

# UNIVERSITE KASDI MERBAH 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 : SIKEBIR Abdelbaki

Thème

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

Soutenu publiquement le 09/06/2014

Devant le jury composé de :

BOUKRAA Omar  
DAOUDI Baahmed  
MOHAMMEDi Lazhar

Pr.  
MCA  
MAA

Univ. Ouargla  
Univ. Ouargla  
Univ. Ouargla

Président du jury  
Examineur  
Rapporteur

Année universitaire 2013-2014

## Résumé

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code WIEN2k est utilisée pour étudier structurellement et électroniquement le composé e TiNi. A l'état fondamental (état statique), nous avons optimisé le paramètre de maille  $a=3.0143 \text{ \AA}$  proche de la valeur expérimentale  $a_{\text{exp}}=3.015 \text{ \AA}$ . 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 TiNi et que le collecteur principal de la liaison est le Ni.

**Mots clés :** DFT, Wien2k, structure de bande.

## Abstract

The density functional theory (DFT) implemented in the WIEN2k code is used to study structurally and electronically the TiNi compound. In the ground state (static state), we optimized the lattice parameter  $a = 3.0143 \text{ \AA}$  close to the experimental value  $a_{\text{exp}} = 3.015 \text{ \AA}$ . The defined properties from Wien2k are the band structure, the density of states and the electron density. These properties show the metallic character of TiNi and the main collector connection which is Ni.

**Keywords:** DFT, WIEN2k, band structure.

## ملخص

تستخدم نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) في برنامج WIEN2k لدراسة المركب TiNi هيكلية وإلكترونية. في حالة التوازن (الاستقرار)، وقد قمنا بإيجاد حجم الخلية حيث  $a = 3.0143$  وهو قريب من القيمة التجريبية  $a = 3.015 \text{ \AA}$ . من خلال برنامج WIEN2K تمكنا من دراسة عصابات الطاقة و كثافة الحالات وكثافة الإلكترونات. وهذه الخصائص تظهر الطابع المعدني من TiNi والمجمع الرئيسي للروابط هو Ni.

كلمات مفتاحية: نظرية الكثافة الوظيفية، بنية العصابات، WIEN2K.

## Dédicace

Grâce à mon "Dieu" Je dédie ce modeste travail à :

Les plus chères personnes dans ma vie :

Ma mère et mon père.

Mes chers frères et sœurs :

ikram,nousiba,hecham,rabeha,noura,malika,sadok,bacher,  
sliman,fadila.

Toute ma famille

Tous les professeurs et les enseignants de département  
physique à l'université de Ouargla.

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

F.ILYAS,C.MOKHTAR, K.MOHAMED AYOUB,M.NASRE  
ET TAHA, B.HASEN, A M. Toufike, B. Toufike, B. abaz.

**ABD ELBAKI**

## 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 ses conseils et aides scientifiques, et d'avoir accepté de présider la 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.CHERERAT Mokhtar, M.Neser eldin, M.taha,B.Farok, F.Ilyas.K.M.ayoub, B.Hassen,

## Sommaire

Introduction générale.....	1
<b>Chapitre I. Théorie de la fonctionnelle de la densité (anglaises DFT)</b>	
<b>I 1.Introduction .....</b>	<b>3</b>
<b>I.2. Approximation de Born Oppenheimer.....</b>	<b>3</b>
<b>I.3. Théorèmes de Hohenberg Kohn.....</b>	<b>4</b>
<b>I.3.1. premier theoreme de hohenberg et kohn.....</b>	<b>4</b>
<b>I.3.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn.....</b>	<b>4</b>
<b>I.4 Equations de Kohn-Sham.....</b>	<b>5</b>
<b>Chapitre II. Code Wien2k</b>	
<b>II.1 Introduction.....</b>	<b>8</b>
<b>II.2 Initialisation de calcul.....</b>	<b>8</b>
<b>II.2.1 NN.....</b>	<b>9</b>
<b>II.2.2 SGROUP.....</b>	<b>9</b>
<b>II.2.3 SYMMETRY.....</b>	<b>9</b>
<b>II.2.4 LSTART.....</b>	<b>9</b>
<b>II.2.5 KGEN.....</b>	<b>9</b>
<b>II.2.6 DSTART.....</b>	<b>9</b>
<b>II.3 Calcul auto-cohérent (SCF).....</b>	<b>10</b>
<b>II.3.1 LAPW0 (POTENTIEL) .....</b>	<b>10</b>
<b>II.3.2 LAPW1 (BANDES) .....</b>	<b>11</b>
<b>II.3.3 LAPW2 (RHO).....</b>	<b>11</b>
<b>II.3.4 LCORE.....</b>	<b>11</b>
<b>II.3.5 MIXER.....</b>	<b>11</b>
<b>Chapitre III Etude structurale et électronique de TiNi</b>	
<b>III.1 Introduction.....</b>	<b>13</b>
<b>III.2 Fichier de structure principale.....</b>	<b>13</b>
<b>III.3 Optimisation de l'énergie de séparation.....</b>	<b>14</b>
<b>III.4 Optimisation de <math>R_{mt} * K_{max}</math>.....</b>	<b>14</b>
<b>III.5 Optimisation des points K.....</b>	<b>14</b>
<b>III.6 Optimisation de volume.....</b>	<b>14</b>
<b>III.7 Structure de la bande.....</b>	<b>16</b>
<b>III.8 Densité d'états (DOS).....</b>	<b>16</b>
<b>III.9 Densité électronique .....</b>	<b>18</b>

