

UNIVERSITE KASDI MERBAH DE OUARGLA

FACULTE DES MATHÉMATIQUES ET DES SCIENCES DE LA MATIÈRE

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Mémoire de Master Académique



Domaine: Science de la matière

Spécialité : Physique

Option: Rayonnement, spectroscopie et optoélectronique

Par : CHERIRAT Mokhtar

Thème

**Calcul ab-initio structural et
électronique de TiCo**

Soutenu publiquement le 09/06/2014

Devant le jury composé de :

BOUKRAA Omar

DAOUDI Bahmed

MOHAMMEDi Lazhar

Pr.

MCA

MAA

Univ. Ouargla

Univ. Ouargla

Univ. Ouargla

Président du jury

Examineur

Rapporteur

Année universitaire 2013-2014

Résumé

Les premiers principes de la théorie de la densité de la fonctionnelle (DFT) implémenté dans le codes Wien2k sont utilisés pour étudier ab-initio la structure TiCo structuralement et électroniquement. Le paramètre d'équilibre à l'état statique est optimisé pour être $a=2.97 \text{ \AA}$ proche de la valeur expérimentale $a_{\text{exp}}=2.995 \text{ \AA}$. Les propriétés déterminées par ce code sont la structure de bande, la densité d'états et la densité électronique. Ces propriétés montrent le caractère métallique de TiCo, et que le collecteur principale de la liaison est le Co.

Mots clés : DFT, Wien2k, structure de bande.

Abstract

The first principles of the density functional theory (DFT) implemented in the WIEN2k are used to study the structurally and electronically ab-initio of TiCo. The optimized ground parameter is for $a = 2.97 \text{ \AA}$ close to the experimental value $a_{\text{exp}} = 2.995 \text{ \AA}$. The properties defined in Wien2k are the band structure, density of states and the electron density. These properties show the metallic character, and TiCo as the main collector of the bond is Co.

Keywords: DFT, Wien2k, band structure.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Les plus chères personnes dans la vie : ma mère et mon père.

Mes chers frères et sœurs.

Toute ma famille

Tous les professeurs de l'université d'Ouargla.

Mes amis et collègues et tous ceux qui m'ont encouragé.

mokhtar

Remerciements

Je remercie mon dieu ALLAH qui est toujours présent avec moi dans le meilleur et dans le pire.

Je remercie aussi mon encadreur Monsieur Mahammedi Lazhar Maître assistant à l'université de Ourgla, de m'avoir encadré et pour ces conseils qui m'ont été d'une grande utilité et d'une clairvoyance inouïe dans la rédaction de ce mémoire.

Je remercie sincèrement Monsieur Aomar Boukraa, professeur à l'université de Ouargla pour ces conseils et aides scientifiques, et d'avoir accepté de présider du jury.

J'exprime ma gratitude remerciement à monsieur Daoudi Bahmed, maître de conférences à l'université de Ouargla pour examiner ce travail.

Je remercie tous ceux et toutes celles qui m'ont aidé de près ou de loin à dans ce travail et spécialement, z. Ayat, , et mon ancle ses conseils et ses encouragements sans fins.

J'exprime enfin mes vifs remerciements à tous mes amies et enseignants de graduation et de post-graduation et à tous mes collègues de promotion. SIKEBIR Abdelbaki, H.S, M.Neser eldin, M.taha, B.Farok, F.Ilyas. K.M.ayoub, B.Hassen,

Sommaire

Dédicace.....	II
Remerciements.....	III
Sommaire.....	IV
Liste des figures.....	V
Liste des tableaux.....	VI
Introduction générale.....	1
CHAPITRE I: Théorie de la fonctionnelle de la densité (anglaises DFT)	
I 1Introduction.....	3
I 2Approximation de Born Oppenheimer.....	3
I 3Théorèmes de Hohe berg Kohn.....	3
I 4Le premier théorème de hohenberg et kohn.....	3
I 5Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.....	4
I 6Équations de Kahn Sham.....	4
CHAPITREII:Code Wien2k	
II1Introduction.....	6
II2Génération de la structure (cas).....	6
II3Initialisation de calcul.....	6
II.4 Calcul auto-cohérent (SCF).....	6
CHAPITRE III:Étude structurale de TiCo	
III 1Introduction.....	10
III.2 Fichier de structure principale.....	10
III 3Optimisation de l'énergie de séparation.....	10
III 4Optimisation de $R_{mt} * K_{max}$.....	10
III 5Optimisation des points K.....	11
III 6Optimisation de volume.....	12
III.7 Densité d'états (DOS).....	12
III.8 Structure de la bande.....	13
III.9 Densité électronique.....	14
Conclusion générale.....	15
Références.....	16
Résumé.....	17

