Je remercie aussi les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail, Mes remerciements s'adressent aussi à mes enseignants du Département de Physique, ainsi qu'à tous les membres du laboratoire FUNDAPL.

Je remercie également Mr GUEZMIR pour m'avoir appris énormément de choses très importants.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mes parents qui m'ont certainement donné le goût de la connaissance à mes frères et mes sœurs, à mes amis les plus proches je les remercie d'avoir m'aider chacun à sa manière je cite Lezerg Meriem, Lamri Meriem, Azoug Kelthoum, et Amari nesrine.

Résumé :

Ce travail porte sur l'étude des propriétés structurales (paramètre de maille), électronique (structure de bande et densité d'états) et optique (permittivité diélectrique, conductivité optique, indice de réfraction etc...) de l'alliage ternaire Ru_2TiSi en utilisant le code CASTEP. Ce dernier est basé sur le principe de la théorie de la fonctionnel de la Densité (DFT) couplé avec Les méthodes des pseudopotentiels (PPs) et des ondes planes (PWs). On utilise l'approximation du gradient généralisée de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) et l'approximation de la densité locale de Perdew et Zunger (LDA-PZ) pour l'Energie d'échange et de corrélation. Enfin on compare nos résultats obtenus par calculs *ab initio* avec les résultats expérimentaux disponible.

Abstract:

This work is based on the study of the structural properties (lattice parameter), electronic structure (band structure and density of states) and optical properties (dielectric permittivity, optical conductivity, refractive index etc. ...) of the ternary alloy Ru_2TiSi using the CASTEP code. The CASTEP code is based on the principle of functional density theory (DFT) coupled with the methods of pseudopotentials (PPs) and plane waves (PWs). We use the Perdew-Burke-Ernzerhof generalized gradient approximation (GGA-PBE) and the Perdew and Zunger local density approximation (LDA-PZ) for exchange and correlation energy. Finally, we compare our results obtained by *ab initio* calculations with the available experimental results.

ملخص.

يخص هذا العمل دراسة الخصائص البنيوية (معامل الشبكة) والإلكترونية (بنية النطاق وكثافة الحالات) والخصائص الضوئية (السماحية العازلة ، الناقلية الضوئية ، معامل الانكسار ، الخ ...) لسبيكة Ru_2TiSi باستخدام الكود CASTEP. ويستند هذا الأخير على مبدأ نظرية الكثافة الدالية (DFT) إلى جانب أساليب pseudopotentials (PPs) وموجات الطائرة (PWs). نستخدم تقريب التدرج المعمم Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) وتقدير الكثافة المحلية Perdew و Zunger (LDA-PZ) لطاقة التبادل والارتباط. وأخيراً ، نقارن نتائجنا التي تم الحصول عليها من خلال حسابات المبدء الأولي مع النتائج التجريبية المتاحة.

Nomenclature

DFT Théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory*)

LDA Approximation de la densité locale (*Local Density Approximation*)

LSDA Approximation de la densité de spin locale (*Local Spin Density Approximation*)

GGA Approximation du gradient généralisé (*Generalized Gradient Approximation*)

PP Pseudopotentiel (*Pseudo-potential*)

ZB Zone de Brillouin (*Brillouin zone*)

Eg Bande interdite (*Energy band gap*)

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

TDOS/PDOS Densité d'états totale/partielle (*Total/Partial density of states*)

TABLES DES MATIERES

ملخص

Abstract

Résumé

Remerciements

Nomenclature

Liste des Figures

Liste des Tableaux

Introduction générale	1
CHAPITRE 1 : Les Full-Heuslers.	3
1.1. Les métaux de transition	3
1.2.1. Généralités	3
1.2.2. Propriétés	4
1.2.3. Utilisations et applications	4
1.2. Les full-Heuslers	5
1.2.1. Généralités	5
1.2.2. Propriétés	5
1.2.2.1. Les propriétés structurales	5
1.2.2.2. Les propriétés magnétiques et la semi-métallique	6
1.2.3. Utilisations et applications	7
1.3. Le composé Ru ₂ TiSi	7
1.4. Structure cristalline résultats antérieurs obtenus par calculs et expérimentalement	7
Références	
CHAPITRE 2 : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.	9
2.1. Approche abinitio	9
2.2. Equation de Schrödinger	9
2.3. Approximation de Born-Oppenheimer	9
2.4. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	10
2.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn	10
2.4.2. Approche de Kohn-Sham	11
2.4.3. Energie d'échange-corrélation dans la méthode de Kohn-Sham	11
2.4.4. Approximations de l'échange-corrélation dans la densité locale (LDA)	12
2.4.5. Approximations de l'échange-corrélation pour les systèmes magnétiques : la LSDA	12
2.4.6. Approximations de l'échange-corrélation dans le gradient généralisé (GGA)	12
Références	

CHAPITRE 3 : APPROCHE DES ONDES PLANES ET PSEUDOPOTENTIELS	13
3.1 Méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham	13
3.1.1. Équations de Kohn-Sham à résoudre	13
3.1.2. Les principales implémentations de la DFT	13
3.1.3. La base des fonctions d'ondes	13
3.1.4. Le champ self-consistent dans la DFT	14
3.2 Les méthodes employées dans le présent travail	15
3.2.1. L'approche d'ondes planes	15
3.2.1.1. Symétrie cristalline et théorème de Bloch	16
3.2.1.2. Echantillonnage de la zone de Brillouin	16
3.2.2. L'approche des pseudopotentiels (PP)	17
3.2.2.1. Concept des pseudopotentiels	17
3.2.2.2. Pseudopotentiels optimisés	18
Références	
CHAPITRE 4 : DESCRIPTION DU CODE CASTEP ET DETAILS DE CALCULS	20
4.1. Présentation du code CASTEP	20
4.2. L'optimisation de la géométrie avec CASTEP	20
4.3. Diagrammes de structure de bandes et de densité d'états	21
4.4. Méthode de calcul des Propriétés optiques	22
Références	
CHAPITRE 5 : Résultats et Discussions.	25
5.1. Détails de calcul	25
5.1.1. Etude de la convergence du système en fonction de l'Energie de coupure et en fonction de K-point dans la première zone de Brillouin irréductible	25
5.1.2. Etude de la convergence du système en fonction du paramètre de maille	28
5.2. Propriétés structurales	29
5.3. Propriétés électroniques	30
5.3.1. Structures de Bandes	30
5.3.2. Densités d'états (DOS)	33
5.4. Propriétés optiques	36
5.4.1. L'indice de réfraction	36
5.4.2. Fonction diélectrique	38
5.4.3. La réflectivité	40
5.4.4. La conductivité optique	42
5.4.5. L'Absorption	44
5.4.6. Fonction de perte d'énergie	46
Référence	
Conclusion générale	48

Listes des Figures :

Liste des Figures

Figure 1.1 : Un exemple d'orbitale 3d complètement remplie : le zinc	3
Figure 1.2 : Un exemple d'orbitales 3d incomplètement remplies : le fer	4
Figure 1.3 : Schéma des mailles d'un full-Heusler	6
Figure 1.4 : Représentation schématique de la densité d'états pour un semi- métal, métal et Semi-conducteur	6
Figure 1.5 : Les alliages Heusler de X_2YZ , nous avons deux sous réseaux magnétiques où nous pouvons trouver un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique	7
Figure 1.6 : Structure cellulaire unitaire des atomes de Co_2YAl : Co (rouge), Y (jaune) et Al (bleu).	7
Figure 3.1 : Cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.	15
Figure 3.2 : Représentation schématique de la construction de la pseudofonction d'onde et le pseudopotentiel.	17
Figure 4.1 : Interface graphique du code CASTEP	20
Figure 5.1 : La convergence de l'énergie totale en fonction de E_{cutf} pour k-point (12 12 12)	26
Figure 5.2 : La convergence de l'énergie totale en fonction de E_{cutf} pour k-point (12 12 12)	26
Figure 5.3 : La convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de k-point pour $E_{cutf}=500$ eV	27
Figure 5.4 : Convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de k-point pour $E_{cutf}=400$ eV	27

Figure 5.5 : La variation de l'énergie totale en fonction de volume de la maille conventionnelle pour l'approximation GGA	28
Figure 5.6 : La variation de l'énergie totale en fonction de volume de la maille conventionnelle pour l'approximation LDA	29
Figure 5.7 : La maille conventionnelle de Ru ₂ TiSi	30
Figure 5.8 : La maille primitive	30
Figure 5.9 : La première zone de Brillouin d'un réseau cubique à face centré	31
Figure 5.10 La structure des bandes de Ru ₂ TiSi dans l'approximation GGA	32
Figure 5.11 La structure des bandes de Ru ₂ TiSi dans l'approximation LDA	32
Figure 5.12 La densité d'état partielle PDOS de Ru ₂ TiSi dans l'approximation GGA	33
Figure 5.13 La densité d'état partielle PDOS de Ru ₂ TiSi dans l'approximation LDA	34
Figure 5.14 La densité d'états électronique DOS de Ru ₂ TiSi pour l'approximation GGA	34
Figure 5.15 La densité d'états électronique DOS de Ru ₂ TiSi pour l'approximation LDA	35
Figure 5.16 L'indice de réfraction de Ru ₂ TiSi pour l'approximation GGA et LDA	37
Figure 5.17 La fonction diélectrique de Ru ₂ TiSi pour l'approximation GGA et LDA	39
Figure 5.18 La réflectivité de Ru ₂ TiSi pour l'approximation GGA et LDA	41
Figure 5.19 La conductivité optique de Ru ₂ TiSi pour l'approximation GGA et LDA	43
Figure 5.20 L'Absorption de Ru ₂ TiSi pour l'approximation GGA et LDA	45
Figure 5.21 La fonction de perte de Ru ₂ TiSi pour GGA et LDA	47

Liste des Tableaux :

Tableau 5.1 Les propriétés structurales de Ru ₂ TiSi	29
Tableau 5.2 Paramètre de maille après optimisation	30
Tableau 5.3 Les valeurs calculées d'E _g comparée à d'autre résultat	33
Tableau 5.4 : Les valeurs des indices de réfraction n_0	38
Tableau 5.5 Les valeurs de la partie réelle de $\epsilon(0)$	40
Tableau 5.6 Les valeurs de des coefficients de Réflectivité R(0)	42

Introduction générale :

Dans ce mémoire nous allons étudier les propriétés électroniques, structurales et optiques d'un alliage ternaire de type Full-Heusler (Alliage de Heusler complètement) qui est Ru_2TiSi ou Ru (Ruthénium), Ti (Titane) et Si (Silicium) avec des méthodes du premier principe qui est la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [1,2]. Nous nous intéresserons au code CASTEP (Cambridge serial total Energy Package). Ce programme est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Il utilise une technique de couplage entre les ondes planes (PW) et la méthode du pseudo-potentiel (PP) [3]. Ce programme permet d'obtenir l'énergie totale à l'état fondamental du système.

Le manuscrit est composé de cinq chapitres :

Le premier chapitre comporte les alliages de type Heusler, qui sont classés en deux familles, la première famille est la famille "Full-Heusler" et la deuxième famille est la famille des alliages "semi-Heusler". Nous nous intéressons aux alliages de la première famille, ont une formule chimique de la forme X_2YZ . Dans notre cas $X = Ru$ et $Y = Ti$ sont des métaux de transitions et $Z = Si$ est un semi-conducteur. Le réseau cristallin des alliages Heusler est cubique à face centrée. Il est formé de quatre mailles cubiques à faces centrées (deux mailles d'atomes X, une d'atome Y et une d'atome Z).

Au chapitre 2 nous allons exposer le principe de la théorie fonctionnelle de la densité DFT énoncé par Hohenberg et Kohn (HK). Cette densité peut être obtenue par la résolution des équations de Kohn et Sham (KS) [4], pour un système d'équation de Schrödinger mono électronique par des approximations dites LDA [5] ou GGA [6].

Nous présentons dans le troisième chapitre comment résoudre les équations de Kohn-Sham, et on décrit les principaux détails sur les méthodes (la méthode des pseudo-potentiels et la méthode des ondes planes).

Dans le chapitre 4 on représentera le code CASTEP

Le chapitre 5 nous présentons et discutons les principaux résultats trouvés.

Nous terminons notre mémoire par une conclusion générale.

Références de l'introduction générale

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. Phys. Rev. 136, 386.4, 1964.
- [2] W. Kohn and L. J. Sham. Structural phase transitions of the polymorphs of CaSi_2 by means of Rietveld analysis of the x-ray diffraction. Phys. Rev. 140, 1113, 1965.
- [3] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard et al. Z. Kristallogr. 220, 576 (2005)
- [4] Kohn and L. J. Sham. Phys. Rev 140 (4A) 1133 (1965).
- [5] François Bottin, et Gilles Zerah, Parallélisation d'un code de calcul de structure électronique. 26 janvier 2007.
- [6] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).

Chapitre I :

Les full-Heuslers

CHAPITRE I : Les full-Heuslers.

1.1. Les métaux de transition :

1.2.1. Généralités :

Les métaux de transition se caractérisent par la présence des états « d ». Ils se divisent en trois différentes séries : la série 3d, 4d et 5f.

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, par exemple dans le titane Ti ($3d^2 4s^2$) et le Ruthénium Ru ($4d^7 5s^1$).

Les métaux de transition sont caractérisés par une grande énergie de cohésion avec un maximum pour les métaux réfractaires comme Cr, Mo et W. Ils peuvent se présenter sous forme d'oxyde métallique de transition comme CoO, NiO...etc., qui cristallisent dans une structure NaCl, leurs propriétés de liaison sont liées aux interactions de recouvrement et à l'énergie électrostatique [1].

La caractéristique principale des métaux de transition est de présenter une couche d'orbitales «d» incomplètement saturée en électrons. Les 5 orbitales «d» se remplissent progressivement par acquisition de 1 à 10 électrons, selon une des règles de Hund.

La règle de HUND

C'est un principe empirique : lorsqu'une couche d'orbitales est occupée par des électrons, la distribution s'effectue de manière à ce que les électrons occupent un nombre maximal d'orbitales de cette couche.

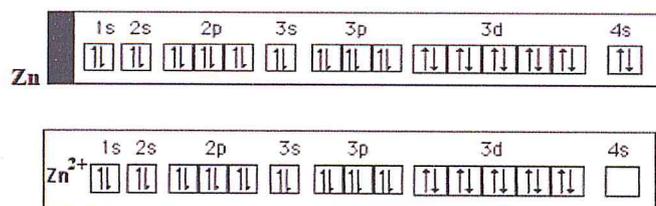


Figure 1.1 Un exemple d'orbitale 3d complètement remplie : le zinc.

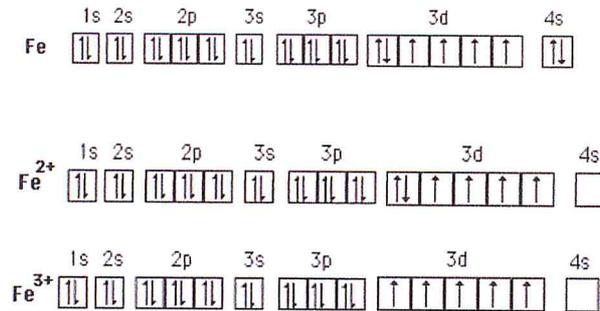


Figure 1.2 Un exemple d'orbitales 3d incomplètement remplies : le fer

Les orbitales 3d du fer non ionisé sont incomplètement remplies : elles ne contiennent que 6 électrons. Cette particularité explique le caractère paramagnétique intense du fer. Le nombre d'électrons célibataires atteint un maximum dans les cas de Fe^{3+} [3].

1.2.2. 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 dans le tableau périodique, qui ont au contraire un point de fusion assez bas. Ces propriétés proviennent de la capacité des électrons de la sous-couche d à se délocaliser dans le réseau métallique. Dans les substances métalliques, plus le nombre d'électrons partagés entre les noyaux est grand, plus la cohésion du métal est grande [2]. Ils possèdent des caractéristiques intéressantes 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.

1.2.3. Utilisations et applications :

1) Importance biologique :

Des molécules contenant des éléments de transition interviennent dans les processus biochimiques de nombreux systèmes vivants, la plus connue étant la molécule complexe d'hémoglobine, contenant du fer, et qui transporte l'oxygène dans le sang de tous les vertébrés et de certains invertébrés.