<b>Conclusion générale.....</b>	<b>19</b>
<b>Références.....</b>	<b>20</b>
<b>Résumé.....</b>	<b>21</b>

## Liste des figures

<b>Figure II.1:</b> Organisation des modules du logiciel Wien2k.....	<b>11</b>
<b>Figure III.1:</b> Structure cristallographique de TiNi : a) sous forme austénitique et b) sous forme martensitique.....	<b>13</b>
<b>Figure III.2:</b> Courbe de l'énergie en fonction de $R_{mt.kmax}$ .....	<b>14</b>
<b>Figure III.3:</b> Courbe de l'énergie en fonction des points k.....	<b>15</b>
<b>Figure III.4:</b> Courbe de l'énergie en fonction de volume.....	<b>15</b>
<b>Figure III.5:</b> Structure de bande de TiNi.....	<b>16</b>
<b>Figure III.6:</b> Densité totales et partielle des états de TiNi.....	<b>17</b>
<b>Figure III.7:</b> Densité électronique sur le plan (110) de TiNi.....	<b>18</b>

## Liste des tableaux

<b>Tableau III.1:</b> Coordonnées des atomes des Ti et de Ni.....	<b>14</b>
---	-----------

## **Introduction générale**

Le composé intermétallique TiNi est aujourd'hui utilisé dans de nombreuses applications industrielles. Il est d'abord connu pour ses propriétés d'alliage à mémoire de forme (AME) associées à son polymorphisme proche de la température ambiante [1]. Les alliages de Ti-Ni possèdent une excellente ductilité et une bonne résistance à la fatigue [2-8]. Les configurations électroniques de titane et de nickel se complètent mutuellement. Par conséquent, l'interaction entre ces deux types d'atomes a attiré beaucoup d'attention dans les domaines scientifiques et technologiques.

Dans ce mémoire nous avons étudié structurellement et électroniquement le TiNi en utilisant les premiers principes de DFT implantés dans le code de simulation Wien2k. En plus de ça, nous avons aussi maîtrisé partiellement le code de Wien2k. Au premier pas, la phase d'équilibre de TiNi (à 0 K) est déterminée et à partir lui les propriétés électronique sont conclus.

Ce mémoire, en plus d'une introduction et d'une conclusion générale, est constitué de trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à la théorie de la densité de la fonctionnelle (DFT). Au deuxième chapitre, une description générale sur l'étape 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 TiNi, et des résultats obtenus ont été discutés.

# **Chapitre I**

## **Théorie de la fonctionnelle de la densité (en anglais DFT)**

## I.1 Introduction

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) est utilisée comme un outil mathématique pour la résolution des problèmes quantiques à plusieurs corps, du type de ceux rencontrés dans les études des systèmes poly électroniques corrélés, en général, et des solides cristallins, en particulier [9-11]. Le formalisme de la DFT est une théorie développée sur la base des deux théorèmes de Hohenberg-Kohn et allant au-delà de la HFA (approximation de Hartree Fock), à travers une prise en compte des effets de corrélation dans ses études des propriétés physiques de l'état fondamental des systèmes poly électroniques corrélés. Les corrections ainsi introduites en termes de contributions d'échange-corrélation (XC) ont révélé une meilleure précision de calculs des énergies des systèmes poly électroniques. Les corps qui se trouvent dans la structure cristalline sont des atomes (électrons et noyaux). L'hamiltonien du système composé des électrons et des noyaux est écrit sous la forme:

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

Dans cette Eq. (1), le premier terme désignant l'opérateur énergie cinétique des électrons, le second celui des noyaux et les trois derniers représentant les interactions respectives (électron-électron), (électron-noyau) et (noyau-noyau).

## I.2 Approximation de Born Oppenheimer

La masse des électrons du système (plus légers, donc de plus grande mobilité) et celle des noyaux (relativement plus lourds donc mobilité plus réduite). Autrement dit, cette approximation est basée sur l'idée considérant les noyaux comme animés de mouvements suffisamment longs, relativement à ceux des électrons, de manière à les négliger sans grande erreur [12]. Cette approximation est ainsi appliquée de manière à ramener le problème à plusieurs corps (électrons et noyaux) de départ en un problème à électrons seuls (polyélectroniques) à travers une dissociation de l'effet des noyaux exprimé sous la forme d'une interaction externe, de celui du nuage électronique. En conséquence, avec un second terme nul et un dernier constant, l'Eq. (1) est réécrite sous une forme plus réduite avec comme seuls termes ceux de l'énergie cinétique électronique (électron-électron) et de l'interaction (électron-électron) et de l'interaction externe (électron-noyaux). Donc l'hamiltonien s'écrit sous la forme réduite suivante:

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

### I.3 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

#### I.3.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Le premier théorème de P. Hohenberg et W. Kohn démontre que la densité électronique détermine de façon unique l'opérateur hamiltonien et donc toutes les propriétés d'un système.