Liste des figures

Figure I.1 Déroulement du programme dans WIEN2k	8
Figure III.1: Structure cristallographique de TiCo	10
Figure III.2: Courbe de l'énergie en fonction de Rmt.kmax.....	11
Figure III.3: Courbe de l'énergie en fonction des points k.....	11
Figure III.4: Courbe de l'énergie en fonction de volume.....	12
Figure III.5: Densité totales et partielle des états de TiCo.....	13
Figure III.6: Structure de bande de TiCo.....	14
Figure III.7: Densité électronique sur le plan (110) de TiCo.....	14

Liste des tableaux

Tableau III.1: Coordonnées des atomes des Ti et de Co..... 10

Introduction générale

La liaison chimique entre les atomes des métaux de transition est difficile à étudier à cause premièrement de la grande complexité de la structure électronique de ces atomes. En particulier, les composés ayant la structure B2 doivent être étroitement liés aux alliages cubiques centrés [1,2]. Le «nombre moyenne d'électrons de valence» [3] est considéré comme un paramètre important dans la détermination des propriétés électronique.

Dans ce mémoire nous avons étudié ab-initio structuralement et électroniquement le TiCo en utilisant le code de simulation Wien2k. Nous avons déterminé le paramètre de maille qui correspond la phase d'équilibre de TiCo (à 0 K). L'insertion de ce paramètre dans le calcul SCF permet d'obtenir les propriétés électroniques de TiCo.

Ce mémoire est composé d'une introduction, d'une conclusion générale et trois chapitres. Le premier chapitre est concentré sur la théorie de la densité de la fonctionnelle (DFT). Au deuxième chapitre, nous avons décrit les étapes d'initialisation et l'étape de calcul auto-cohérent (SCF) du code Wien2k.

Dans le troisième chapitre le code WIEN2k est appliqué sur le composé TiCo, et des résultats obtenus ont été discutés.

Chapitre I
Théorie de la fonctionnelle de la densité
(en anglais DFT)

I.1 Introduction

Les solides contiennent des noyaux positifs et des électrons négatifs qui interagissent électriquement par l'intermédiaire de leurs charges (interactions noyau-noyau, électron-électron et noyau-électron). La recherche des solutions de ce système macroscopique (énergie et fonctions d'onde) est appelée problème à plusieurs corps (ou à N-corps). En négligeant l'interaction des spins, l'hamiltonien de ce système s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{U}_{e-e} + \hat{U}_{e-n} + \hat{U}_{n-n} \dots \dots \dots (I.1)$$

Le premier terme est l'opérateur d'énergie cinétique des électrons, le deuxième celui des noyaux, et les derniers termes décrivent l'interaction coulombienne entre électrons et électrons, entre électrons et noyaux, et enfin entre noyaux et noyaux.

Pour simplifier ce problème on utilise trois niveaux d'approximation en commençant par l'approximation de Born-Oppenheimer [4].

I.2 Approximation de Born Oppenheimer

Les noyaux sont plus lourds et donc leur mouvement sont plus lents que les électrons. On peut donc les geler aux positions fixes et considère que les électrons sont en équilibre instantanés avec eux. Les électrons sont seulement les variables dans notre système. Les noyaux ont un effet externe au nuage d'électrons. On peut donc écrire l'hamiltonien comme suit:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{U}_{e-e} + \hat{U}_{ext} \dots \dots \dots (I.2)$$

I.3 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

I.3.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Il existe une relation biunivoque entre le potentiel extérieur (U_{ext}) et la densité $\rho(r)$ de l'état fondamental d'un système à plusieurs électrons [4]. On peut dire que la fonctionnelle de l'opérateur O est une fonctionnelle unique de la densité électronique à l'état d'équilibre. La fonctionnelle de l'opérateur O s'écrit :

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho] \dots \dots \dots (I.3)$$

I.3.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Le deuxième théorème est l'application du premier théorème sur l'hamiltonien. On peut écrire le fonctionnelle de l'hamiltonien comme suite:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = E[\rho] = \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{U}_{e-e} + \hat{U}_{ext} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{U}_{e-e} | \psi \rangle + U_{ext}[\rho] \dots \dots \dots (I.4)$$

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{U}_{e-e} | \psi \rangle + U_{ext}[\rho] = F_{H-K}[\rho] + U_{ext}[\rho] \dots \dots \dots (I.5)$$

I.4 Equations de Kohn-Sham

En 1965, Kohn et Sham ont décrit la densité électronique comme une somme de densités à une particule, et pour déterminer l'état fondamental de n'importe quel système, ils ont utilisé un principe variationnel [5].

Ils ont montré que la vraie densité est donnée par la solution auto-cohérente (self-consistent) d'un ensemble d'équations de Schrödinger à une particule [6]. Une équation est donnée par:

$$\hat{H}_{KS} \phi_i = \xi_i \phi_i \dots \dots \dots (I.6)$$

ϕ_i est la fonction d'onde à une particule i et ξ_i est l'énergie d'une particule i .