2) Importance industrielle

On trouve les éléments de transition partout, dans l'industrie mécanique comme éléments structuraux (fer, aciers, fonte) aux industries électriques et électrotechniques (conductivité

magnétisme), dans l'industrie des pigments (fer –bleu de Prusse-, titane, zinc ...) à la catalyse homogène et hétérogène. Beaucoup de métaux de transition sont utilisés directement comme catalyseurs dans des procédés chimiques industriels et dans les convertisseurs catalytiques anti-pollution dans les pots d'échappement, par exemple :

- Le fer est utilisé dans le procédé Haber pour la synthèse de l'ammoniac.
- Le nickel est le catalyseur pour 'hydrogénation' dans l'industrie de la margarine. Elle catalyse l'addition d'hydrogène à un atome de carbone alcène = double liaison carbone. Ce processus convertit les huiles végétales insaturées en fusion plus élevée de graisses saturées qui sont plus simples «à tartiner» avec un couteau.

1.2. Les full-Heuslers :

1.2.1. Généralités

Les alliages Heusler sont des composés ternaires de type ferromagnétique, Ils ont été découverts par Friedrich Heusler en 1903, en étudiant l'alliage Cu_2MnSb bien que ses trois éléments constitutifs ne soient pas des matériaux magnétiques présentent une aimantation non nulle en les combinant [4,5]. Les alliages Heusler sont classés en deux familles nous étudions les composés ou alliages Heusler. Ils sont des matériaux ternaires semi-conducteurs ou métalliques avec une stœchiométrie de type 01:01:01 (également connus sous le nom "Half-Heusler") ou de type 02:01:01 connu sous le nom du " Full-Heusler".

Les Heusler ont la formule générale X_2YZ , où X et Y sont des métaux de transition et Z est souvent un semi-conducteur ou Al.

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 la fin, par exemple Co_2MnSi , Fe_2VAl [6,7].

1.2.2. Propriétés

1.2.2.1. Propriétés structurales

La maille cristalline des alliages Heusler est cubique. Dans le cas des Full-Heusler, elle est formée par quatre mailles cubiques faces centrées (deux mailles d'atomes X, une d'atomes Y et une d'atomes Z). Un schéma des mailles d'un Full-Heusler est présenté sur la figure 1.3

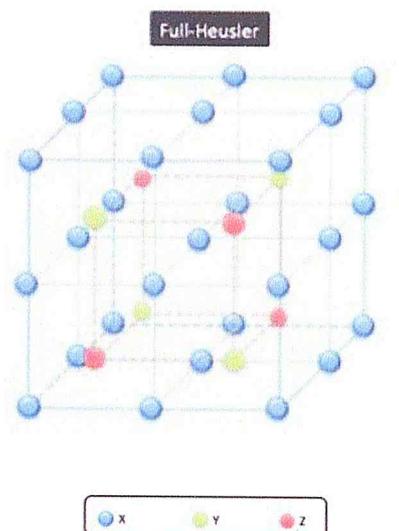


Figure 1.3 schéma des mailles d'un full-Heusler

1.2.2.2. Les propriétés magnétiques et la semi-métallique

L'intérêt majeur de certains alliages de Heusler est qu'ils peuvent être magnétiques et présenter une structure électronique très différente selon le spin : ainsi la bande de valence de spin majoritaire peut être métallique, alors que la bande de valence de spin minoritaire peut être isolante ou semi-conductrice (Figure 1.4).

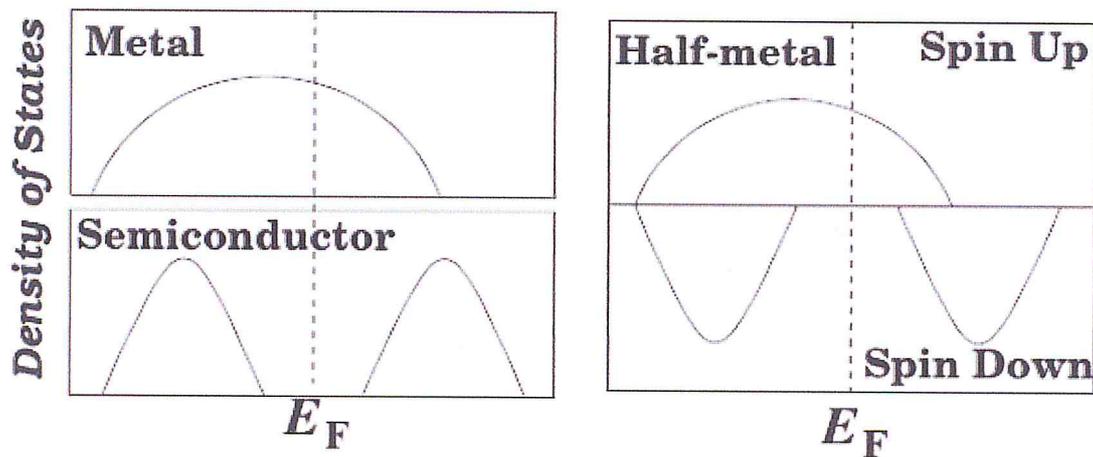


Figure 1.4. Représentation schématique de la densité d'états pour un semi-métal, métal et semi-conducteur [8].

Dans les composés Heusler X_2YZ on a deux atomes X qui occupent les sites tétraédriques, ce qui permet une interaction magnétique entre les atomes X et la formation d'un second sous-réseau magnétique plus délocalisé (figure 1.5).

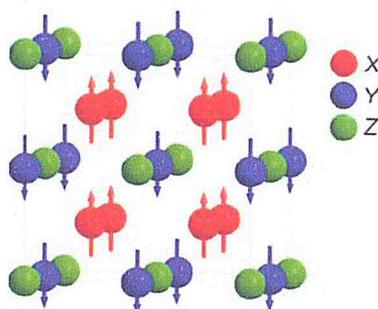


Figure 1.5 Les alliages Heusler de X_2YZ , nous avons deux sous réseaux magnétiques où nous pouvons trouver un couplage ferromagnétique ou antiferromagnétique.

1.2.3. Utilisations et applications

La spintronique est une nouvelle branche dans la recherche en nanotechnologie, qui est la combinaison de trois supports d'information: la charge de l'électron, le spin de l'électron et le photon. [11-12]. Ces trois supports représentent trois branches différentes de la technologie d'information et de communication (TIC), traitement des données avec le transport des électrons, stockage d'information avec l'assemblage des spins et enfin le transfert des données avec les connexions d'optique.

1.3. Le composé Ru_2TiSi

Composés à savoir Ru_2TiSi avec 24 électrons de valence, le paramètre de maille de Ru_2TiSi est 5.95 \AA [9], Balk a également synthétisé Ru_2TiSi et rapporté son paramètre de réseau à 5.96 \AA , il a également indiqué que ce matériau est diamagnétique.

1.4. Structure cristalline résultats antérieurs obtenus par calculs et expérimentalement

Les composés X_2YZ Heusler cristallisent dans la structure cubique L_{21} (groupe d'espace $N^\circ 225$)

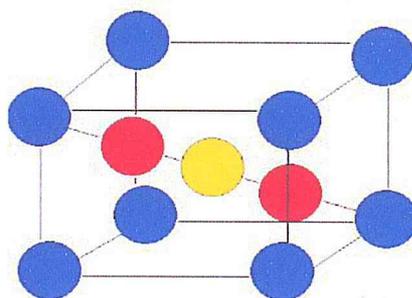


Figure. 1.6 Structure cellulaire unitaire des atomes de Co_2YAl : Co (rouge), Y (jaune) et Al (bleu).

Structure de Co_2YAl : Co (rouge) atomes sont à la $(1/4, 1/4, 1/4)$ et $(3/4, 3/4, 3/4)$ Y (jaune) à $(1/2, 1/2, 1/2)$ et Al (bleu) atomes à $(0, 0, 0)$. La structure cubique L_{21} est constituée de quatre f.c.c inter-pénétrantes. Sous-réseaux, dont deux sont également occupés par Co. Les deux sous-réseaux fcc de co-site se combinent pour former un sous-réseau cubique simple comme le montre la figure I.5. [10].

Références de chapitre I :

- [1] A.Mamahan and R.c.Alberts, Phys. Rev. 31, 1909 (1985).
- [2] Chimie organométallique (1ère partie) Poly pp 219-233 et 240-243.
- [3] Gerloch M, Constable EC. Transition metal chemistry. Editions VCH, Weinheim, New York, Tokyo, 2000, 211 p
- [4] F. Heusler, W.Starck, E. Haupt, Verh DPG 5 (1903) 220.
- [5] F. Heusler, Verh DPG 5(1903) 219.
- [6] L. Ritchie, G. Xiao, Y.Ji, T.Y. Chen, C.L. Chien, M. Zhang, Phys Rev B 68 (2003)104330.
- [7] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U.Mizutani, Phys Rev Lett 79 (1997) 1909.
- [8] I. Galanakis and P. H. Dederichs: Half-Metallicity and Slater-Pauling Behavior in the Ferromagnetic Heusler Alloys, Lect. Notes Phys. 676, 1–39 (2005).
- [9] S. Krishnaveni, M. Sundareswari, RESEARCH ARTICLE, 2017
- [10] D. P. Rai, A. Shankar¹, Sandeep, L. R. Singh, M. Jamal, S. J. Hashemifar, M. P. Ghimire, R. K. Thapa , Armenian Journal of Physics, vol. 5, 105 (2012).
- [11] M.Ziese and M. J. Thornton (ed) 2001 Spin Electronics (Berlin: Springer).
- [12] G A Prinz 1998 Science 282 1660.

Chapitre II :

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

Chapitre II : Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.

2.1.Approche ab-initio :

Les méthodes de type *ab-initio* sont basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Elles utilisent divers formalismes mathématiques qui sont décrites dans la partie présentée ci-dessous.

2.2.Equation de Schrödinger :

La description mathématique complète d'une molécule, incluant à la fois les effets quantiques et relativistes, est un formidable défi, en raison des petites échelles et des grandes vitesses impliquées.

Comme aucune théorie relativiste de la mécanique quantique complète ne convient à la description des molécules, cette discussion commence par la forme non relativiste, indépendante du temps, de la description de Schrödinger [1] :

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

Où \hat{H} est l'Hamiltonien du système, Ψ est la fonction d'onde, et E l'énergie. En générale, Ψ est une fonction des coordonnées des noyaux (\mathbf{R}) et des électrons (\mathbf{r}).

L'Hamiltonien \hat{H} est donné par la relation suivante :

$$H_{\text{tot}} = T_e + T_N + V_{e_e} + V_{N_N} + V_{N_e} \quad (\text{I.2})$$

Où T_N est l'énergie cinétique des noyaux et T_e celle des électrons. Les trois autre quantités V_{e_e} , V_{N_N} et V_{N_e} sont des termes d'interaction répulsives (électron-électron, noyau-noyau) et attractives (noyau-électron).

2.3.L'approximation de Born-Oppenheimer :

L'équation (I.2) peut ensuite être simplifiée grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer (BO) qui permet le découplage du mouvement des électrons et celui des noyaux. La fonction d'onde Ψ se met alors sous la forme d'un produit de deux fonctions d'ondes, la première ne dépendant que des coordonnées des électrons et la deuxième ne dépendant que des coordonnées des noyaux [2] :

$$\Psi \approx \Psi_{BO} = \Psi_{elec} \times \Psi_{noyaux}$$

La masse des électrons est beaucoup plus faibles que celle des noyaux. On peut alors considérer les noyaux comme fixes par rapport aux électrons. Ainsi, dans l'équation (I.2) le terme T_N qui représente l'énergie cinétique des noyaux est négligeable et le terme V_{NN} qui représente l'énergie

potentielle des noyaux est constant. On peut alors résoudre l'équation de Schrödinger pour ces approximations sur les noyaux.

L'équation de Schrödinger est ramenée à un système à deux équations indépendantes comme suit :

$$H_{elec} = T_e + V_{ee} + V_{Ne} \quad (I.3)$$

$$H_{noyaux} = T_N + V_{NN} \approx V_{NN} \quad (I.4)$$

Cette équation traduit l'évolution d'un système à N corps et reste encore difficile à résoudre, on aura ainsi recours à des approximations supplémentaires.

2.4. La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) :

La théorie fonctionnelle de la densité commence avec un théorème de Hohenberg et Kohn (1964) [3], plus tard généralisé par Levy (1979) [4], qui stipule que toutes les propriétés de l'état fondamental sont des fonctionnelles de la densité de charge ρ . Plus précisément, l'énergie totale E_t peut s'écrire comme :

$$E_t[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + Exc \quad (I.5)$$

Où : $T[\rho]$ est l'énergie cinétique d'un système de particules de densité non-interactives

$U[\rho]$ Est l'énergie électrostatique classique due aux interactions coulombiennes.

Exc Inclut toutes les contributions de plusieurs corps à l'énergie totale, en particulier les énergies d'échange et de corrélation.

2.4.1. Théorèmes de Hohenberg et Kohn

2.4.2. Premier théorème :

Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V_{ext}(\mathbf{r})$, le potentiel $V_{ext}(\mathbf{r})$ est déterminé à une constante additive près par la densité $\rho(\mathbf{r})$ de la particule dans son état fondamentale [5].

2.4.3. Second théorème :

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

l'état fondamental du système est la valeur qui minimise cette fonctionnelle. La densité $\rho(\mathbf{r})$ qui lui est associée correspond à la densité exacte $\rho(\mathbf{r})$ de l'état fondamental [5].

2.4.4. Approche de Kohn-Sham : [6]

L'état fondamental du système électronique peut être décrit par une densité fonctionnelle d'électrons $E(\rho)$. La forme exacte de la fonctionnelle reste inconnue, mais il existe certaines approximations pour différents systèmes électroniques [7]. Cette approche permet de remplacer l'équation de Schrödinger à plusieurs électrons par une autre équation à une seule particule où les interactions entre électrons sont décrites par un champ effectif externe.

L'intérêt de la reformulation introduite par Kohn et Sham est que l'on peut maintenant définir un Hamiltonien mono-électronique et écrire les équations mono-électroniques de Kohn-Sham qui, contrairement à l'équation Schrödinger, peuvent être résolues analytiquement.

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

Kohn et Sham ont proposé un développement de l'énergie d'échange-corrélation dans le cas où la densité électronique varie lentement :

$$E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho_{\varepsilon_{XC}}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \int [|\nabla\rho|^2] \varepsilon_{XC}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$$

Où $E_{XC}(\mathbf{r})$ est la contribution à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz homogène.

Notons que $E_{XC}(\mathbf{r})$ est fonction de \mathbf{r} d'où la localité (contrairement à l'échange non local dans la théorie de Hartree_Fock HF). La LDA consiste à considérer $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$ comme une fonctionnelle locale de la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$, c'est-à-dire qu'elle dépend de la densité en \mathbf{r}

$$\varepsilon_{XC}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$$

La LDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité varie de manière non négligeable. Cependant, elle a certains désavantages, comme une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille [8]. L'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (de l'ordre de 1 à 2%).

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

En supposant que l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz réel (à priori inhomogène), $\varepsilon_{XC}(\rho)$ soit égale à l'énergie d'échange-corrélation par électron dans le gaz homogène de même densité $\rho(\mathbf{r})$, $\varepsilon_{XC}^{hom}(\rho)$, alors l'énergie totale d'échange-corrélation du gaz réel peut s'écrire :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho) d\mathbf{r}$$

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C$$

Où $\varepsilon_X(\rho)$ représente la partie échange et la partie ε_C représente la partie corrélation.

La partie échange est calculé via la fonctionnelle d'énergie formulée par Dirac :

$$\varepsilon_X(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \rho(\mathbf{r}) \right)^{1/3}$$

La partie corrélation, plus complexe, est évaluée de différente façon [9-10].