Plus précisément, le potentiel extérieur  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  est, à une constante près, une fonctionnelle unique de  $\rho(\vec{r})$ ; comme à son tour,  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  fixe l'opérateur  $\hat{H}$ , l'état fondamental du système à N particules est entièrement déterminé par  $\rho(\vec{r})$ .

Attendu que  $\rho(\vec{r})$  détermine N et  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  et par conséquent toutes les autres propriétés de l'état fondamental comme l'énergie cinétique  $T[\rho(\vec{r})]$ , l'énergie potentielle  $V[\rho(\vec{r})]$  et l'énergie totale  $E[\rho(\vec{r})]$  on peut désormais écrire cette dernière comme:

$$E[\rho(\vec{r})] = E_{\text{Ne}}[\rho(\vec{r})] + T[\rho(\vec{r})] + E_{\text{ee}}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) V_{\text{Ne}}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] \dots \dots \dots (I.3)$$

$$F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{\text{ee}}[\rho(\vec{r})] \dots \dots \dots (I.4)$$

Si la fonctionnelle  $F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})]$  était connue, nous pourrions résoudre l'équation de Schrödinger de façon exacte et, comme elle est une fonctionnelle universelle indépendante du système considéré, elle s'appliquerait aussi bien à l'atome d'hydrogène qu'à la molécule d'ADN.

Malheureusement, la formulation exacte de la fonctionnelle  $T[\rho(\vec{r})]$  aussi bien que celle de  $E_{\text{ee}}[\rho(\vec{r})]$  est inconnue. On peut toutefois extraire la partie classique  $J[\rho(\vec{r})]$  de cette dernière:

$$E_{\text{ee}}[\rho(\vec{r})] = \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{\text{ncl}}[\rho(\vec{r})] = J[\rho(\vec{r})] + E_{\text{ncl}}[\rho(\vec{r})] \dots \dots \dots (I.5)$$

$E_{\text{ncl}}[\rho(\vec{r})]$  contient la partie non classique de l'interaction électronique : la corrélation d'échange et de Coulomb, et la self-interaction.

#### I.3.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Le deuxième théorème stipule que  $F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})]$ , la fonctionnelle qui permet d'accéder à l'énergie de l'état fondamental, donne la plus basse énergie si et seulement si la densité électronique entrée est la véritable densité électronique de l'état fondamental, ce qui revient au principe variationnel :

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}(\vec{r})] = E_{\text{Ne}}[\tilde{\rho}(\vec{r})] + T[\tilde{\rho}(\vec{r})] + E_{\text{ee}}[\tilde{\rho}(\vec{r})] \dots \dots \dots (I.6)$$

En d'autre termes, pour une densité  $\tilde{\rho}(\vec{r})$  qui satisfait les conditions  $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$  et  $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) = N$  et à qui est associé un potentiel  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ , l'énergie résultante est une borne supérieure de la valeur de

l'énergie à l'état fondamental. Ce deuxième théorème assure l'unicité d'une densité électronique pour n'importe quel système à l'état fondamental. Le traitement de systèmes dans un état excité n'est quant à lui pas garanti par cette technique.

#### I.4 Equations de Kohn-Sham

D'après les théorèmes précédents, nous avons:

$$E_0 = \min_{\rho(\vec{r}) \rightarrow N} ( F[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne}(\vec{r}) d\vec{r} ) \dots\dots\dots(I.7)$$

$$F[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{ncl}[\rho(\vec{r})] \dots\dots\dots(I.8)$$

où dans  $F[\rho(\vec{r})]$ , seul  $J[\rho(\vec{r})]$  est connu.

Afin de perfectionner le modèle de Thomas-Fermi qui propose déjà une formulation de la fonctionnelle de la densité W. Kohn et L.J. Sham proposent en 1965 l'approche suivante : calculer l'énergie cinétique exacte d'un système de référence non-interagissant en se servant de la même densité électronique que le système interagissant réel:

$$T_s = \frac{-1}{2} \sum_i^N \langle \Psi_i | \nabla^2 | \Psi_i \rangle \dots\dots\dots(I.9)$$

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N \sum_j^N |\Psi_i(\vec{r}, \mathbf{s})|^2 = \rho(\vec{r}) \dots\dots\dots(I.10)$$

Où  $\Psi_i$  sont les fonctions d'onde du système non-interagissant.