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{U}_H + \hat{U}_{XC} + \hat{U}_{ext} \dots \dots \dots (I.7)$$

\hat{T}_0 est l'opérateur de l'énergie cinétique d'un électron sans interaction avec les autres électrons

\hat{U}_H est l'opérateur du potentiel de Hartree d'un électron sans interaction avec les autres électrons.

\hat{U}_{XC} est l'opérateur du potentiel d'échange et corrélation.

Chapitre II

Code Wien2k

II.1 Introduction

Le code de simulation Wien a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par Blaha P., Schwarz K, Sorintin P. et Trick S. B. dans *Comput. Phis. Commun.* 59 (1990) 399 [7].

Dans les années qui suivirent, ce code a été continuellement révisé et a subi plusieurs mises à jour. Des versions du code WIEN original ont été développées (appelées, selon l'année de leur parution, Wien93, Wien95 et Wien97). Nous avons utilisé la version Wien2k (année 2000) qui a subi une amélioration notable, particulièrement en termes de vitesse, d'universalité (plateformes), et de convivialité (interface utilisateur) [7].

Le package Wien2k est écrit en FORTRAN90 et fonctionne sous un système d'exploitation UNIX (LINUX dans notre cas, qui est la version d'UNIX disponible sur les ordinateurs personnels PC à microprocesseurs Intel). Il est constitué de plusieurs programmes indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique dans les corps solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce code, parmi lesquelles :

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

II.2 Initialisation de calcul

L'initialisation du calcul ayant ainsi créé toutes les entrées pour le cycle SCF. Elle contient de plusieurs sous programmes : NN, SGROUP, SYMMETRY, LSTART, KGEN et DSTART (Figure II.1).

II.3 Calcul auto-cohérent (SCF)

Le cycle SCF est lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution. Ce cycle, qui peut être invoqué par la commande de ligne `rune-lapw`, est constitué de cinq sous programmes [8] (Figure II.1).

II.3.1 IAPW0 (POTENTIEL)

LAPW0 est un sous-programme qui calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb U_C et du potentiel d'échange et corrélation U_{xc} ; il utilise la densité d'électrons totale comme input. LAPW0 divise l'espace en une sphère MT (muffin-tin) et une région interstitielle, et calcule le potentiel d'échange et corrélation numériquement sur une grille (grid) [9].

II.3.2 LAPW1 (BANDES)

LAPW1 est un sous-programme qui trouve l'Hamiltonien, la matrice de chevauchement, les valeurs propres et les vecteurs propres (ces sorties sont enregistrées dans le fichier cas.vector) par une méthode de diagonalisation ; cette dernière consomme la plus grande partie du temps de calcul [8].

II.3.3 LAPW2 (RHO)

LAPW2 utilise le fichier cas.Vector, il calcule l'énergie de Fermi, les expansions des densités d'électron de valence constituées des densités d'électrons à l'intérieur de chaque sphère MT (exprimée par des harmoniques sphériques) et dans la région interstitielle (exprimée par une série de Fourier).

II.3.4 LCORE

LCORE calcule les états du cœur de la partie sphérique du potentiel [7].

II.3.5 MIXER

MIXER est un sous-programme dans lequel les densités d'électron du cœur, des états de semi-cœur (l'essentiel de leur charge est confiné à l'intérieur de la sphère atomique mais quelques pourcents sont en dehors de cette sphère), et des états de valence sont ajoutés pour produire la nouvelle densité totale [7] qui sera utilisée à l'itération suivante. Habituellement, le processeur dépense une petite partie seulement de son temps dans l'exécution des sous-programmes LAPW0, LCORE et MIXER ; la majorité du temps d'exécution est passée dans les sous-programmes LAPW1 et LAPW2 [8]. Le fichier cas.scf est produit après la convergence du cycle SCF et contient l'énergie totale calculée (à la fin du fichier).