2.4.7. Approximations de l'échange-corrélation pour les systèmes magnétiques : la LSDA

Afin de rendre compte des effets de polarisation de spin, le principe de la LDA a été par la suite généralisé pour donner la LSDA « Local Spin Density Approximation », en modifiant la fonctionnelle de la densité pour prendre en compte les deux états de spin :

$$E_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) d\mathbf{r}$$

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

Cependant, on peut introduire une prise en compte de ces variations en utilisant l'approximation du gradient généralisé, GGA « Generalized Gradient Approximation ». On considère alors un gaz d'électron qui varie de façon uniforme. La GGA tient compte du gradient de la densité électronique pour étendre le terme purement local pris en considération par la LDA en remplaçant la fonction $\varepsilon_{XC}(\rho)$ par une fonction locale doublement paramétrée par la densité et l'amplitude de son gradient $\varepsilon_{XC}(\rho, |\nabla\rho|)$:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}(\rho, |\nabla\rho|) d\mathbf{r}$$

Référence de chapitre II :

- [1] "Computational results obtained using software programs from Dassault Systèmes Biovia Corp.. The *ab initio* calculations were performed with the DMol³ program, and graphical displays generated with Materials Studio. "
- [2] M. Born, R.Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, Ann.Physik 389 (1927) 457
- [3] Hohenberg, P.; Kohn, W. "Inhomogeneous electron gas", *Phys. Rev. B*, **136**, 864-871 (1964).
- [4] Levy, M. "Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the *v-representability* problem", *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **76**, 6062-6065 (1979).
- [5] P.Hohenberg and W.kohn, Phys.Rev.136 B, 864, (1964)
- [6] W. kohn and L.J.Sham, « Self-consistent equations including exchange and correlation effects »,Physical Review 140,A1133 (1965)
- [7] V.V.Nemoshkalenko, V.N. Antonov, « Methods of computation physics in solid state theory. Band theory of metals »[in Russian], kiev(1985)
- [8] E Sjöstedt, L Nordström and D. J. Singh 2000 Solid State Commun. 114, 15.
- [9] P.H.T. Philipsen, E.J. Baerends, Cohesive energy of 3d transition metals: Density functional theory atomic and bulk calculations,Phys. Rev. B, 54 (1996) 5326.
- [10] J.P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, Phys. Rev. B23 (1981) 5048.

Chapitre III :

APPROCHE DES ONDES PLANES ET PSEUDOPOTENTIELS

Chapitre III : APPROCHE DES ONDES PLANES ET PSEUDOPOTENTIELS

3.1. Méthodes de résolution des équations de Kohn-Sham

3.1.1. Equation de Kohn-Sham à résoudre

Dans le formalisme de la DFT de Kohn-Sham, on doit résoudre l'équation aux valeurs propres suivante :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H[\rho(\mathbf{r})] \right] \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

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

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N f_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.2)$$

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

$$V_{ext}(\mathbf{r}) = -\sum_{I=1}^p Z_I / |\mathbf{r} - \mathbf{R}_I| \quad (3.3)$$

Le potentiel d'échange-corrélation V_{XC} est défini par l'une des expressions vues dans le 2^{ème} chapitre (GGA, LDA, ...). Le potentiel de Hartree V_H est donnée par l'intégral de la densité :

$$V_H[\rho(\mathbf{r})] = \int d\mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}') / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \quad (3.4)$$

A ce niveau, la résolution des équations de Kohn-Sham nécessite deux choix importants :

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

3.1.2. Les principes implémentations de la DFT

3.1.3. La base des fonctions d'ondes :

L'idée commune à l'ensemble des techniques basées sur la DFT, utilisées pour les solides, Y compris la méthode pseudopotentiel à onde plane, est de n'est pas résoudre de façon directe l'équation (3.1), mais d'écrire préalablement les orbitales $\varphi_i(\mathbf{r})$ dans une base finie de fonctions $\phi_a(\mathbf{r})$. Les orbitales de Kohn-Sham peuvent être écrites sous forme de combinaison linéaire de ces orbitales de bases :

$$\varphi_i(\mathbf{r}) = \sum_{a=1}^M c_{ia} \phi_a(\mathbf{r}) \quad (3.5)$$

Ou ϕ_a sont les fonctions de base, et les c_{ia} 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_{ia} sont les seules variables dans le problème, et comme l'énergie totale dans la DFT est variationnelle, la résolution des équations self-consistance de Kohn-Sham permet de

déterminer les c_{ia} 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] :

$$E[\rho] = E_{ii}[\rho] + E_{XC}[\rho] + \sum_i^{occ} \varepsilon_i - \int \rho(\mathbf{r}) \left[\frac{1}{2} V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r} \quad (3.6)$$

3.1.4. Le champ self-consistent dans la DFT

La procédure habituelle de résolution autocohérente des équations de Kohn-Sham est décrite sur la figure 3.2. 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 autocohérente 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

$\rho_{in} = \sum_{at} \rho^{at} = \sum_n \rho_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$, avec \mathbf{R}_n et ρ_n , la position et la densité atomique du noyau n . Ensuite, à partir de ρ_{in} 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, $V_{ext}(\mathbf{r}) = \sum_n V_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$. Le potentiel de Hartree peut être calculé soit par intégration directe de la densité (équation 3.4), ou par résolution de l'équation de Poisson ($\nabla^2 V_H = -4\pi\rho$). Cette dernière est communément utilisée pour les solides, tandis que le calcul direct de l'intégrale (3.4) 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.

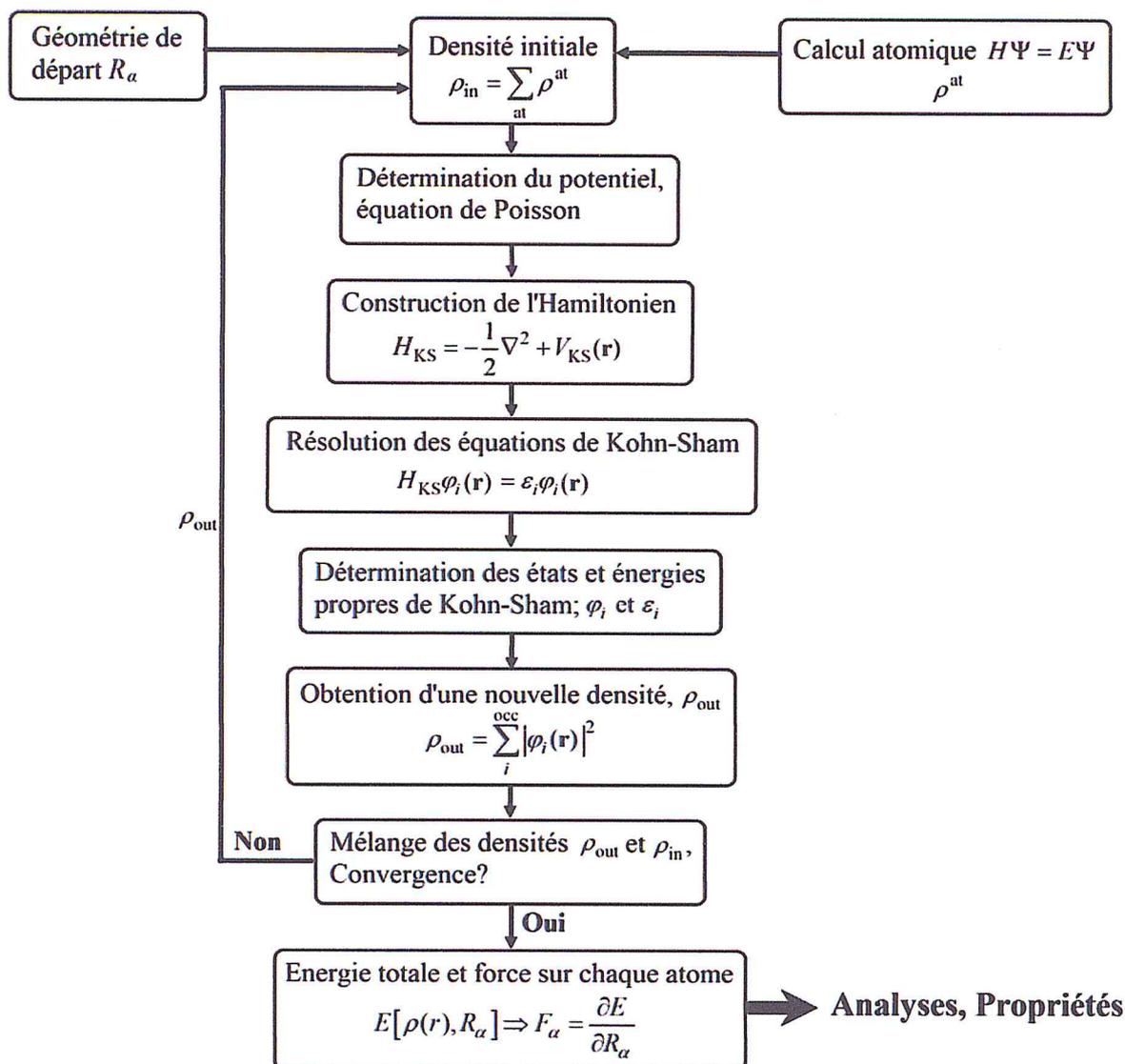


Figure 3.1 Cycle auto-cohérent de résolution des équations de Kohn-Sham.

3.2. Les méthodes employées dans le présent travail

3.2.1. L'approche d'ondes planes

Le code CASTEP utilise une base d'ondes planes pour définir les fonctions d'ondes. Ce choix permet de prendre avantage du caractère périodique du système étudié. Puisque les électrons se déplacent dans un potentiel effectif périodique $V_{eff}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V_{eff}(\mathbf{r})$, \mathbf{R} étant un vecteur de translation du réseau. Les fonctions d'onde seront de nature périodique. On peut par conséquent les représenter par un ensemble complet de composantes de Fourier :

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_q c_{i,q} \times \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \exp(iq \cdot \mathbf{r}) \equiv \sum_q c_{i,q} \times |q\rangle \quad (3.7)$$

3.2.1.1. Symétrie cristalline et théorème de Bloch

La description des réseaux cristallins est basée sur l'hypothèse que les atomes sont positionnés de manière régulière et périodique et forment une structure qui se répète périodiquement dans les trois directions de l'espace et d'une façon infinie. Le potentiel cristallin agissant sur les électrons possède la périodicité du réseau :

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}) \quad (3.8)$$

Où $\mathbf{R} = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3$ est le vecteur de translation du réseau directe, avec $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ et \mathbf{a}_3 sont les vecteurs unitaires déterminant la périodicité du réseau dans les trois directions de l'espace, et l_1, l_2 et l_3 sont des entiers. Notamment, la densité électronique et le potentiel effectif de Kohn-Sham sont ainsi périodiques et ont \mathbf{R} comme vecteur de translation :

$$\rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \rho(\mathbf{r}) \text{ Et } V_{eff}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V_{eff}(\mathbf{r})$$

La variance par symétrie de translation a été décrite d'une façon plus avantageuse dans le théorème de Bloch [16] en 1929. Car toute fonction mono électronique d'un réseau cristallin $\phi_k^n(\mathbf{r})$ peut être exprimée comme le produit d'une onde plane $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$.

$$\phi_k^n(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_k^n(\mathbf{r}) \quad \text{Avec} \quad u_k^n(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_k^n(\mathbf{r}) \quad (3.9)$$

\mathbf{K} est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin (noté ZB) du réseau réciproque du cristal, et n l'indice de bande.

La base d'onde est Complète et orthonormale et de ce fait toute fonction continue normalisable peut être développée sur une base d'onde plane par conséquent une fonction périodique $u_k^n(\mathbf{r})$ peut être décomposée sur une base discrète d'onde planes dont les vecteurs d'onde appartiennent au réseau réciproque :

$$u_k^n(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}}^{n,k} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$$

\mathbf{K} et Ω : représentés respectivement un vecteur du réseau réciproque et le volume de cellule de simulation.

3.2.1.2. Échantillonnage de la zone de Brillouin:

L'échantillonnage de la première zone de Brillouin de point \mathbf{k} pour calculer les sommes (intégrales) sur cette zone, comme par exemple quand on veut obtenir la densité en sommant

les modules carrés des orbitales de Kohn-Sham sur les k-points et les bandes occupées' Plus on a un grand nombre de k-point on gagne plus de précision mais le calcul est très long et ça nécessite du matériel informatique plus puissante performant.

3.2.2. l'approche des pseudopotentiels (pp) :

3.2.2.1. Concept des pseudopotentiels

La principale exigence de l'approche pseudopotentielle est de reproduire la densité de charge de valence associée aux liaisons chimiques. Il a été montré (Hamann et al. 1979) [4], que pour que les fonctions d'onde pseudo et tout électron soient identiques au-delà du rayon du cœur R_c , il faut que les intégrales des amplitudes au carré des deux fonctions soient les mêmes. Cela équivaut à exiger une conservation de la norme à partir de pseudo-fonctions d'onde, c'est-à-dire que chacune d'entre elles doit porter exactement un électron. Cette condition garantit que les propriétés de diffusion du pseudopotentiel sont reproduites correctement.

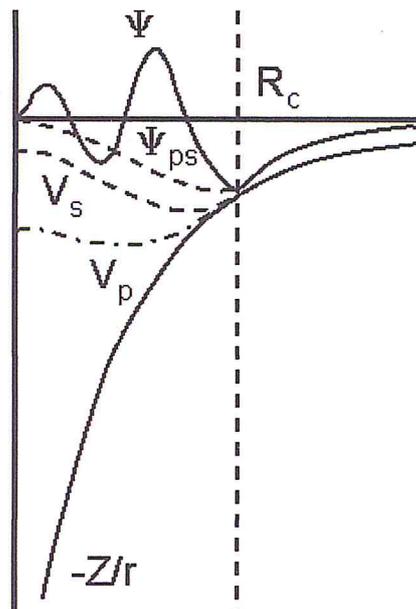


Figure 3.2 : Représentation schématique de la construction de la pseudofonction d'onde et le pseudopotentiel.

La méthode typique pour générer des pseudopotentiels est la suivante. Les calculs de tous électrons sont effectués pour un atome isolé dans une configuration électronique choisie (pas nécessairement dans l'état fondamental). Cela fournit des valeurs propres d'électrons de valence et des fonctions d'onde de valence pour l'atome (représenté par ψ sur la figure 3.2). Une forme paramétrée pour le pseudopotentiel ionique (ou la pseudo-onde) est choisie. Les paramètres sont ensuite ajustés, de sorte qu'un calcul de pseudo-atome avec le même potentiel de corrélation d'échange que dans l'atome tout électron donne des pseudo-ondes, ψ_{ps} , qui correspondent aux fonctions d'onde de valence hors rayon, R_c et pseudo-valeurs sont égaux aux valeurs propres de valence. Cette procédure implique une inversion directe de l'équation de Kohn-Sham radiale dans le cas où la pseudo-onde et non le pseudopotentiel lui-même sont paramétrés. Si chaque fonction d'onde, pseudo et tout électron, est normalisée à un, alors la contrainte de conservation de la norme est automatiquement satisfaite à la suite de l'appariement des fonctions d'onde en dehors de R_c .

Les pseudopotentiels ioniques sont construits avec R_c allant d'une à deux fois la valeur du rayon du noyau physique. Plus la valeur de R_c est petite plus le potentiel est difficile et transférable. L'effet conflictuel de R_c crée un compromis évident entre la précision et l'efficacité.

3.2.2.2. Pseudopotentiels optimisés

Un certain nombre de méthodes existent pour produire des pseudopotentiels qui sont optimisés par rapport à la coupure d'énergie requise dans les calculs à l'état solide.

Lin et al. (1993) [5], ont suggéré le schéma de génération suivant basé sur les travaux antérieurs de Rappé et al. (1990) [6] :

1. La pseudo-fonction d'onde $\psi_l(r)$ à l'intérieur d'un rayon de coupure est exprimée comme suit:

$$\psi_l^{ps}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^4 \alpha_i j_l(q_i r), \frac{j_l'(q_i R_c)}{j_l(q_i R_c)} = \frac{\psi_l'(R_c)}{\psi_l(R_c)}$$

Où $j_l(q_i r)$ sont des fonctions sphériques Bessel avec $(i-1)$ zéros entre $r = 0$ et $r = R_c$. La valeur du rayon de coupure est aussi grande que possible, ce qui correspond à une transférabilité satisfaisante du potentiel.