Comme  $T_s$  n'est pas égale à l'énergie cinétique réelle du système, Kohn et Sham ont introduit la séparation suivante dans l'expression de  $F[\rho(\vec{r})]$ :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \dots\dots\dots(I.11)$$

Où  $E_{xc}$  appelée énergie d'échange-corrélation, est définie par :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] \equiv ( T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})] ) + ( E_{ee}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})] ) \dots\dots\dots(I.12)$$

L'énergie d'échange-corrélation contient alors tout ce qui n'est pas connu.

Pour déterminer les fonctions propres du système dans le référentiel non-interagissant, c'est-à-dire définir un potentiel  $V_s$  qui conduise à la même densité électronique que dans le système réel, on écrit l'énergie du système interagissant avec la séparation vue précédemment :

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + J[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + E_{Ne}[\rho(\vec{r})] \dots\dots\dots(I.13)$$

soit :

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= T_s[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{Ne}(\vec{r}) d\vec{r} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \Psi_i | \nabla^2 | \Psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N |\Psi_i(\vec{r}_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\Psi_j(\vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \\ &\quad - \sum_i^N \int \sum_j^M \frac{Z_a}{r_{1,a}} |\Psi_i(\vec{r}_1)|^2 d\vec{r}_1 \dots\dots\dots(I.14) \end{aligned}$$

En appliquant le principe variationnel pour trouver quel jeu de fonction  $\{\Psi_i\}$  minimise cette expression de l'énergie avec la contrainte  $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$ , les équation résultantes sont appelées équations de Kohn et Sham :

$$\left( \frac{1}{2} \nabla^2 + \left[ \int \frac{\rho(\vec{r}_1)}{r_{12}} + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_j^M \frac{Z_a}{r_{1,a}} \right] \right) \Psi_i = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_S(\vec{r}_1) \right) \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \dots \dots \dots (I.15)$$

$$V_S(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_a^M \frac{Z_a}{r_{1,a}} \dots \dots \dots (I.16)$$

La résolution de ces équations se fait de façon itérative: depuis une densité électronique de départ, on calcule  $V_S(\vec{r})$  avec l'équation (2.13) qui nous permet de résoudre l'équation différentielle (2.12) pour  $\Psi_i$ , finalement cette solution conduit à une nouvelle densité par l'équation (2.7) qui nous permet de calculer un nouveau potentiel  $V_S(\vec{r})$ , *etc.* l'opération est ainsi répétée jusqu'à obtention de la convergence.

La résolution des équations de Kohn et Sham constitue la base des calculs DFT, cependant la forme exacte de la fonctionnelle de la densité  $V_{XC}$  est inconnue.

La détermination de l'état fondamental se fait par le biais d'algorithmes numériques classiques de minimisation.

**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 et al. [13].

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 (multiplateformes), et de convivialité (interface utilisateur) [14].

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 spins, et les facteurs de structure aux rayons X,
- ✓ l'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre, les optimisations de Structure,
- ✓ les gradients de champ électrique, les décalages isomériques, les champs hyperfins,
- ✓ la polarisation des spins (structures ferro-, antiferromagnétique ou autres), le couplage spin-orbite,
- ✓ les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X,
- ✓ les propriétés optiques.

## II.2 Initialisation de calcul

Le déroulement et l'utilisation des différents programmes du Wien2k sont illustrés dans le diagramme suivant (Figure II-1). La première étape de calcul est l'initialisation qui consiste à exécuter une série de petits programmes auxiliaires qui vont produire des entrées pour les programmes principaux. On commence dans un sous-répertoire correspondant à notre *cas* (de matériau étudié) et on définit la structure dans *cas.struct*. On peut effectuer l'initialisation par la commande de ligne *init\_lapw*, qui exécute la suite de sous-programmes suivants :

## II.2.1 NN

Le NN est un sous-programme qui énumère les distances entre plus proches voisins jusqu'à une limite spécifiée (définie par un facteur de distance  $f$ , d'habitude pris égal à 2) et qui donc aide à déterminer la valeur du rayon de la sphère atomique. En outre, il Permet un contrôle additionnel très utile du fichier de structure *cas.struct* (équivalence des atomes). Le fichier de sortie de ce sous-programme est appelé *cas.outputnn*.

## II.2.2 SGROUP

Le SGROUP détermine le groupe spatial (spacegroup) de la structure qui est définie Dans le fichier *cas.struct*, et rend en sortie le fichier *cas.struct-sgroup*.

## II.2.3 SYMMETRY

Le SYMMETRY est un programme qui énumère les opérations de symétrie du groupespatial de notre structure à partir des informations contenues dans le fichier *cas.struct* (type de réseau, positions atomiques, etc.), et détermine le groupe ponctuel des Différents emplacements atomiques, et les matrices des opérations de rotation Correspondantes.