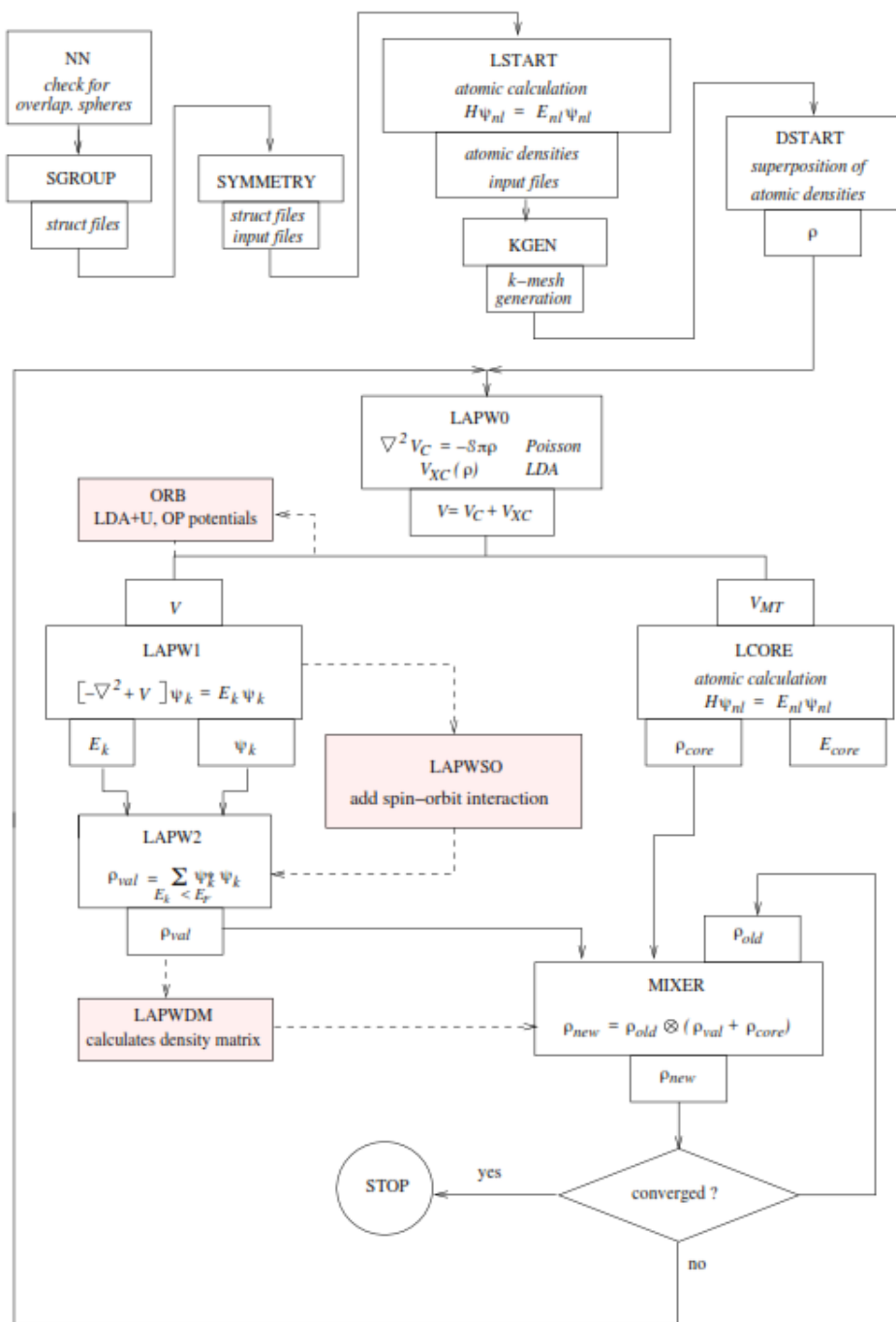


Figure II.1: Déroulement du programme dans Wien2k

Chapitre III

Etude structurale et électronique de TiCo

III.1 Introduction

Le composé intermétallique TiCo a une structure cubique $Pm-3m$ de type CsCl et paramètre de maille $a=2.995 \text{ \AA}$ [10].

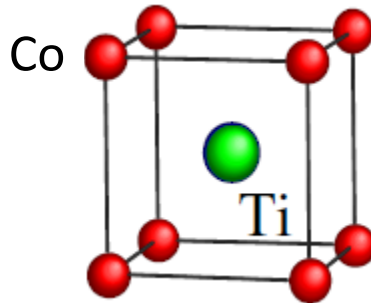


Figure III.1: Structure cristallographique de TiCo

III.2 Fichier de structure principale

Le fichier de structure principale est donc de TiCo struct pour former ce fichier il faut suivre les instructions suivantes

- Ouvrir le code wien2k
- Ouvrir la fenêtre STRUCT GEN
- Insertion des données (Nom de structure TiCo paramétrée de maille $a=2.97 \text{ \AA}$)
- Group d'espace $P/m-3m$ (221)
- RMT (Ti)=1.9 et RMT (Co)=1.9
- Insertion des cordonne des atomise de Ti et de Co selon le tableau III.1.

Tableau III.1: Coordonnées des atomes des Ti et de Co

Atomes	x	Y	Z
Ti	0.5	0.5	0.5
Co	0	0	0

III.3 Optimisation de l'énergie de séparation

Pour séparer les états de valence aux états de cœur nous avons choisi l'énergie de séparation de -8eV .

III.4 Optimisation de Rmt*Kmax

Pour plus de précision de calcul, nous avons optimisé le paramètre Rmt *Kmax en appuyant sur le bouton de fichier TiCo.in1. Dans ce fichier nous avons la possibilité pour varier le

paramètre $R_{mt} \cdot k_{max}$ de 5 à 10. L'énergie en fonction du paramètre $R_{mt} \cdot k_{max}$ est donné sur la figure III.2. Dans cette figure, on remarque que la valeur optimisé du paramètre est de 9,5. Au delà de cette valeur aucune variation remarquable de l'énergie a été signalé.