2. Les coefficients α_i sont déterminés à partir de la minimisation de l'énergie cinétique au-delà du vecteur de coupure q_c :

$$\Delta E_K(\{\alpha_i\}, q_c) = - \int_0^\infty dr \psi_l^{ps}(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_l^{ps}(\mathbf{r}) - \int_0^{q_c} dq q^2 |\psi_l^{ps}(\mathbf{q})|^2$$

Où q_c est choisi égal à q_4 de l'équation. CASTEP 5. Trois contraintes supplémentaires qui sont satisfaites en utilisant des multiplicateurs de Lagrange sont la normalisation de la pseudo-fonction d'onde et la continuité des deux premières dérivées de la pseudo-fonction d'onde en R_c .

3. L'étape standard d'inversion de l'équation radiale de Kohn-Sham produit un pseudopotentiel lisse avec des propriétés de convergence optimales.

Références de chapitre III :

- [1] C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques, A Primer in Density Functional Theory (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany 2003).
- [2] David J. Singh and Lars Nordstrom 'Plane-Waves, Pseudopotentials and the LAPW Method (Springer Science, New York, USA 2006).
- [3] F. Bloch. Z. Phys., 59 (1929) 208.
- [4] Hamann, D. R.; Schluter, M.; Chiang, C. "Norm-Conserving Pseudopotentials", *Phys. Rev. Lett.*, **43**, 1494-1497 (1979).
- [5] Lin, J. S.; Qteish, A.; Payne, M. C.; Heine, V. "Optimized and transferable nonlocal separable ab initio pseudopotentials", *Phys. Rev. B*, **47**, 4174-4180 (1993).
- [6] Rappe, A. M.; Rabe, K. M.; Kaxiras, E.; Joannopoulos, J. D. "Optimized pseudopotentials", *Phys. Rev. B*, **41**, 1227-1230 (1990).

Chapitre IV :

DESCRIPTION DU CODE CASTEP ET DETAILS DE CALCULS

Chapitre IV : DESCRIPTION DU CODE CASTEP ET DETAILS DE CALCULS

4.1. Présentation du code CASTEP

L'ensemble des calculs présentés dans ce manuscrit ont été réalisés en utilisant le code CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package). CASTEP [1] est un code dans lequel les électrons de valence sont décrits sur une base d'onde plane. L'action des noyaux atomiques et des électrons de cœur est décrite par un pseudopotentiel.

Plusieurs fonctionnelles sont disponibles dont la LDA et la GGA.

CASTEP utilise la DFT pour la résolution de l'équation de Schrödinger et emploi des conditions périodiques, des supercellules et l'intégration sur la zone de Brillouin (ZB). L'échantillonnage de la zone de Brillouin se fait par la méthode Monkhorst-Pack [2]. Cette dernière méthode permet de générer un quadrillage uniforme le long des trois axes de l'espace réciproque. La symétrie du système est utilisée pour réduire le nombre de points k de la cellule primitive. Les forces exercées sur les atomes, le tenseur des contraintes et par conséquent les déplacements atomiques et les variations des paramètres de la maille cristalline sont toujours symétrisés. De ce fait, le groupe d'espace ne peut jamais devenir plus bas lors d'un calcul d'optimisation avec CASTEP

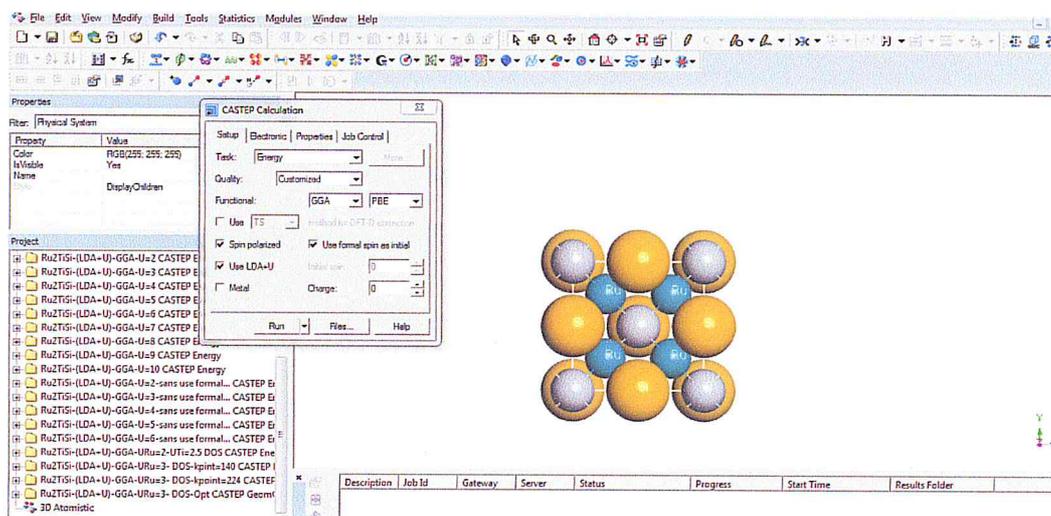


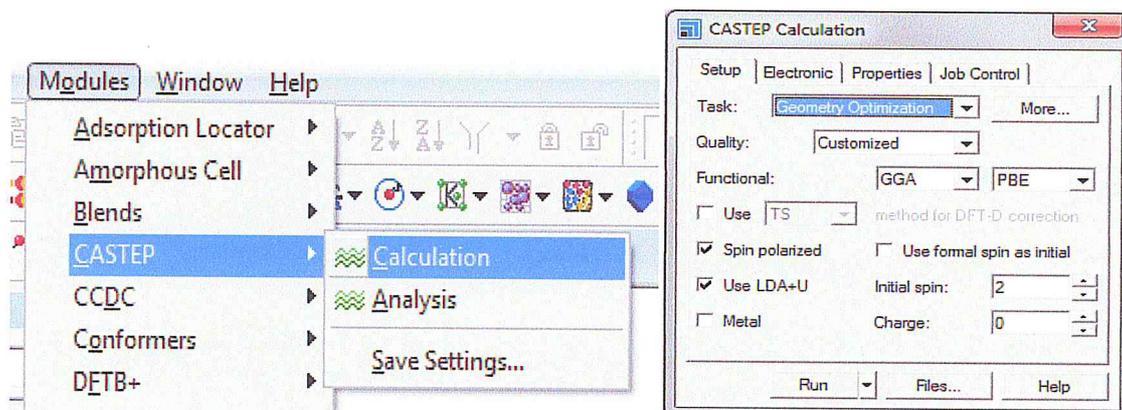
Figure 4.1 Interface graphique du code CASTEP

4.2. L'optimisation de la géométrie avec CASTEP

L'optimisation des géométries constitue souvent la première étape de l'étude théorique d'une molécule ou d'un solide, car ce processus nous permettra d'obtenir des résultats comparables avec les résultats expérimentaux de la littérature.

Une fois les principaux paramètres sont fixés pour une énergie totale minimale, l'optimisation de la géométrie peut être entamée en procédant comme suit :

Nous choisissons : **Modules**→**CASTEP**→**Calculation**.



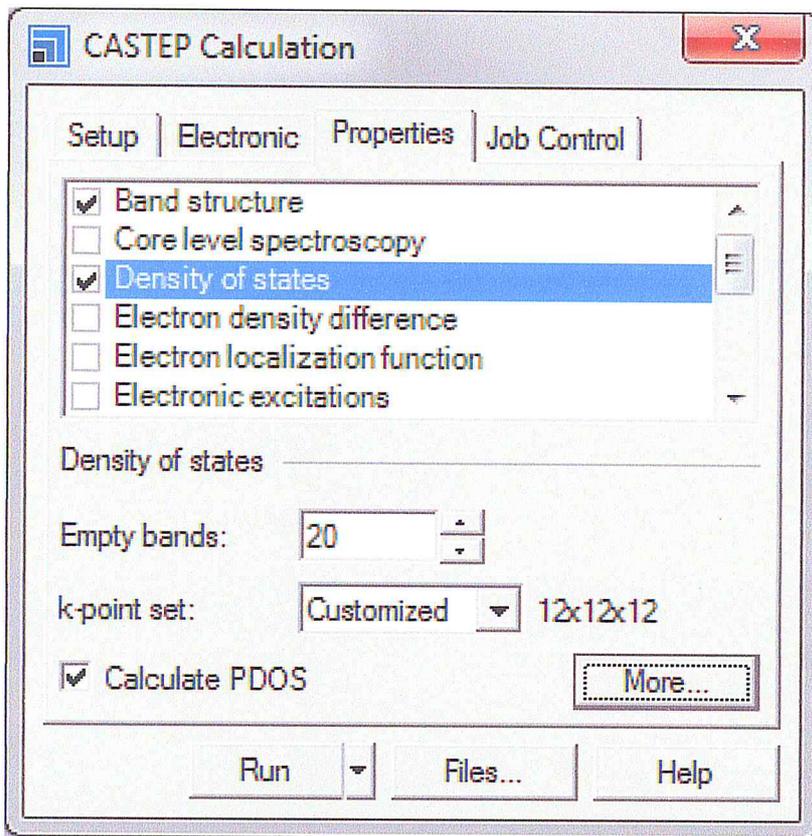
Puis **Setup**→**Task: Geometry Optimisation** →**Quality: Customized** →**Functional: GGA/PBE** ou **LDA**

4.3. Diagrammes de structure de bandes et de densité d'états électronique

La structure de bandes électroniques des solides révèle les valeurs propres associées aux bandes de conduction et de valence suivant des directions spécifiques dans la zone de Brillouin d'une structure particulière de cristal.

Une des raisons les plus importantes pour calculer la structure de bandes électroniques est de déterminer la bande interdite (l'énergie de gap).

Dans CASTEP Calculation nous choisissons dans la fenêtre **Properties**, les propriétés que nous souhaitons calculer, comme c'est présenté au-dessous :



Un deuxième outil d'analyse des résultats est constitué des courbes de densité d'états électroniques totale ou partielle (DOS ou PDOS). Nous la sélectionnons sur la liste des propriétés et nous cliquons view.

4.4 Méthode de calcul des Propriétés optiques

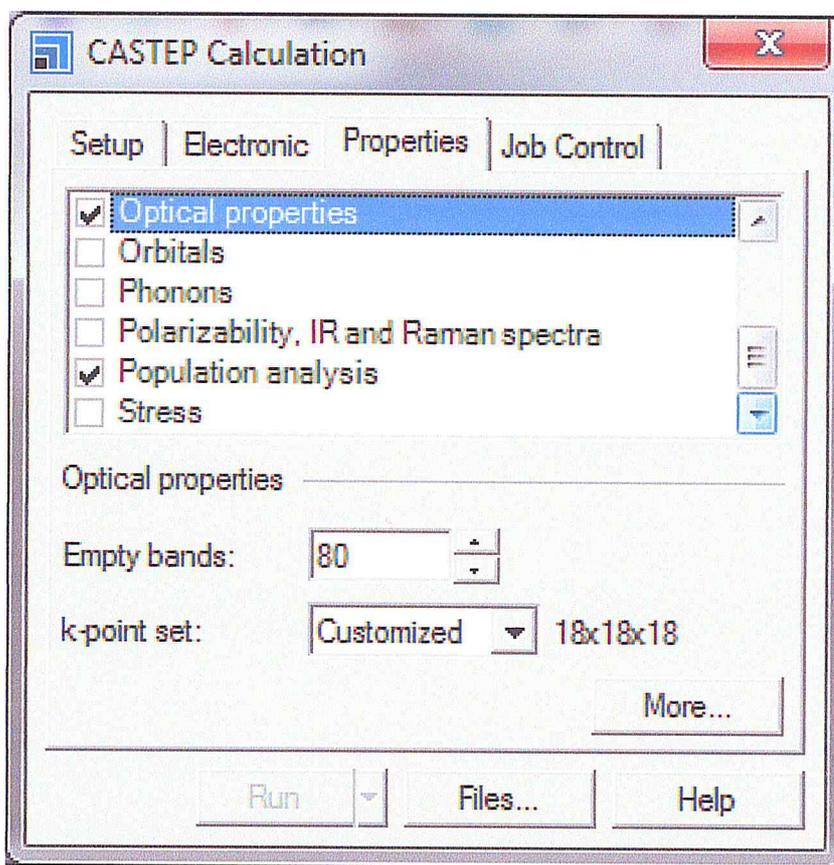
Afin de trouver les propriétés optiques de Ru₂TiSi nous suivons également les étapes précédentes :

CASTEP→Calculation→ Setup→task : energy

Spin polarised, use LDA+U, initial spin=2

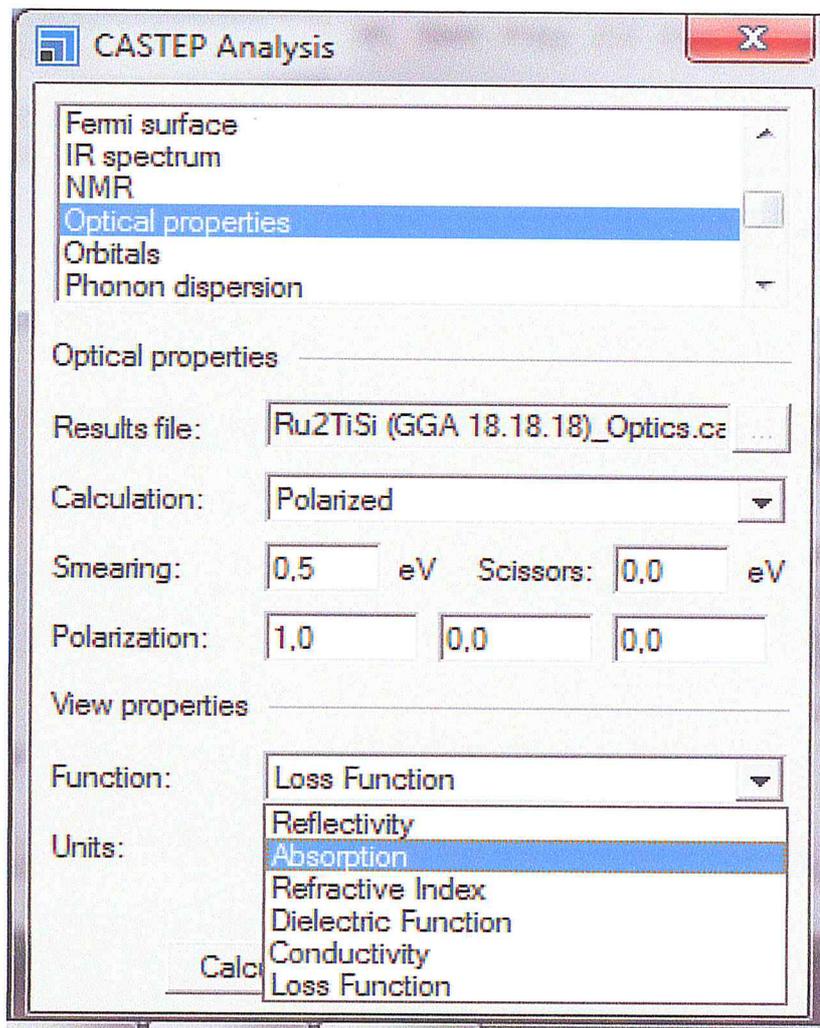
Electronic→Ecutof=500 ev, K-point=56

Properties→Optical Properties→Empty Bands=80→K-point =165



D'abord nous sélectionnons la zone de Brillouin puis nous choisissons :

Modules→CASTEP→Analysis, dans la fenêtre CASTEP Analysis, nous sélectionnons Optical Properties puis on choisit une des propriétés par exemple Absorption et nous cliquons sur Calculate puis View, et on obtient le spectre de l'absorption. La même procédure a été suivie pour déterminer les spectres caractérisant les autres propriétés.



Références de chapitre IV

- [1] M. C. Payne et al. *Rev. Mod. Phys.*, 64, (1992), 1045
- [2] Monkhorst H. J., Pack J. D., *Phys. Rev. B*, 13 (1976) 5188

Chapitre V :

Résultats et Discussions

Chapitre V : Résultats et discussion

5.1. Détails de calculs

5.1.1. Etude de la convergence du système en fonction de l'Energie de coupure et en fonction de K-point dans la première zone de Brillouin irréductible

Ce chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus par calculs des propriétés structurales, électroniques et optiques de l'alliage ternaire Ru_2TiSi . Nos calculs théoriques ont été réalisés par le programme CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Avant de calculer les propriétés électroniques, structurales et optiques, nous avons procédé à l'optimisation géométrique de la structure après le choix des principaux paramètres tels que : l'énergie de coupure E_{cutoff} et le nombre de K-points. La procédure est de faire varier l'énergie (E_{cutoff}) de 100 à 1000 eV pour chacune de ces valeurs, et on fixe le nombre de K-point (12x12x12), nous calculons l'énergie totale et nous traçons la courbe de variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie cut-off.