## II.2.4 LSTART

Le LSTAR produit des densités électroniques des atomes libres et détermine comment les différentes orbitales seront traitées dans les calculs de structure de bande (c'est-à-dire on choisit la méthode 5 (LSDA, Perdew et Wang 92), 13, 14 (deux GGAs Perdew et al 96, et Perdew et al 92, respectivement)). De plus ce sous-programme demande L'énergie de coupure (cut-off) qui sépare les états du cœur de ceux de valence, habituellement prise égale  $-6,0$  Ry [14].

## II.2.5 KGEN

Le KGEN génère une maille de points K dans la partie irréductible de la première zone de Brillouin (Z.B.). On spécifie le nombre des points K dans toute la 1ère Z.B.

## II.2.6 DSTART

Le DSTART produit une densité initiale pour le cycle SCF (cycle auto-cohérent ou 'self-consistent') par une superposition de densités atomiques produites dans le sous- programme LSTART.

L'initialisation du calcul ayant ainsi créé toutes les entrées pour le cycle SCF, le processus est alors lancé et itéré jusqu'à la convergence de la solution. Ce cycle, qui peut être invoqué par la commande de ligne *run\_lapw*, est constitué de cinq sous-programmes.

## II.3 Calcul auto-cohérent (SCF)

La deuxième étape est le calcul SCF. Cette étape est constituée des sous programmes sous forme cyclique (Figure II.1).

### II.3.1 LAPW0 (POTENTIELS)

LAPW0 est un sous-programme qui calcule le potentiel comme la somme du potentiel de Coulomb  $V_C$  et du potentiel d'échange et corrélation  $V_{XC}$  ; 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) [15].

### II.3.2 LAPW1 (BANDES)

LAPW1 (BANDES) 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.

### II.3.3 LAPW2 (RHO)

LAPW2 (RHO) utilise le fichier *cas.vector* ; il calcule l'énergie de Fermi, les expansion 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

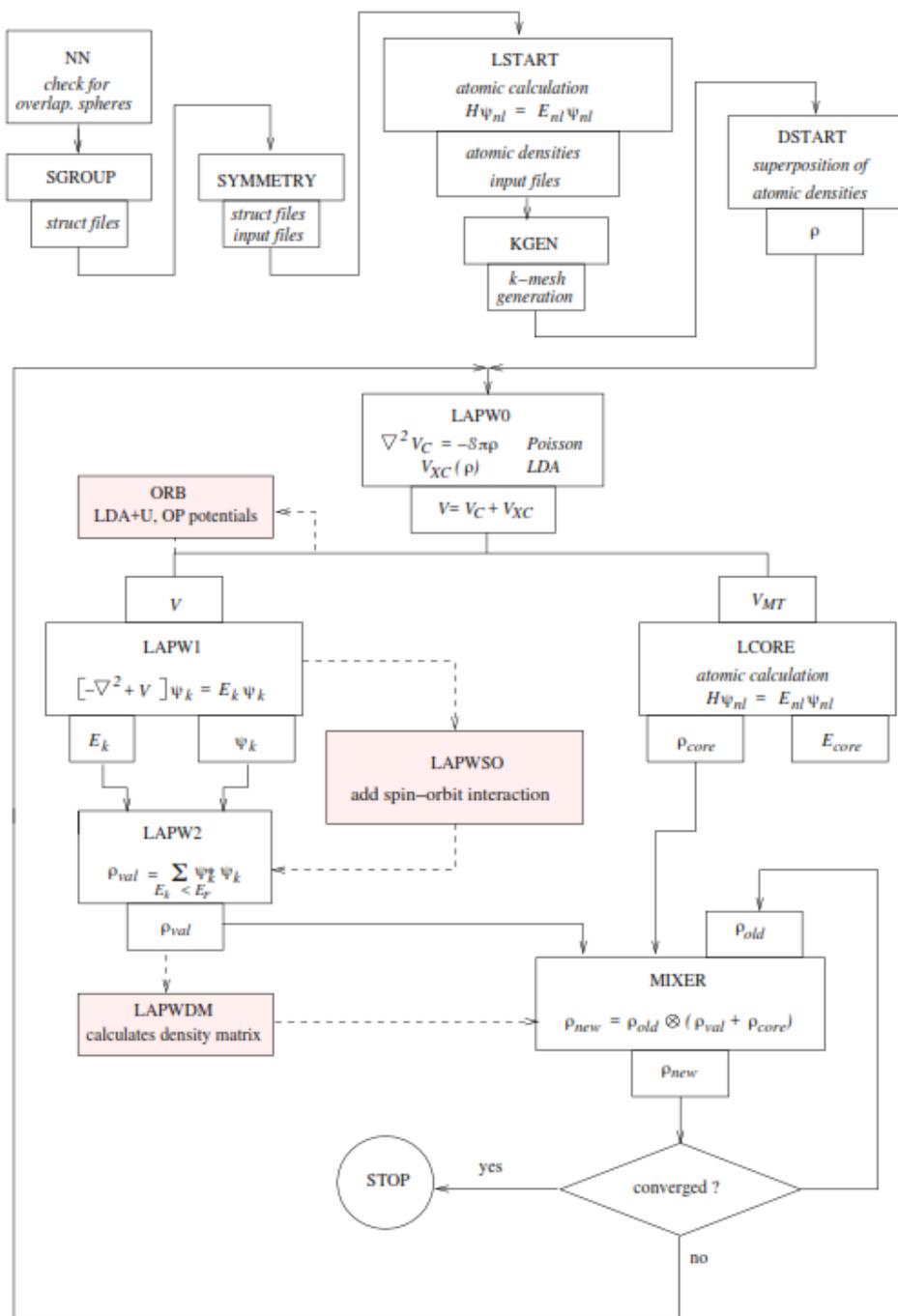
LCORE calcule les états du cœur de la partie sphérique du potentiel [14].