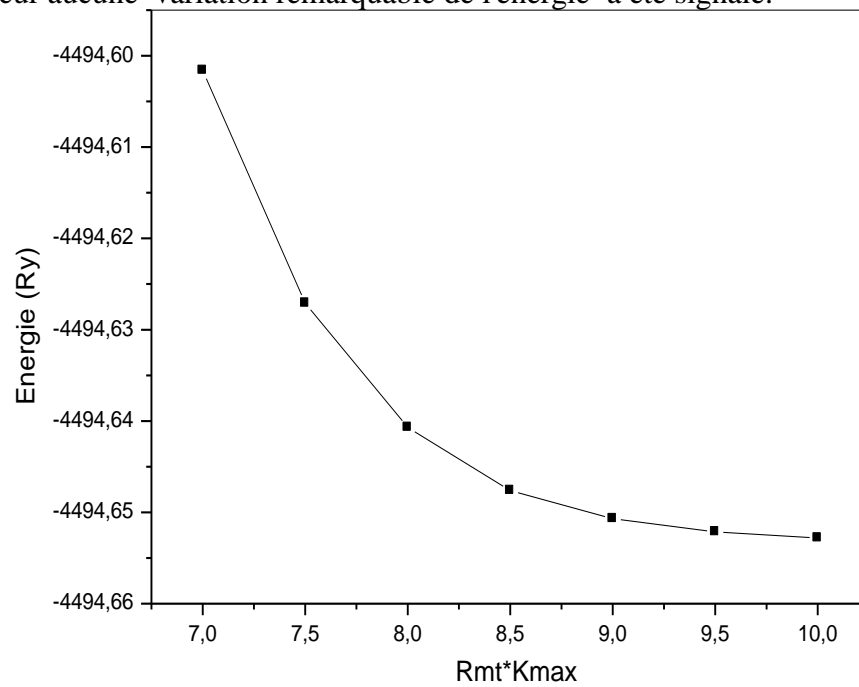


Figure III.2: Courbe de l'énergie en fonction de $R_{mt} \cdot k_{max}$

III.5 Optimisation des points K

Le nombre de points K dans la première zone de Brillouin doit être optimisé pour avoir une bonne précision et minimiser le temps de calcul. Nous avons varié alors le nombre de points K en gardant le paramètre $R_{mt} \cdot k_{max}$ fixe à 9.5. Les points k optimisés selon la courbe de l'énergie en fonction des points k (Figure III.3) sont 5000.

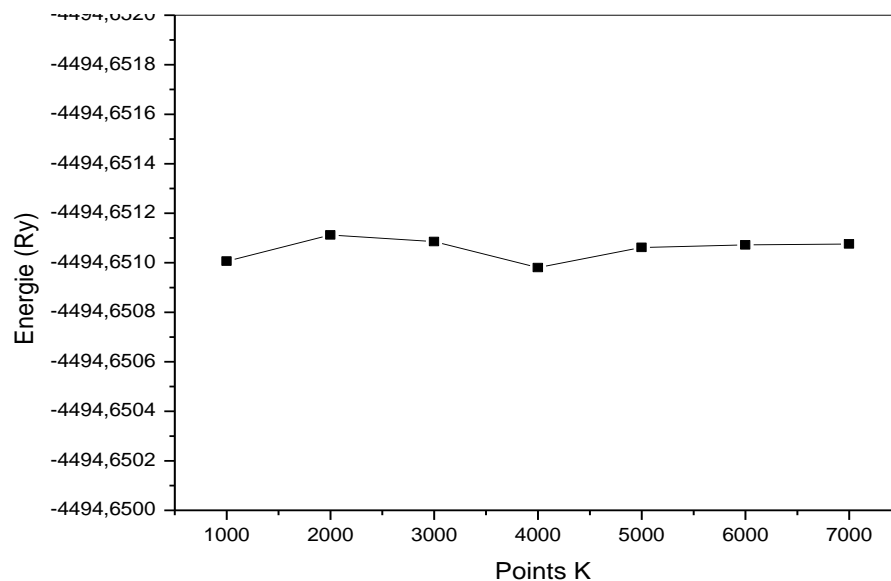


Figure III.3: Courbe de l'énergie en fonction des points k

III.6 Optimisation de volume

Le but de cette optimisation est de la recherche de paramètre de maille à l'état d'équilibre (à 0 °K). On fait un calcul SCF en prenant le Rmt.Kmax et les points k sont égales à 9.5 et 5000 respectivement. Ensuite, on optimise le volume d'équilibre par la courbe qui donne la fonction entre l'énergie et le volume (Figure III.4). Selon l'équation de Murnaghan le volume optimisé est de ($a=2.97 \text{ \AA}$) proche de la valeur expérimentale $a_{\text{exp}}=2.995 \text{ \AA}$ [10]. Ce paramètre de maille (correspond à l'état d'équilibre) est utilisé au calcul SCF pour déterminer les propriétés électroniques