Après avoir fixé la valeur de E_{cutoff} , nous procédons à l'échantillonnage de la zone de Brillouin ZB. Nous suivons la même procédure de convergence que celle précédente pour déterminer le nombre K-point dans la première zone de Brillouin : les valeurs de K-point sont variées de (1x1x1) à (7x10x8).

Pour chacune de ces valeurs, nous calculons l'énergie totale en fonction des valeurs de K-point.

La Figure 5.1 et 5.2 montre respectivement la convergence de l'énergie totale en fonction de l'énergie de coupure pour les deux approximations GGA et LDA.

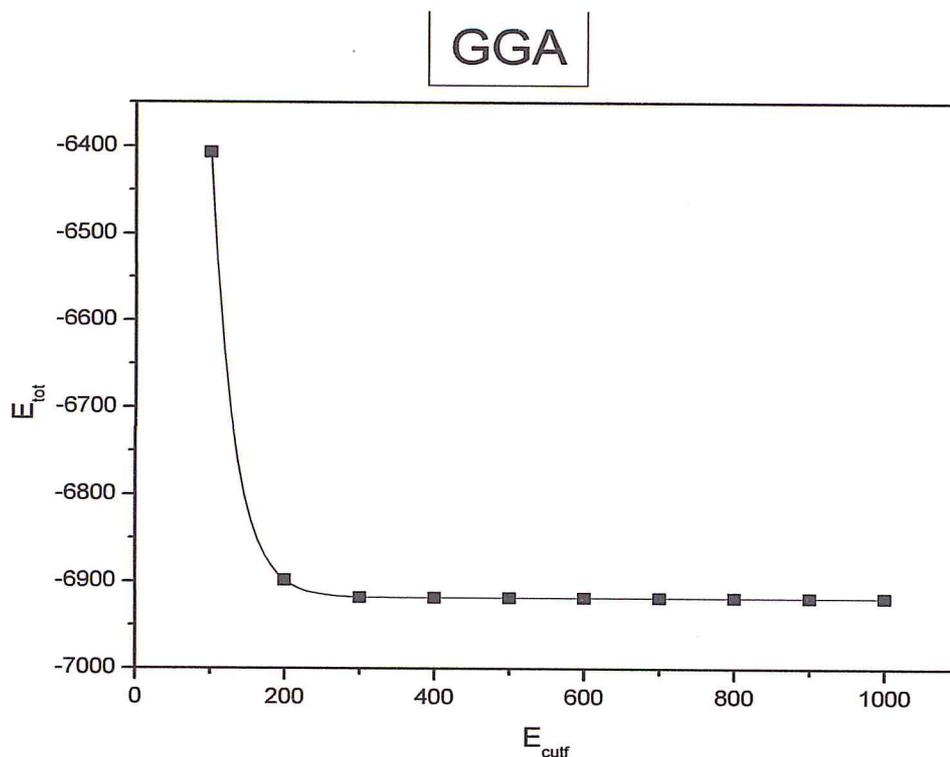


Figure 5.1 La convergence de l'énergie totale en fonction de E_{cutf} pour k-point (12 12 12)

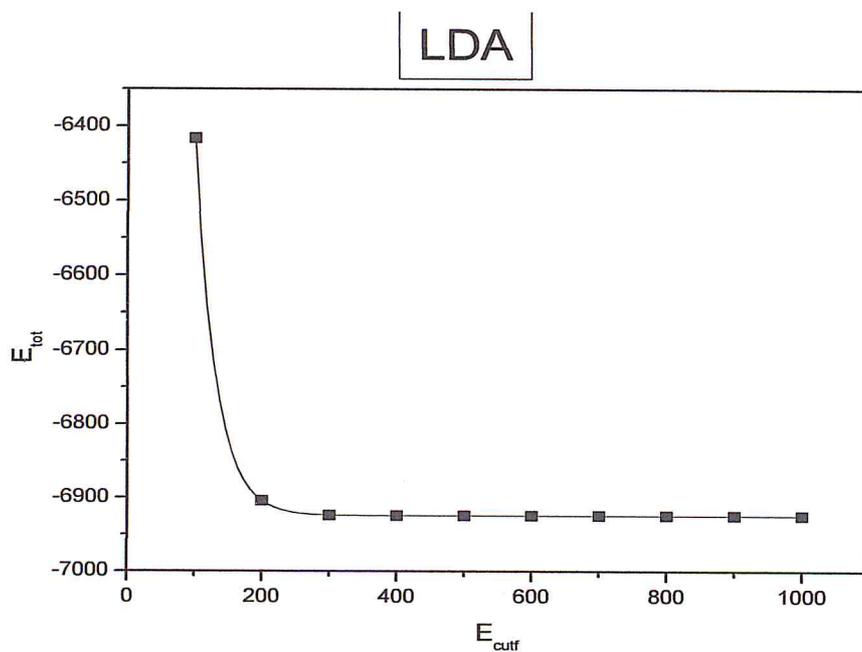


Figure 5.2 La convergence de l'énergie totale en fonction de E_{cutf} pour k-point (12 12 12)

La Figure 5.3 et 5.4 montre respectivement la convergence de l'énergie totale en fonction de K-point pour l'approximation GGA et LDA.

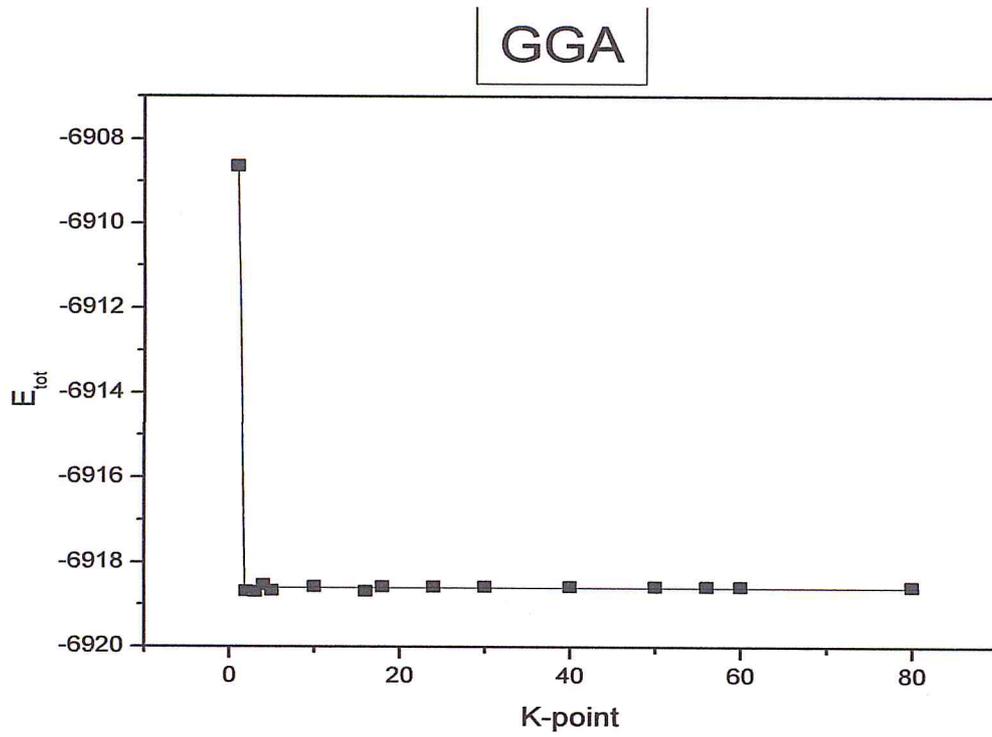


Figure 5.3 La convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de k-point pour $E_{cutf}=500\text{eV}$

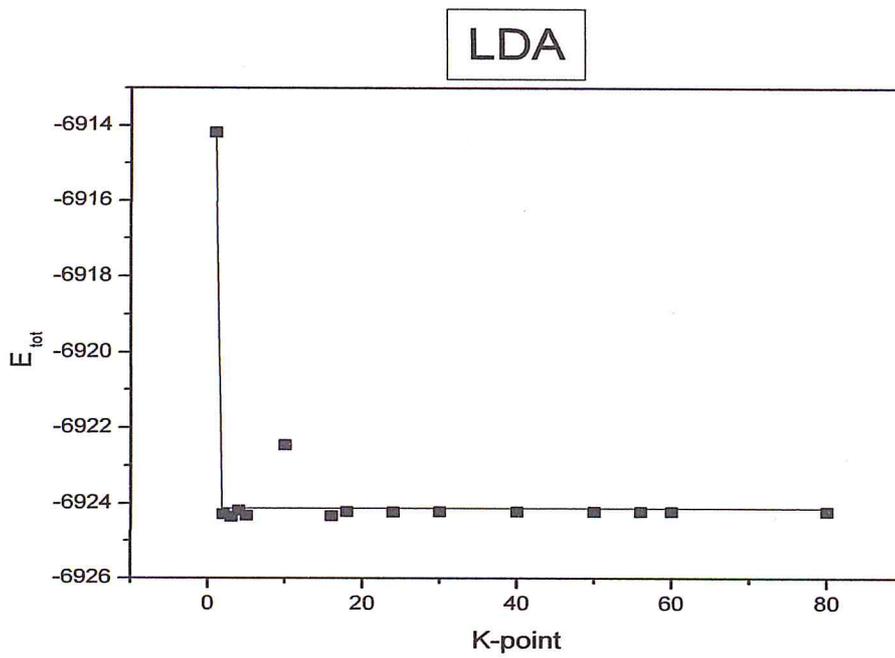


Figure 5.4 La convergence de l'énergie totale en fonction du nombre de k-point pour $E_{cutf}=400\text{ eV}$

5.1.2. Etude de la convergence du système en fonction du paramètre de maille

Pour déterminer les propriétés structurales à l'équilibre statique tel que le paramètre du réseau a_0 , le module de compressibilité B , on calcule l'énergie totale E_{tot} (eV) en fonction de volume de la maille primitive, on fit les point E_{tot} (eV) calculés par l'équation d'état de Murnaghan's [1] donnée par :

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

Où V_0 et E_0 sont le volume et l'énergie d'équilibre, à pression nulle pour une énergie totale minimal de la courbe $E_{tot}(V)$.

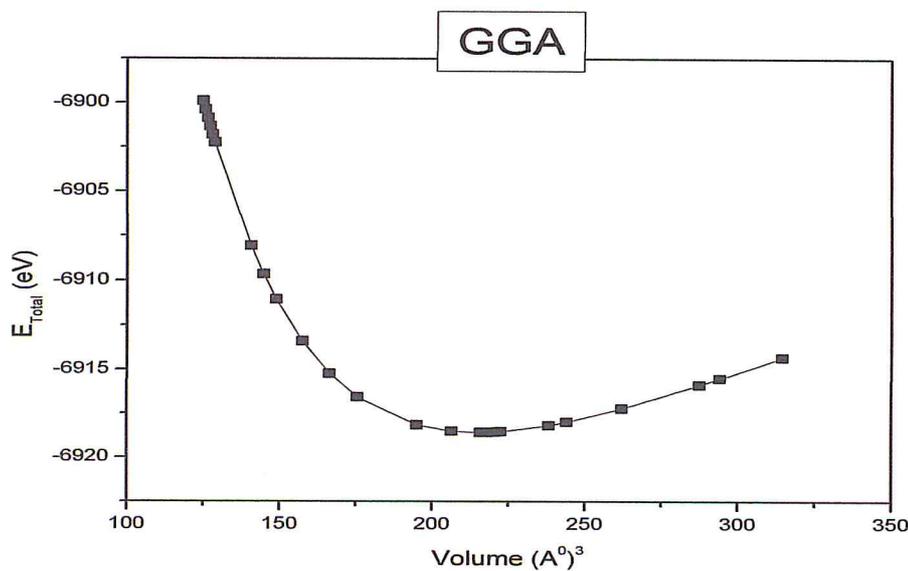


Figure 5.5 La variation de l'énergie totale en fonction du volume de la maille conventionnelle pour l'approximation GGA

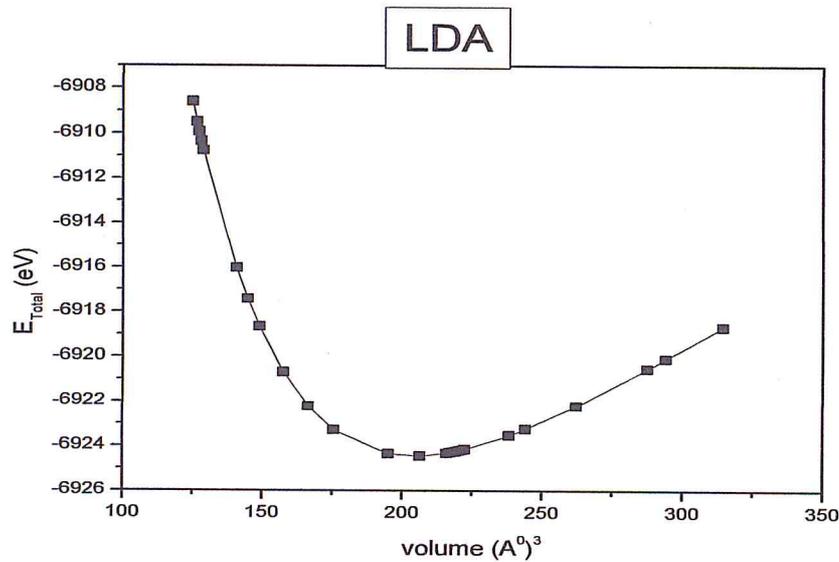


Figure 5.6 La variation de l'énergie totale en fonction de volume de la maille conventionnelle pour l'approximation LDA

Tableau 5.1 Les propriétés structurales de Ru₂TiSi

Méthode	$a(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$	B(Gpa)	B'
LDA	5,90	205,379	255,971	3,99156
GGA	6,01	217,081	229	3,8326
Résultats de la littérature	5,95 ^[3]	210,644 ^[3]	-	-

Les valeurs de paramètre de maille et le volume sont de bons résultats avec d'autres calculs de référence [3].

5.2. Propriétés structurales

Les propriétés structurales sont le point de départ de notre étude à cause de leur importance sur la compréhension des propriétés électronique et optique.