### 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 ajoutées pour produire la nouvelle densité totale [14] 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 passé dans les sous-programmes LAPW1 et LAPW2.

Le fichier *cas.scf* est produit après la convergence du cycle SCF et contient l'énergie totale calculée (à la fin du fichier).



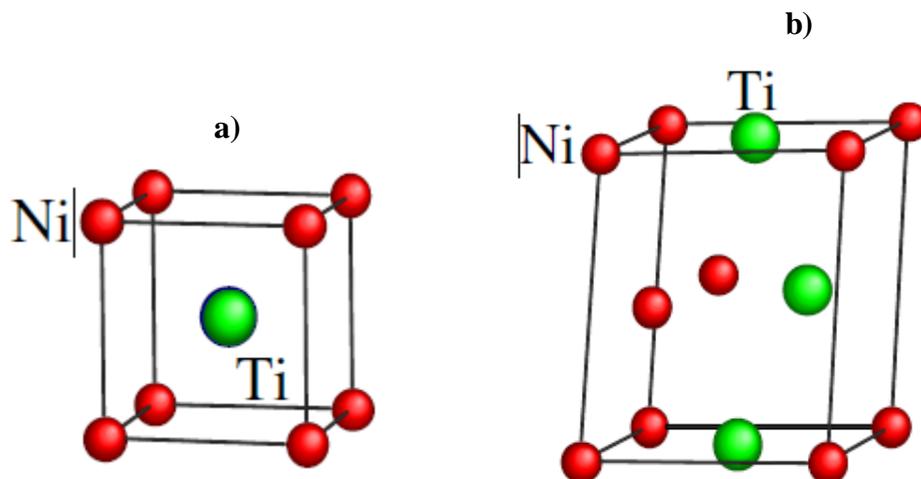
**Figure II.1:** Organisation des modules du logiciel Wien2k

## **Chapitre III**

### **Etude structurale et électronique de TiNi**

### III.1 Introduction

Le composé intermétallique TiNi est polymorphique : à haute température, il se présente sous forme d'austénite de structure cubique qui en se refroidissant se transforme en une phase martensite de structure monoclinique. La phase haute température du composé TiNi (austénite) a une structure cubique  $Pm-3m$  de type CsCl et paramètre de maille  $a=3.015 \text{ \AA}$  [16]. Dans cette structure le nickel se place en position de Wyckoff 1a (0,0,0) et le titane en 1b (1/2,1/2,1/2). Cette structure ordonnée est aussi dénotée B2 (notation strukturbericht). La martensite est la phase stable à la température ambiante dans le composé TiNi. Elle possède une structure monoclinique  $P2_1/m$ . Les paramètres de maille de cette phase sont  $a=2.898 \text{ \AA}$ ,  $b=4.108 \text{ \AA}$ ,  $c=4.646 \text{ \AA}$  et  $\beta=97.78^\circ$  [17]. Les atomes de Ni et de Ti se placent en position 2e (x,1/4,z) avec  $x_{Ti}=0.0372$ ,  $z_{Ti}=0.6752$  et  $x_{Ni}=0.4176$ ,  $z_{Ni}=0.2164$ . Cette phase est aussi dénotée B19'.



**Figure III.1:** Structure cristalllographique de TiNi : a) sous forme austénitique et b) sous forme martensitique

Pour simplifier notre calcul nous avons choisi la forme austénite (B2-TiNi)

### III.2 Fichier de structure principal

Le fichier de structure principal est donc TiNi.struct. Pour former ce fichier il faut suivre les étapes suivantes:

- ✓ Ouvrir le code Wien 2k
- ✓ Ouvrir la fenêtre STRUCT GEN
- ✓ Insertion des données (Non de structure TiNi, paramètre de maille  $a= 3.035 \text{ \AA}$ , groupe d'espace  $P/m-3m (221)$ ,  $Rmt (Ti)=2.24B$  et  $Rmt (Ni)=2.26B$ )
- ✓ Insertion des coordonnées des atomes de Ti et de Ni selon le tableau III.1.