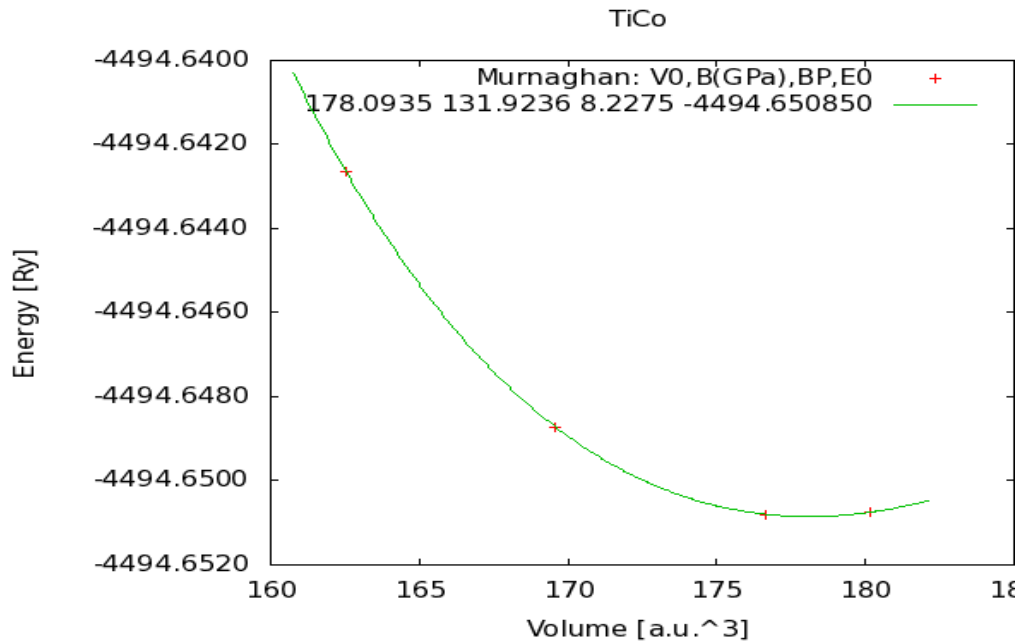


Figure III.4: Courbe de l'énergie en fonction de volume

III.7 Densité d'états (DOS)

La figure III.5 représente les densités totales et partielles de la structure TiCo. On observe que les orbitales au-dessous de niveau de Fermi est plus grande que ceux au-dessus ce qui indique que la structure de TiCo est une structure de forte stabilité. Au-dessous de niveau de Fermi les densités des orbitales Co d sont prédominantes et puis, de façon graduelle et décroissante, les orbitales de Ti d jusqu'à les orbitales Co s, Co p, Ti s et Ti p ayant des faibles densités. On remarque qu'il y a une liaison forte entre l'orbitale Ni d (fortes contributions) et Ti d (faibles contributions). Juste avant le niveau de Fermi on observe que la densité de Ti d est plus grande de Co d et à partir de ce niveau là les densités de Ti sont prédominantes. Au-dessus de niveau de fermi, les orbitales anti-liantes de Ti d sont majoritaires par rapport les autres ce qui indique qu'il y a des électrons libre dans la structure TiCo dû au Ti. Le collecteur principal de la liaison est Co.