Tableau 5.2 Paramètre de maille après optimisation :

Composé	Paramètre de maille (Å)	Angle(°)	Groupe D'espace	Z	Etats de valence
Ru ₂ TiSi	a=b=c=6.03	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	Fm-3m $N^{\circ}=225$	Ru=44 Ti=22 Si=14	[Kr] 4d ⁷ 5s ¹ [Ar] 3d ² 4s ² [Ne] 3s ² 3p ¹

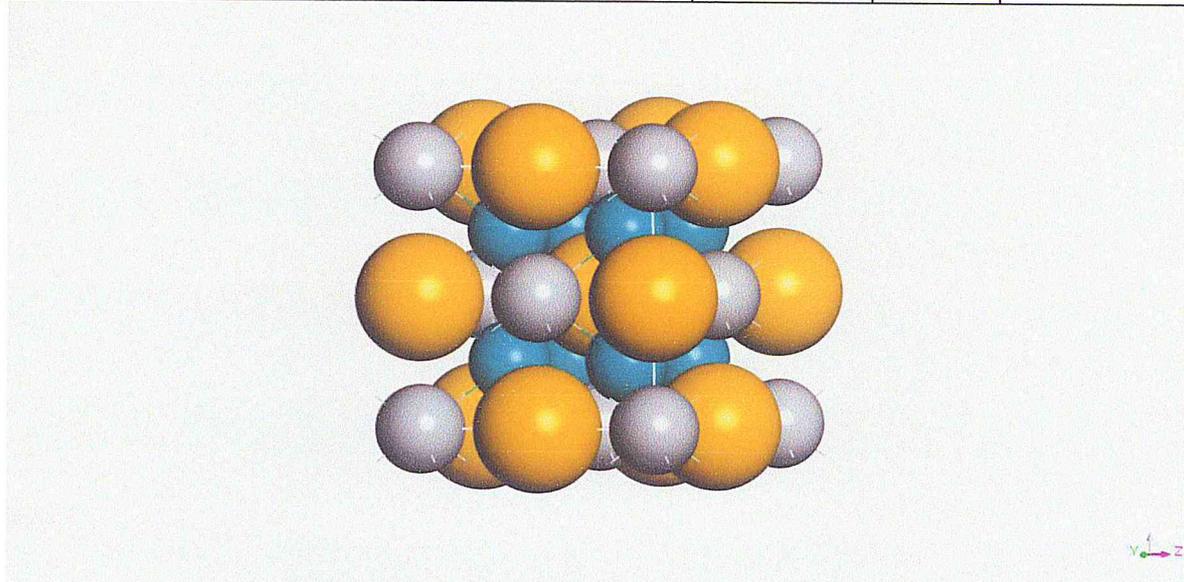
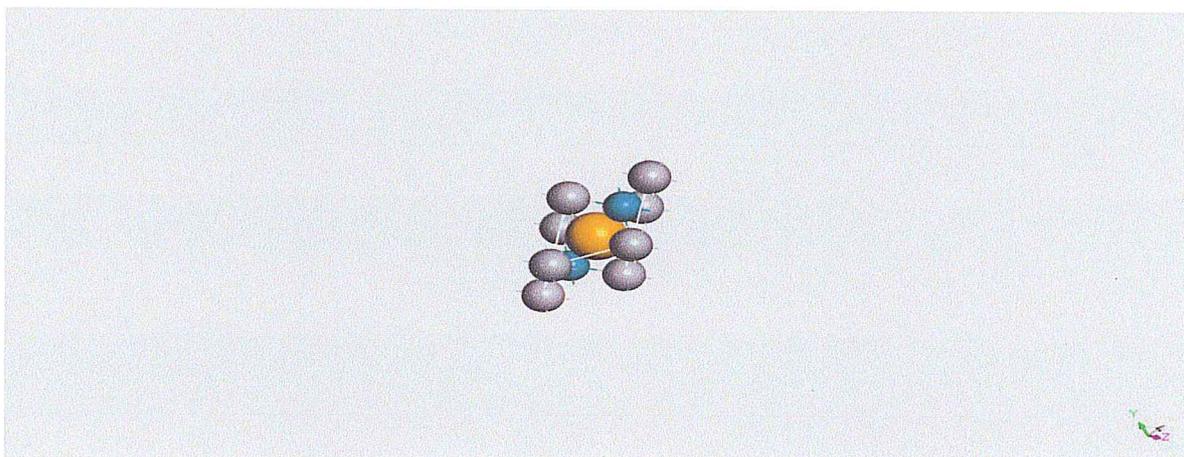
Figure 5.7 La maille conventionnelle de Ru₂TiSi

Figure 5.8 La maille primitive

5.3. Les propriétés électroniques

5.3.1. Structures de Bandes

Dans cette partie on présente les diagrammes des structures de bandes et les densités d'états totales et partielles pour le composé Ru_2TiSi pour, l'approximation GGA et LDA, calculées le long des lignes de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. Les DOS présentés dans ce travail ont été obtenus par la méthode pseudo-potentielle implémentée dans le code CASTEP.

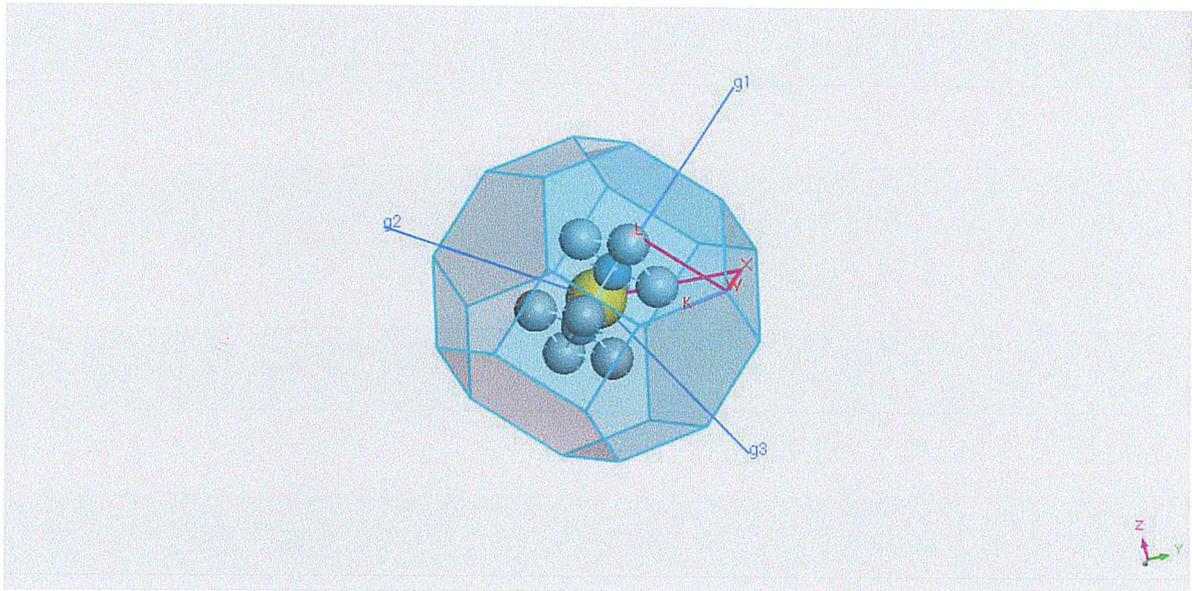


Figure 5.9 La première zone de Brillouin d'un réseau cubique à face centré

Pour obtenir ce gap on doit utiliser l'énergie U dite de Hubbard qui permet d'inclure des effets de corrélation dans les calculs fonctionnels de densité en utilisant l'approche LDA+ U . Le code Material Studio considère la valeur Hubbard U comme une quantité à virgule flottante définie par l'orbitale de valence (de type s, p, d ou f) transmise au serveur de calcul du code CASTEP et est utilisée pour les calculs de structure électronique.

La structure de bandes et densité d'états totale et partielles sont présentées dans les figures suivantes :

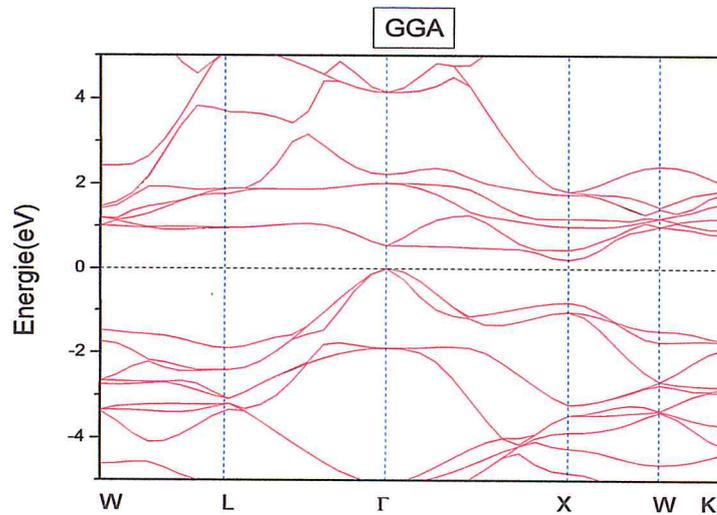


Figure 5.10 La structure des bandes de Ru₂TiSi dans l'approximation GGA

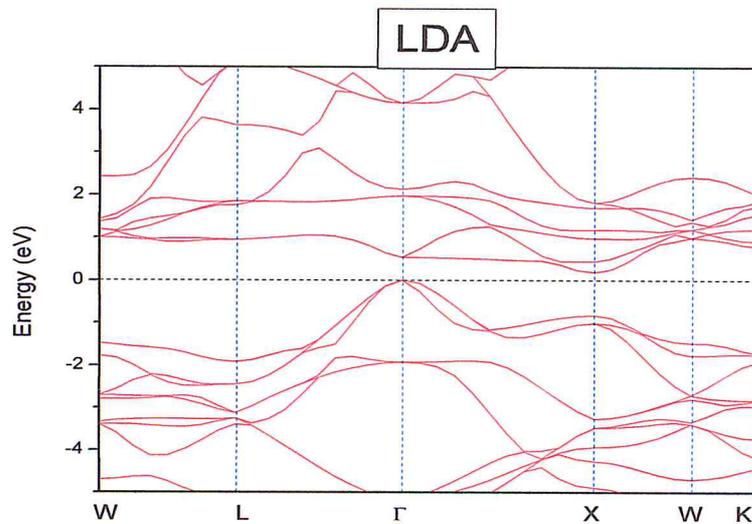


Figure 5.11 La structure des bandes de Ru₂TiSi dans l'approximation LDA

Les figure (5.10) et (5.11) montrent que le composé Ru₂TiSi a un gap indirect ($E_g=0.212\text{eV}$) pour l'approximation GGA et ($E_g=0.184\text{eV}$) pour l'approximation LDA. Dans ce cas le maximum de la bande de valence se trouve à $k=0$ correspondant au centre de la première zone de Brillouin Γ pour $k=0$. Le minimum de la bande de conduction se trouve au point X correspondant à un vecteur d'onde k différent de zéro.

Tableau 5.3 Les valeurs calculées de E_g comparée à d'autre résultat

	E_g (eV)
GGA	0,212
LDA	0,184
Autre calcul	0.209 ^[3]

5.3.2. La densité d'états électronique

La densité d'états totale (DOS) et partielle de Ru_2TiSi dans l'approximation GGA et LDA sont représenté dans les Figures suivantes :

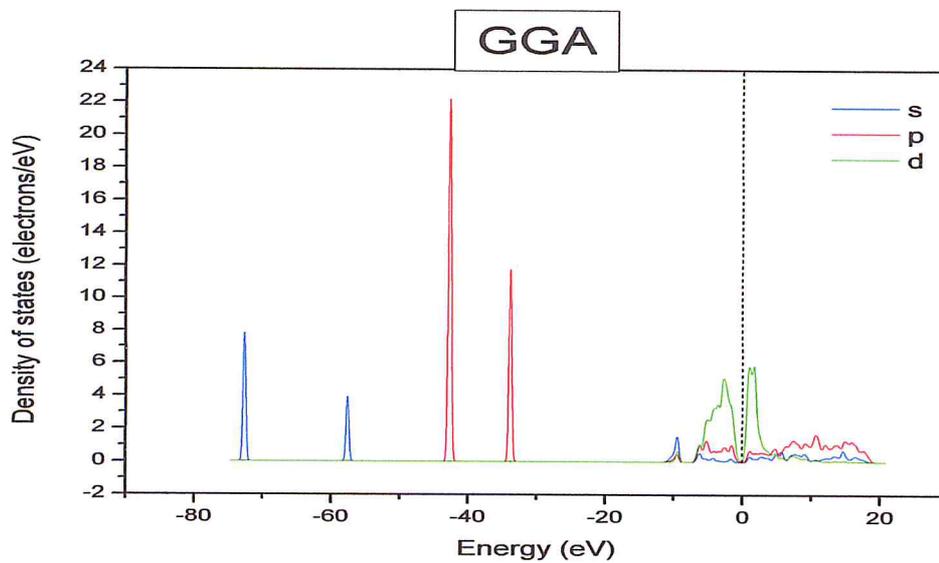


Figure 5.12 La densité d'état partielle PDOS de Ru_2TiSi dans l'approximation GGA

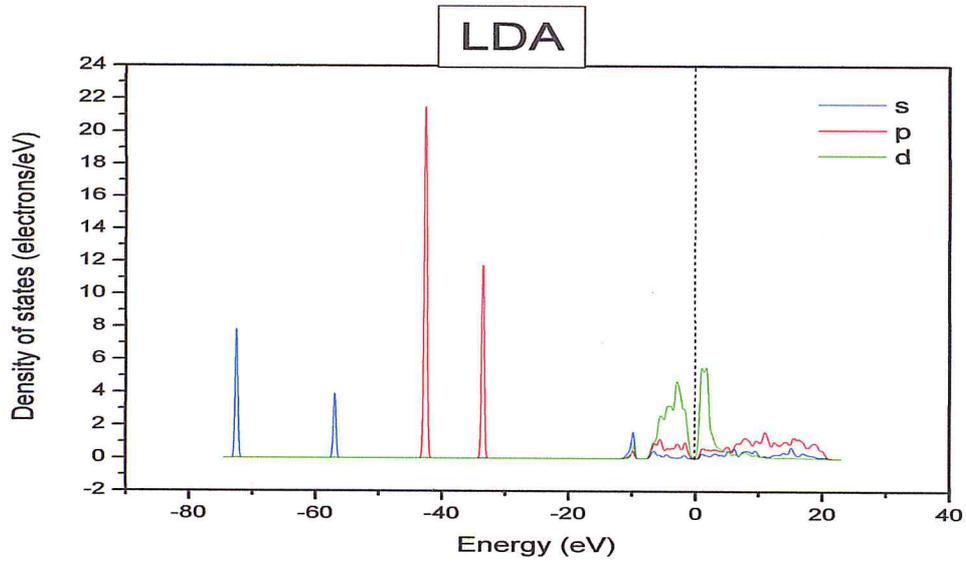


Figure 5.13 La densité d'état partielle PDOS de Ru₂TiSi dans l'approximation LDA

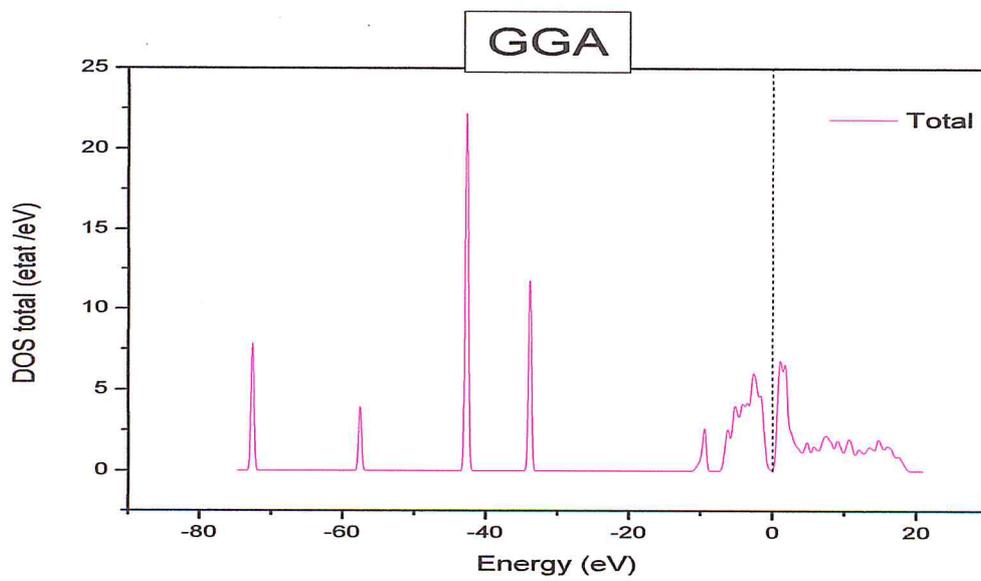


Figure 5.14 La densité d'états électronique DOS de Ru₂TiSi pour l'approximation GGA

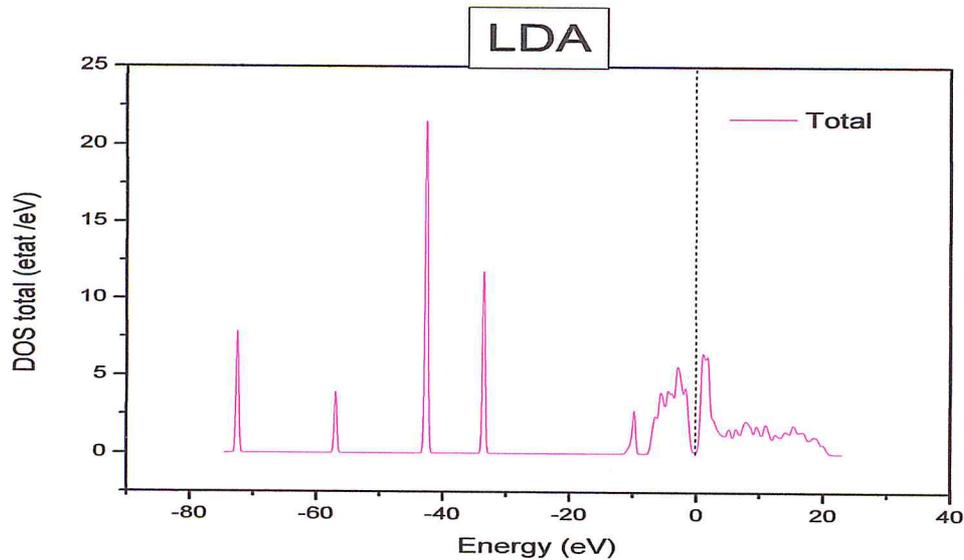


Figure 5.15 La densité d'états électronique DOS de Ru₂TiSi pour l'approximation LDA