**Tableau III.1:** Coordonnées des atomes des Ti et de Ni

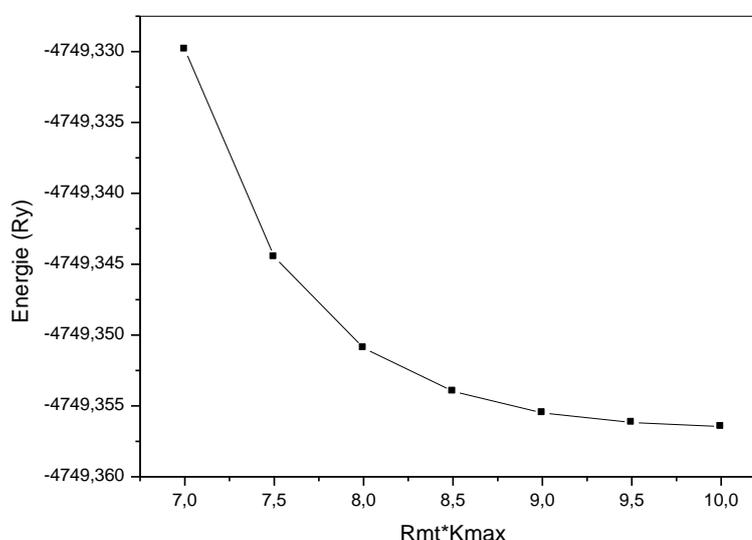
Atomes	x	Y	Z
Ti	0.5	0.5	0.5
Ni	0	0	0

### III.3 Optimisation de l'énergie de séparation

Nous avons choisi l'énergie de 8.5 Ry comme une énergie de séparation. Cette énergie est pour séparer les états de cœur des états de valences (états de bandes ou Bandes locales).

### III.4 Optimisation de $R_{mt} \cdot K_{max}$

La figure III.2 illustre l'énergie en fonction de  $R_{mt} \cdot k_{max}$ . On remarque que l'énergie diminue proportionnellement avec le  $R_{mt} \cdot k_{max}$ . Pour optimiser la valeur  $R_{mt} \cdot K_{max}$  nous avons donc choisi la valeur de 9.5 puisque au-delà de cette valeur, aucune modification importante n'a été remarquée.



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

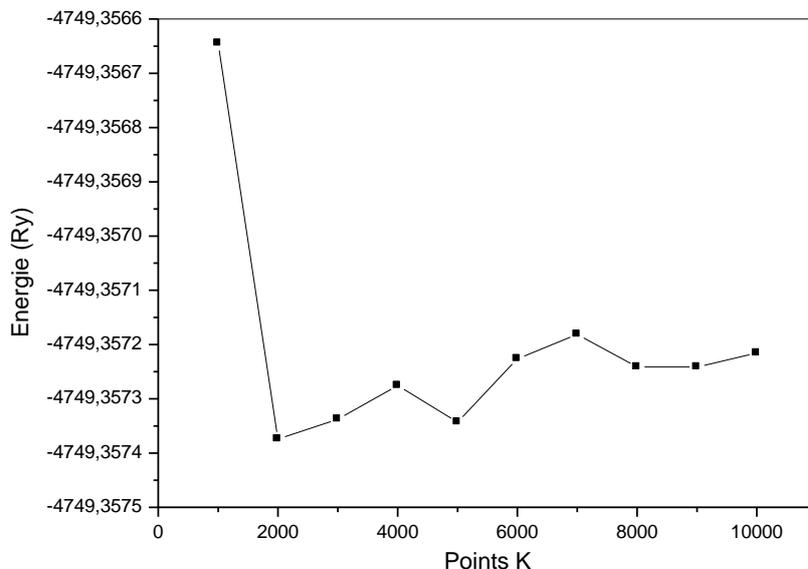
### III.5 Optimisation du nombre de points K

Pour augmenter la précision de calcul nous avons optimisé aussi le nombre de points k. La courbe d'optimisation des points k est donnée dans la figure III.3. On remarque que la courbe est stabilisée aux points k de 8000. Au-delà de cette valeur (les points k) le temps de calcul va augmenter sans aucune forte amélioration sur la précision.