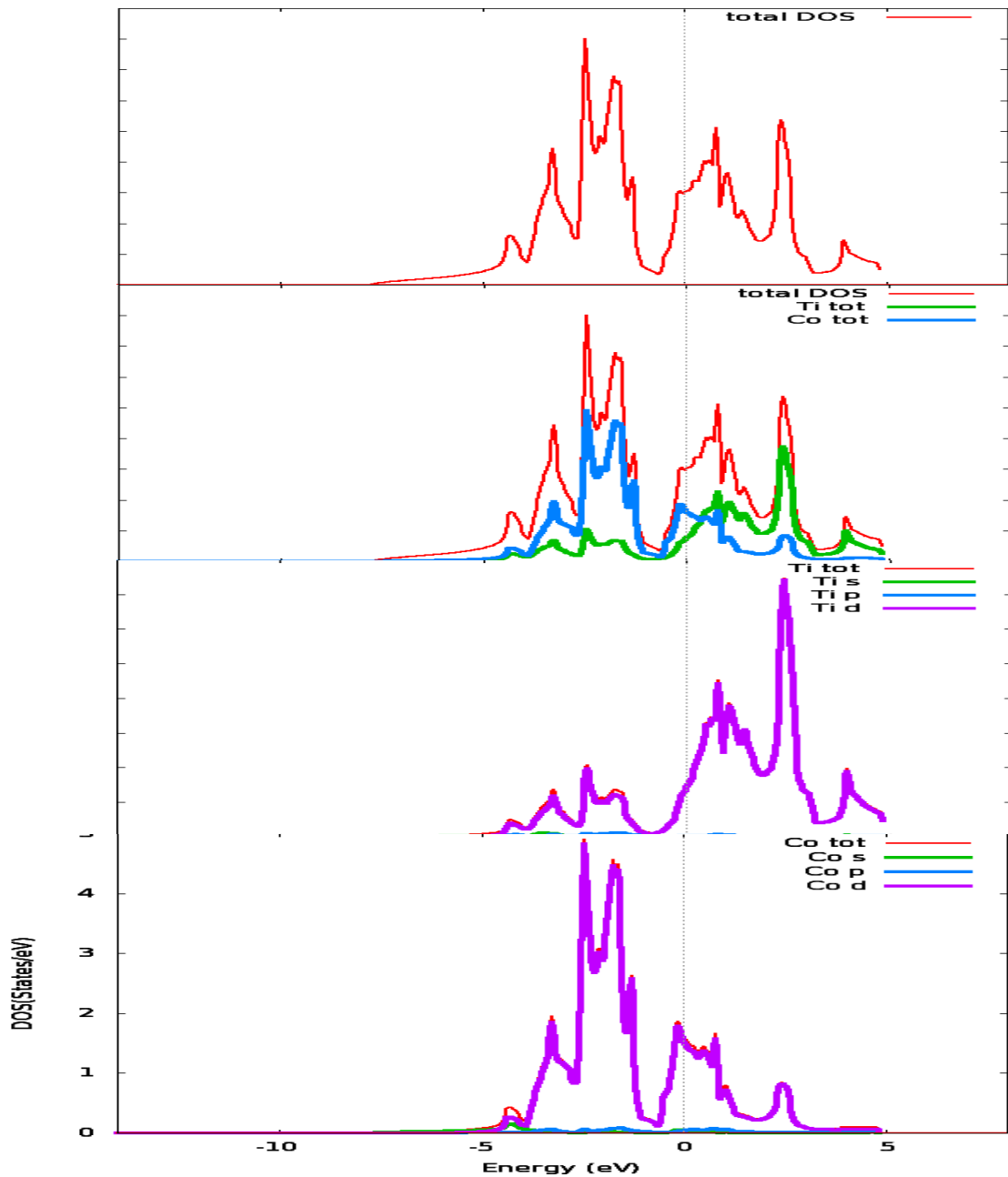


Figure III.5: Densité totales et partielle des états de TiCo

III.8 Structure de la bande

La figure III. 6 représente la structure de bande de la structure TiCo. On remarque qu'il n'y a pas un gap et les orbitales traversent le niveau de fermi. En conséquence, la structure de TiCo a un caractère métallique.

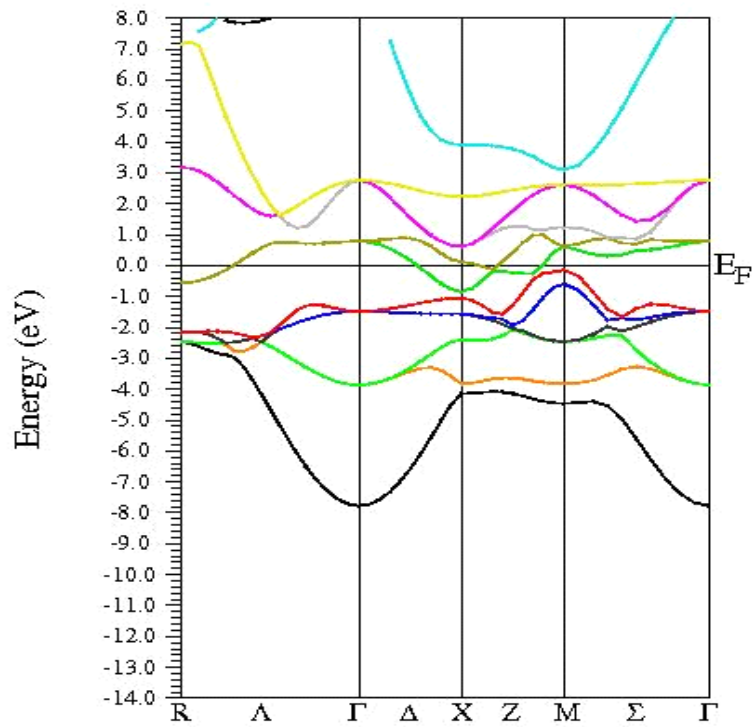


Figure III.6: Structure de bande de TiCo

III.9 Densité électronique

La densité électronique de la structure TiCo sur le plan (110) est montrée dans la figure III.7. la densité électronique est forte dans la région d'extension de Co à Co selon la distance $a=2.96 \text{ \AA}$ cela indique qu'il existe une liaison forte entre Co et Co