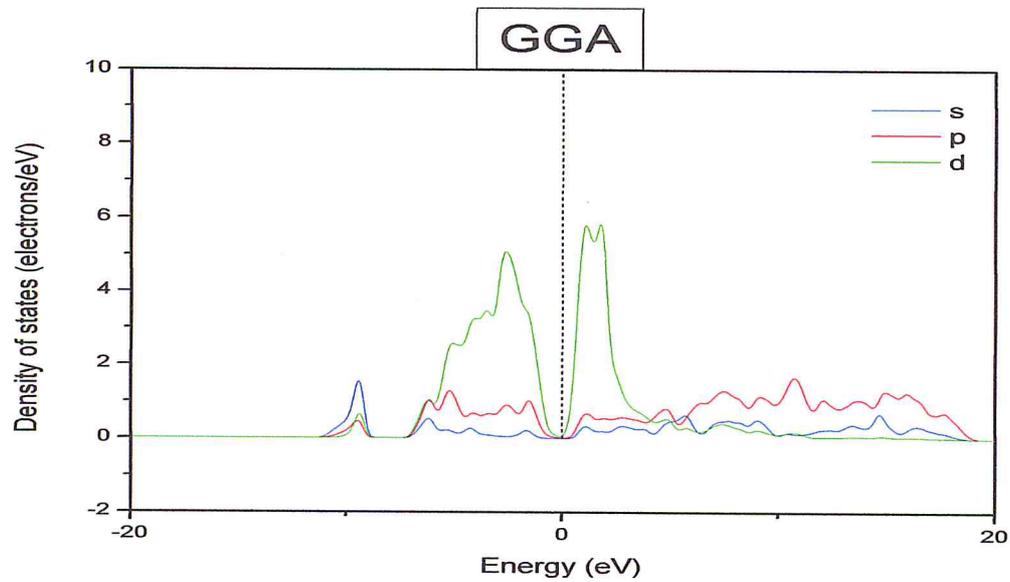
Le premier intervalle est compris entre (-73,21 et -71,96eV). Elle provient de la domination des états (s).

Le deuxième intervalle est limité entre (-58,14 et -57,02eV). Elle provient aussi une domination des états (s).

Le troisième et le quatrième intervalle sont limité respectivement entre (-43,38 et -42eV) et (-34,13 et -32,83eV). Ils sont proviennent d'une domination des états (p).

Cinquième intervalle est limité entre (-11.20 et 0) eV. Elle provient une domination de des états (s), (p) et (d).

Finalement la bande de conduction est situé entre (0 et 20ev). Elle provient une domination des états (s), (p) et (d) comme montre la figure si dessous :



5.4. Les propriétés optiques [2] :

CASTEP peut calculer les propriétés optiques des solides qui sont dues aux transitions électroniques.

5.4.1. L'indice de réfraction :

En général, la différence dans la propagation d'une onde électromagnétique dans le vide et dans un autre matériau peut être décrite par un indice de réfraction complexe, N :

$$N = n + ik \quad 5.2$$

Dans le vide, N est réel et égal à l'unité. Pour les matériaux transparents, il est purement réel, la partie imaginaire étant liée au coefficient d'absorption par:

$$\eta = \frac{2k\omega}{c} \quad 5.3$$

La variation de l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k en fonction de l'énergie est représenté sur les Figures suivantes :

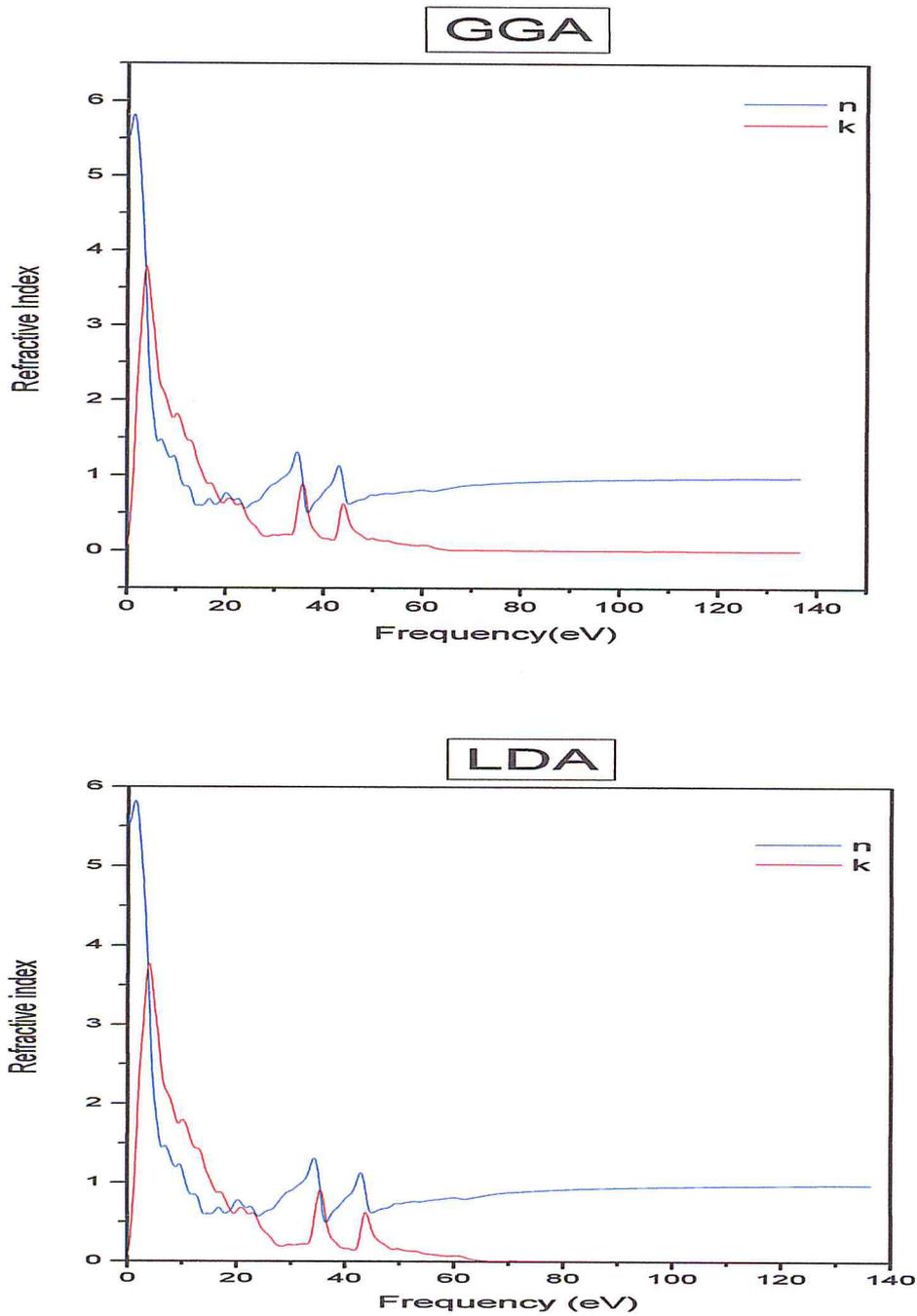


Figure 5.16 L'indice de réfraction de Ru₂TiSi pour l'approximation GGA et LDA

Tableau 5.4 : Les valeurs des indices de réfraction n_0 .

n_0	GGA	LDA
Ru ₂ TiSi	5.490	5.518

5.4.2. Fonction diélectrique :

Cependant, lors de l'exécution de calculs de propriétés optiques, il est courant d'évaluer le constant diélectrique complexe et ensuite d'exprimer d'autres propriétés en fonction de celle-ci. La constante diélectrique complexe, $\varepsilon(\omega)$, est donnée par:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad 5.4$$

Et donc la relation entre les parties réelles et imaginaires de l'indice de réfraction et du constant diélectrique est:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad \varepsilon_2 = 2nk \quad 5.5$$

La figure 5.17 représente l'évolution de la partie imaginaire et réelle de $\varepsilon(\omega)$

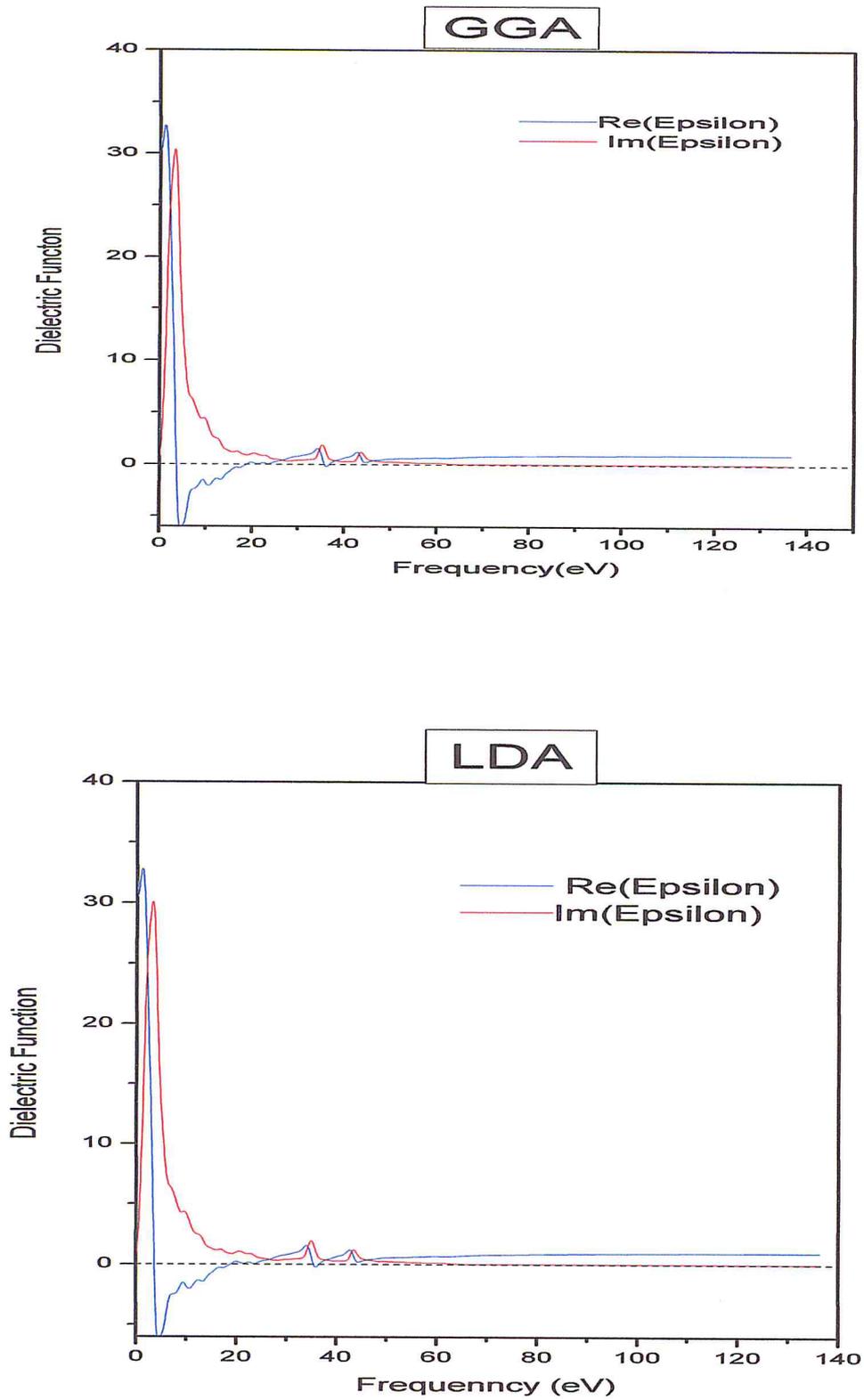


Figure 5.17 La fonction diélectrique de Ru₂TiSi pour l'approximation GGA et LDA

Tableau 5.5 Les valeurs de la partie réelle de $\varepsilon(0)$

$\varepsilon(0)$	GGA	LDA
Ru ₂ TiSi	31.047	31,193

5.4.3. La réflectivité :

Le coefficient de réflexion 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 :

$$R = \left| \frac{1-N}{1+N} \right|^2 = \frac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2} \quad 5.6$$

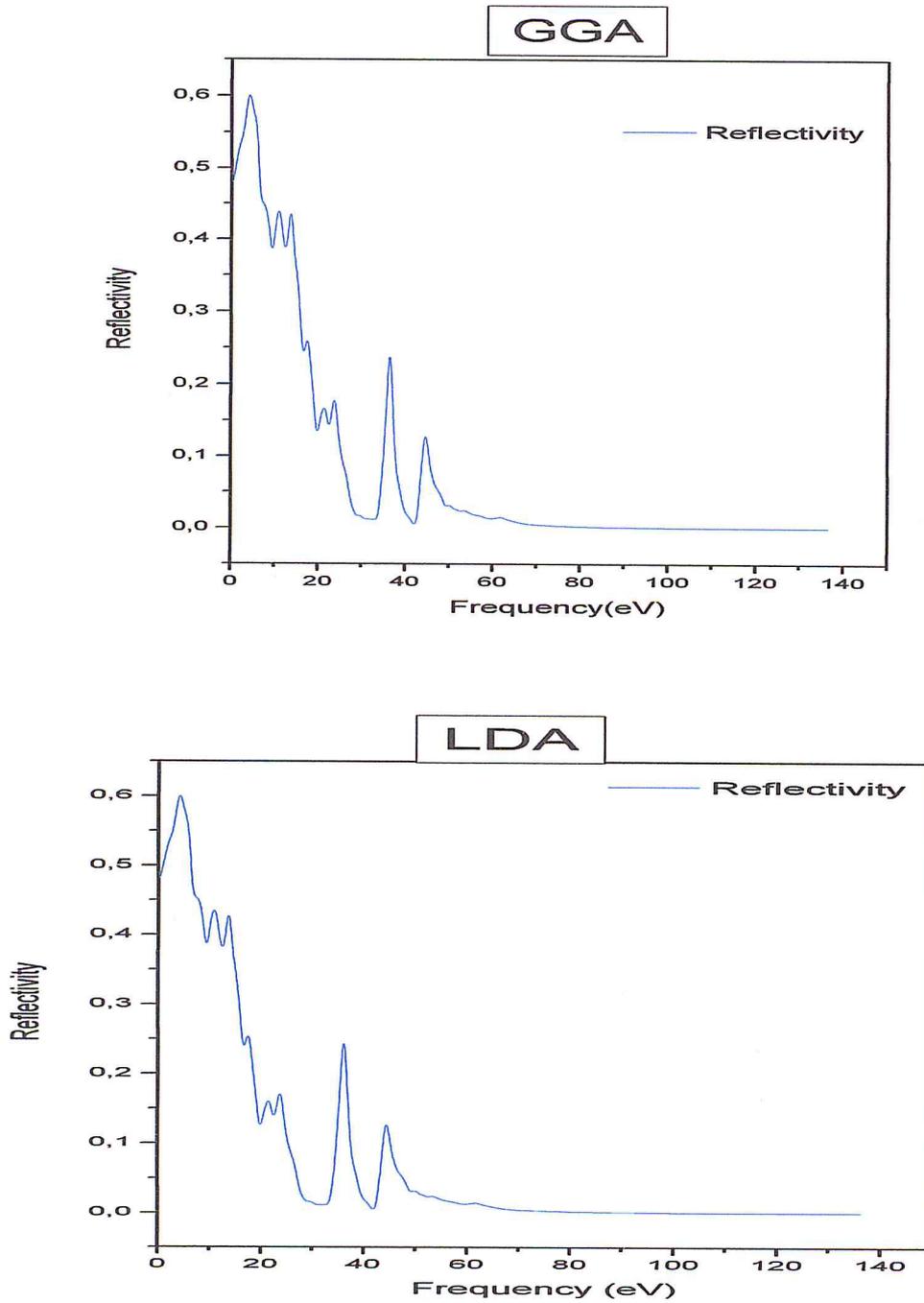


Figure 5.18 la réflectivité de Ru₂TiSi pour l'approximation GGA et LDA

La réflectivité est maximale dans l'intervalle 0 à 7.21 eV pour GGA, et pour LDA on trouve les mêmes résultats.

Pour la valeur de la fréquence >50eV la réflectivité tend vers zéro.

Tableau 5.6 les valeurs de des coefficients de Réflectivité R(0)

R(0)	GGA	LDA
Ru2TiSi	0,482	0,483

5.4.4. La conductivité optique :

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

$$\sigma = \sigma_1 + i\sigma_2 = -i \frac{\omega}{4\pi} (\epsilon - 1) \quad 5.7$$

La conductivité optique est généralement utilisée pour caractériser les métaux, mais CASTEP vise davantage les propriétés optiques des isolants et des semi-conducteurs.

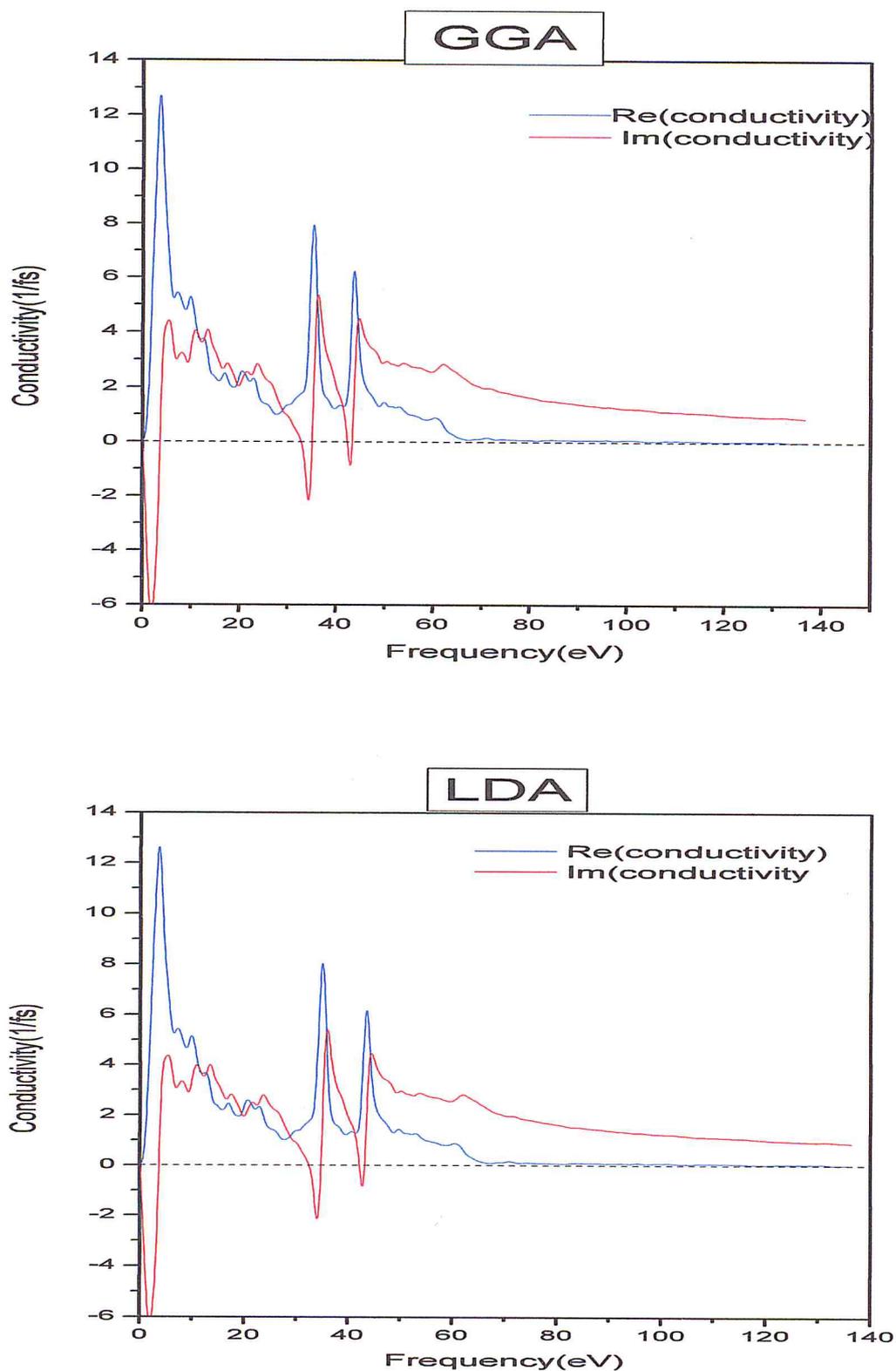


Figure 5.19 La conductivité optique de Ru₂TiSi pour l'approximation GGA et LDA

La conductivité optique est nulle pour la valeur de la fréquence $> 66\text{eV}$

5.4.5. L'Absorption

Le coefficient d'absorption indique la fraction d'énergie perdue par l'onde lorsqu'elle traverse le matériau, de sorte que l'intensité à la distance x de la surface est $I(x) = I(0)e^{-2\pi\eta x}$ où $I(0)$ est l'intensité de la lumière incidente, et η le coefficient d'absorption.

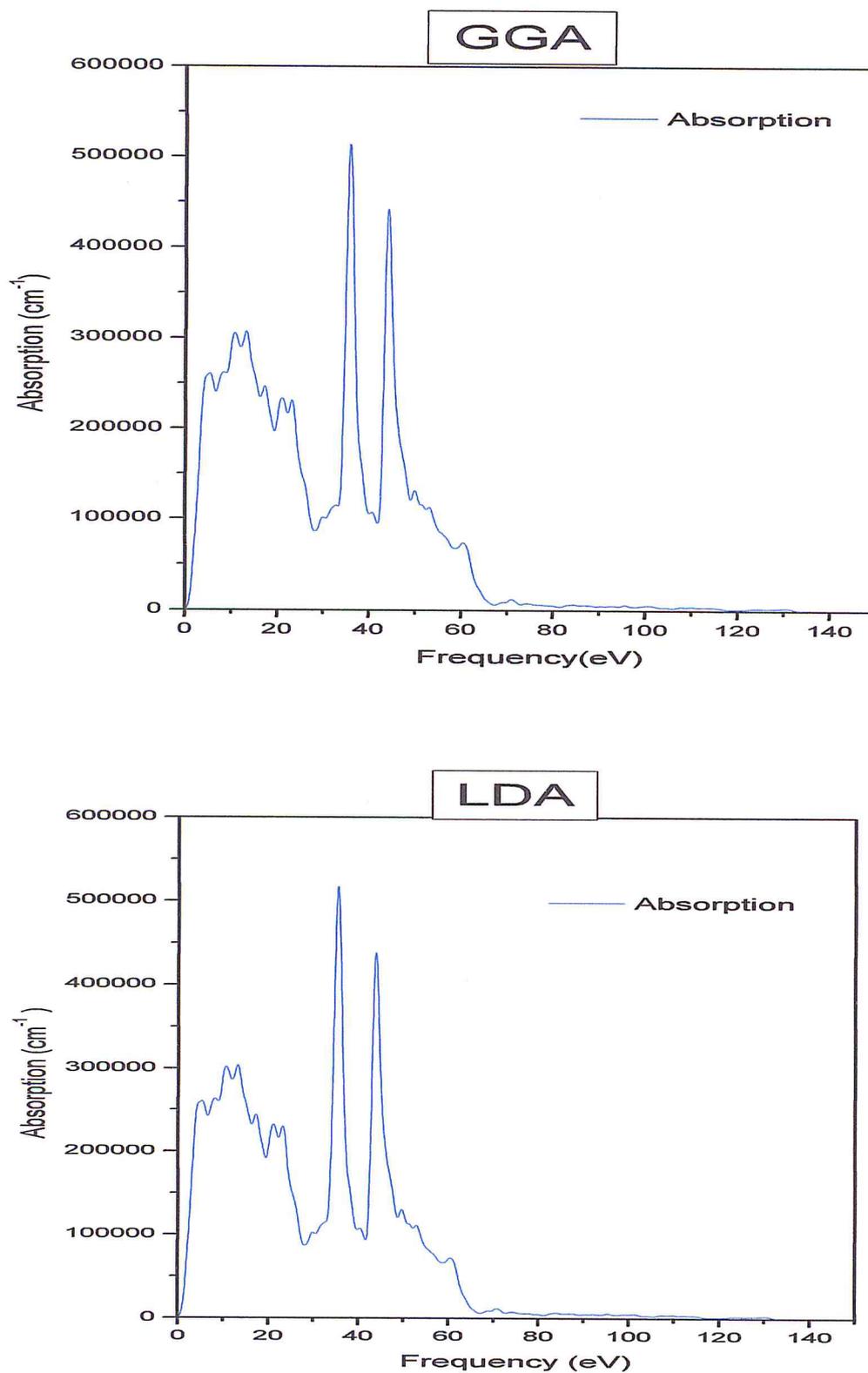


Figure 5.20 L'Absorption de Ru₂TiSi pour l'approximation GGA et LDA

Le coefficient d'absorption prend sa valeur maximale dans l'intervalle 33,45 à 39,70 eV pour l'approximation GGA, et pour LDA 33,35 à 39,70 eV.

5.4.6. La fonction de 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 et est donnée par:

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

5.8

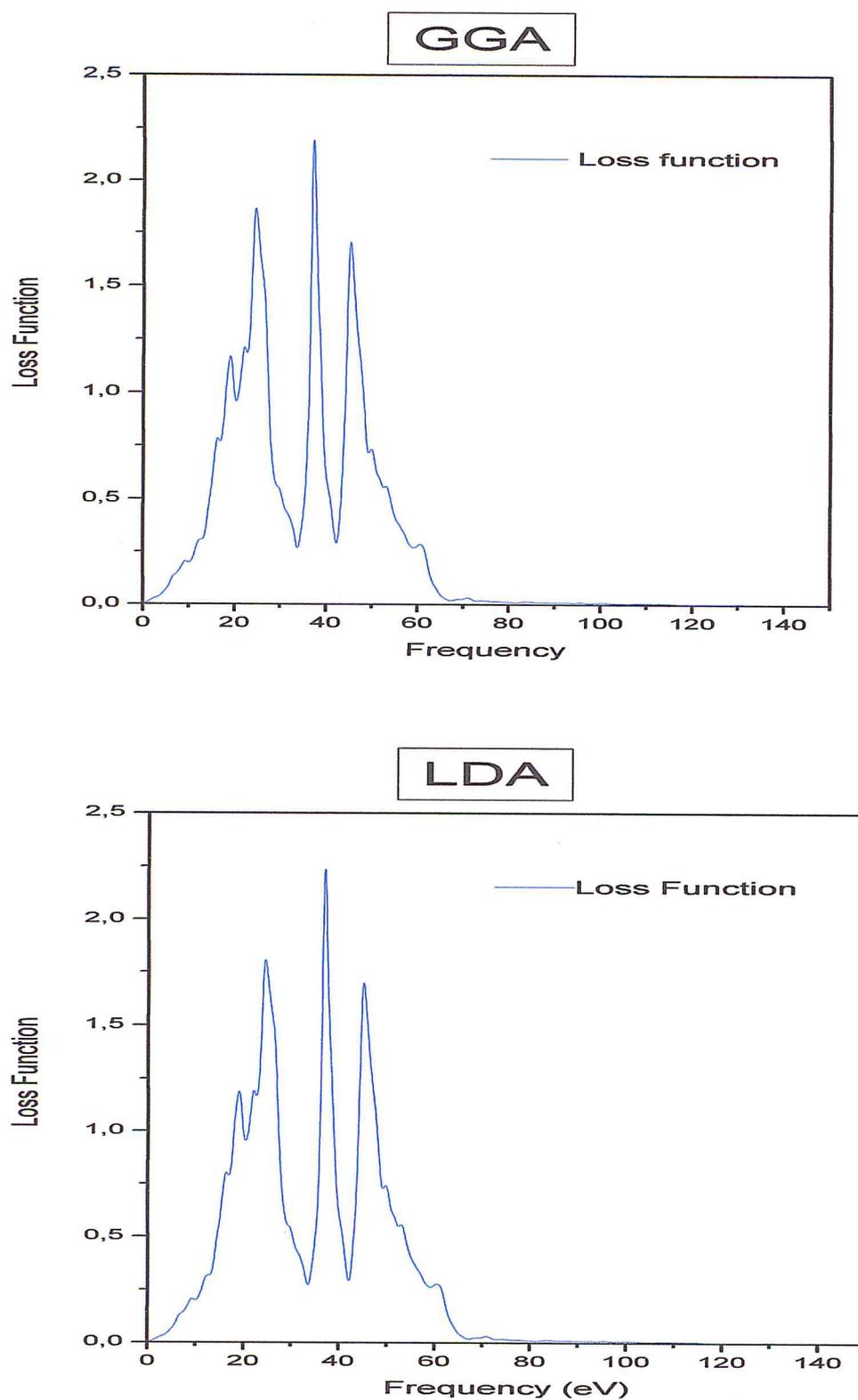


Figure 5.21 La fonction de perte de Ru₂TiSi pour GGA et LDA

Pour la valeur de la fréquence > 60 eV les pertes sont nulles.

Références de chapitre V :

- [1] F. D. Murnaghan, N. Acad. Sci. U. S. A. 30, 5390 (1994).
- [2] Palik, E. D. *Handbook of optical constants of solids*, Academic Press: Orlando (1985).
- [3] S. Krishnaveni, M. Sundareswari, RESEARCH ARTICLE, 2017

Conclusion générale

Ce mémoire de master nous a permis d'étudier les propriétés structurales (paramètre de maille), électronique (structure de bandes et densité d'états), et optique (fonction diélectrique, réflectivité, coefficient d'absorption, indice de réfraction, conductivité optique, fonction de perte) de l'alliage ternaire de Heusler (Ru_2TiSi).

Tout au long de ce travail, nous avons utilisé la méthode dite pseudo-potentielle couplée avec la méthode des ondes planes (PW) pour résoudre l'équation de Kohn-Sham. Cette méthode est basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). On a utilisé deux approximations de l'énergie d'échange et de corrélation : la densité locale (LDA) et celle du gradient généralisée (GGA), implémentée dans le code CASTEP.

Pour ce faire, nous avons appliqué l'approximation de Born-Oppenheimer sur notre Hamiltonien afin de négliger le terme d'énergie cinétique. Ensuite, les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn, qui sont à la base de la DFT. Les termes d'interaction posaient un problème dans la résolution de l'énergie, l'approche de Kohn-Sham a été introduite, pour séparer les termes non interagissant des termes interagissant, qui eux étaient inclus dans un seul terme appelé énergie d'échange et de corrélation.

Ensuite, nous avons présenté le formalisme de la DFT sous une forme explicite afin d'être en mesure de le programmer numériquement. Le cycle auto-cohérent a alors été présenté comme la procédure à suivre afin de calculer les propriétés électroniques des cristaux.

Les résultats les plus importantes sont résumés comme suit :

- Nous avons étudié les propriétés structurales telles que le paramètre de maille, le volume d'équilibre et le module de compressibilité.
- Ensuite nous avons déterminé les propriétés électroniques telles que la structure de bandes qui donna un gap indirect aux points de haute symétrie Γ et X de 0.212eV pour l'approximation GGA, et 0.184eV pour LDA. La densité d'états (DOS) nous a permis de déterminer la contribution des états de chaque partie des bandes. Nos résultats sont en très bon accord avec ceux obtenus par d'autres méthodes théoriques existant.

- Nous avons aussi caractérisé notre matériau du point de vue optique en calculant les propriétés optiques (fonction diélectrique, réflectivité, coefficient d'absorption, indice de réfraction, conductivité optique, fonction de perte).