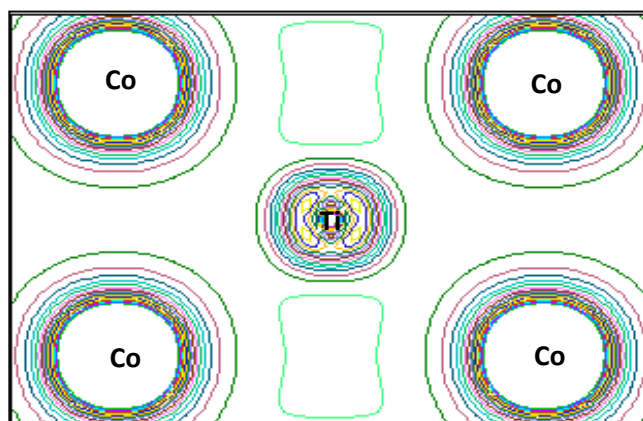


Figure III.7: Densité électronique sur le plan (110) de TiCo

Conclusion générale

L'utilisation du code Wien2k permet d'étudier le composé TiCo structuralement et électroniquement en prenant l'énergie de séparation égale à -8 eV. Le calcul de précision est demandé les paramètres Rmt.Kmax et points k égalent à 9.5 et 8000 respectivement.

Selon la courbe d'optimisation de volume en utilisant l'équation de Murnaghan, le paramètre de maille $a=2.97 \text{ \AA}$ proche de la valeur expérimentale $a_{\text{exp}}=2.995 \text{ \AA}$ [16]. Ce paramètre de maille (correspond à l'état d'équilibre) est utilisé au calcul SCF pour déterminer les propriétés électroniques.

L'analyse DOS montre que le collecteur principal de la liaison est le Co puisqu'il est prédominant au-dessous de niveau de fermi et la plupart des électrons libre sont dû de Ti.

Selon la structure de bande et la densité des états, la structure TiCo a un caractère métallique de forte stabilité.

La densité électronique de la structure TiCo sur le plan (110) montre une forte densité dans la région d'extension de Co à Co selon la distance $a=2.97 \text{ \AA}$. Cela indique qu'il existe une liaison forte entre Co et Co et une liaison plus petite que la précédente entre Co et Ti.

Références

- [1] F. Goffj, appl. Phys. 35.2919 (1964).
- [2] R. J. Allgier, Phys. Chem. Solids 28, 1293 (1967).
- [3] C. H. Cheng et al., Phys. Rev. 120, 426 (1960).
- [4] S. Cottenier, Density functional. Theory and the family of (L) APW-methods: a step by step introduction, 2002, disponible online à : www.wien2k.at/reg_user/textbooks.
- [5] J. Singh David, Planewaves, Pseudopotentials, and LAPW Method, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1994.
- [6] M. Haroun, Rapport de stage de DEA, Université Louis Pasteur de Strasbourg, France, 2002.
- [7] P. Blaha, K Schwarz , G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plan Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Techn. Universitat, Vienna, Austria, 2001, ISBN 3-9501031-1-2.
- [8] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, in Comput. Phys. Commun. 59, 399 (1990).
- [9] R. Dohmen, J. Pichlmeier, M. Petersen., F. Wagner, et M. Scheffler, Computing in Science et Engineering, pp.18-28 (2001).
- [10] K. Yamanaka, H.Saito and M. Someno, Nippon Kagaku Kaishi, (1975) 1267.

Résumé

Les premiers principes de la théorie de la densité de la fonctionnelle (DFT) implémenté dans le codes Wien2k sont utilisés pour étudier ab-initio la structure TiCo structuralement et électroniquement. Le paramètre d'équilibre à l'état statique est optimisé pour être $a=2.97 \text{ \AA}$ proche de la valeur expérimentale $a_{\text{exp}}=2.995 \text{ \AA}$ [10]. Les propriétés déterminées par ce code sont la structure de bande, la densité d'états et la densité électronique. Ces propriétés montrent le caractère métallique de TiCo, et que le collecteur principale de la liaison est le Co.

Mots clés : DFT, Wien2k, structure de bande.

Abstract

The first principles of the density functional theory (DFT) implemented in the WIEN2k are used to study the structurally and electronically ab-initio of TiCo. The optimized ground parameter is for $a = 2.97 \text{ \AA}$ close to the experimental value $a_{\text{exp}} = 2.995 \text{ \AA}$. The properties defined in Wien2k are the band structure, density of states and the electron density. These properties show the metallic character, and TiCo as the main collector of the bond is Co.

Keywords: DFT, Wien2k, band structure.