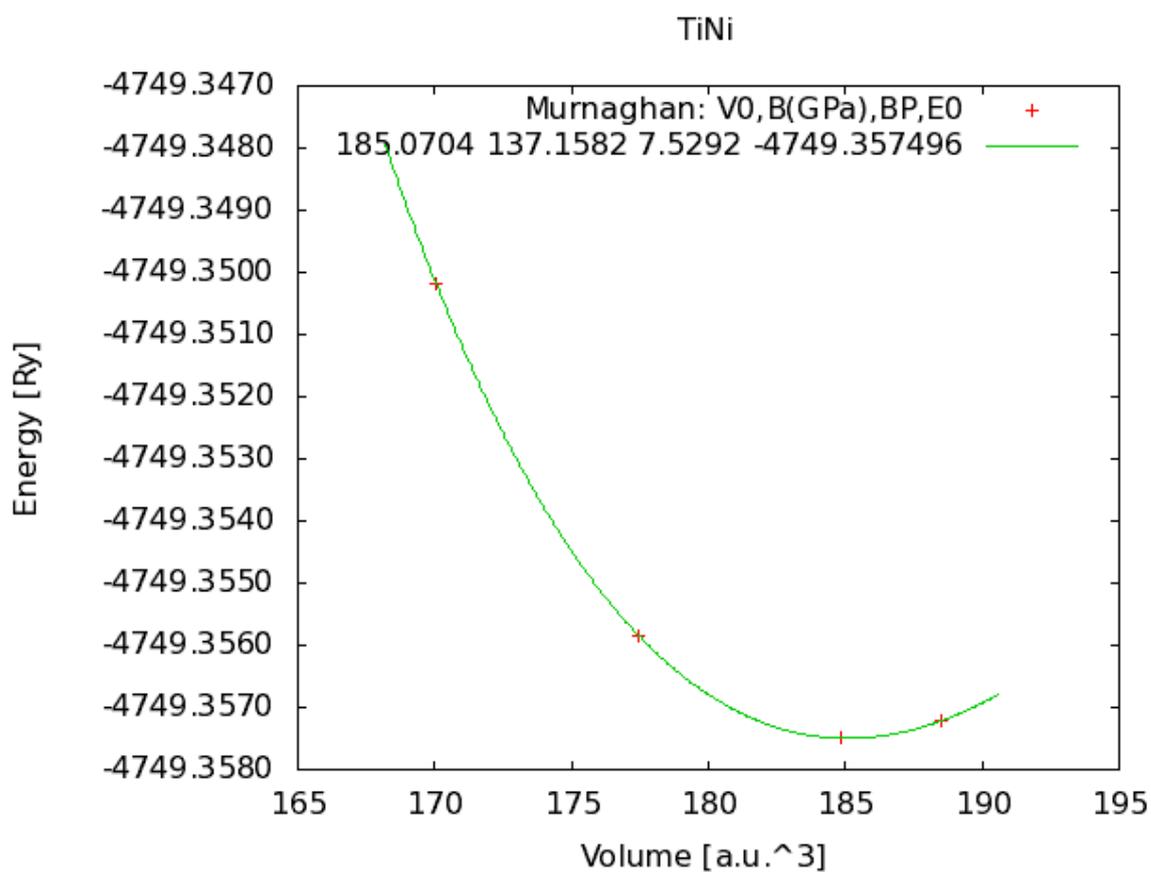
### III.6 Optimisation de volume

Le but de cette optimisation est la recherche du paramètre de maille à l'état d'équilibre (à 0 K). On fait un calcul SCF en prenant le  $R_{mt} \cdot K_{max}$  et le nombre de points k égaux à 9.5 et 8000 respectivement. Ensuite, on optimise le volume d'équilibre par la courbe qui donne la dépendante fonction entre l'énergie et le volume (Figure III.4). Selon l'équation de Murnaghan le volume

optimisé correspond à ( $a=3.0143 \text{ \AA}$ ) proche de la valeur expérimentale  $a_{\text{exp}}=3.015 \text{ \AA}$  [16]. Ce paramètre de maille (correspondant à l'état d'équilibre) est utilisé dans le calcul SCF pour déterminer les propriétés électroniques.



**Figure III.3:** Courbe de l'énergie en fonction du nombre points k



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

### III.7 Structure de bande

On remarque dans la figure III.5 l'absence de gap (les orbitales traversent le niveau de Fermi). En conséquence, la structure TiNi a un caractère métallique.

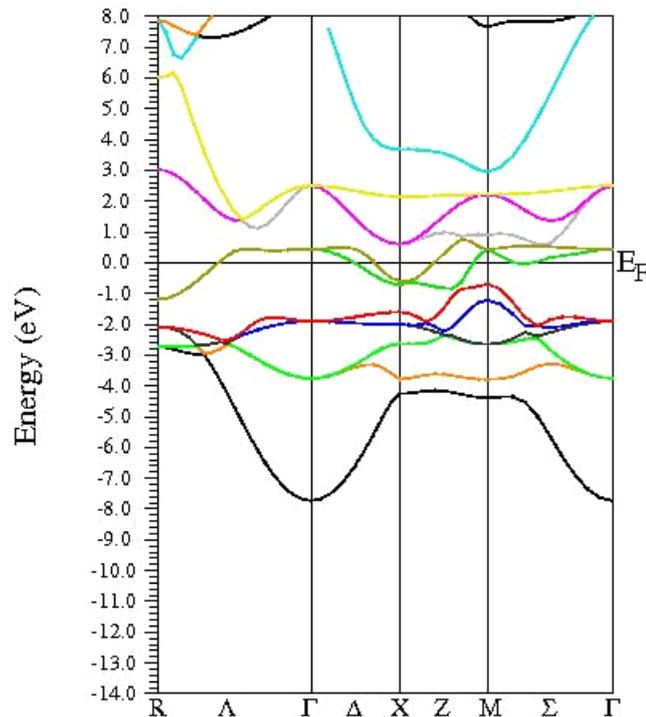
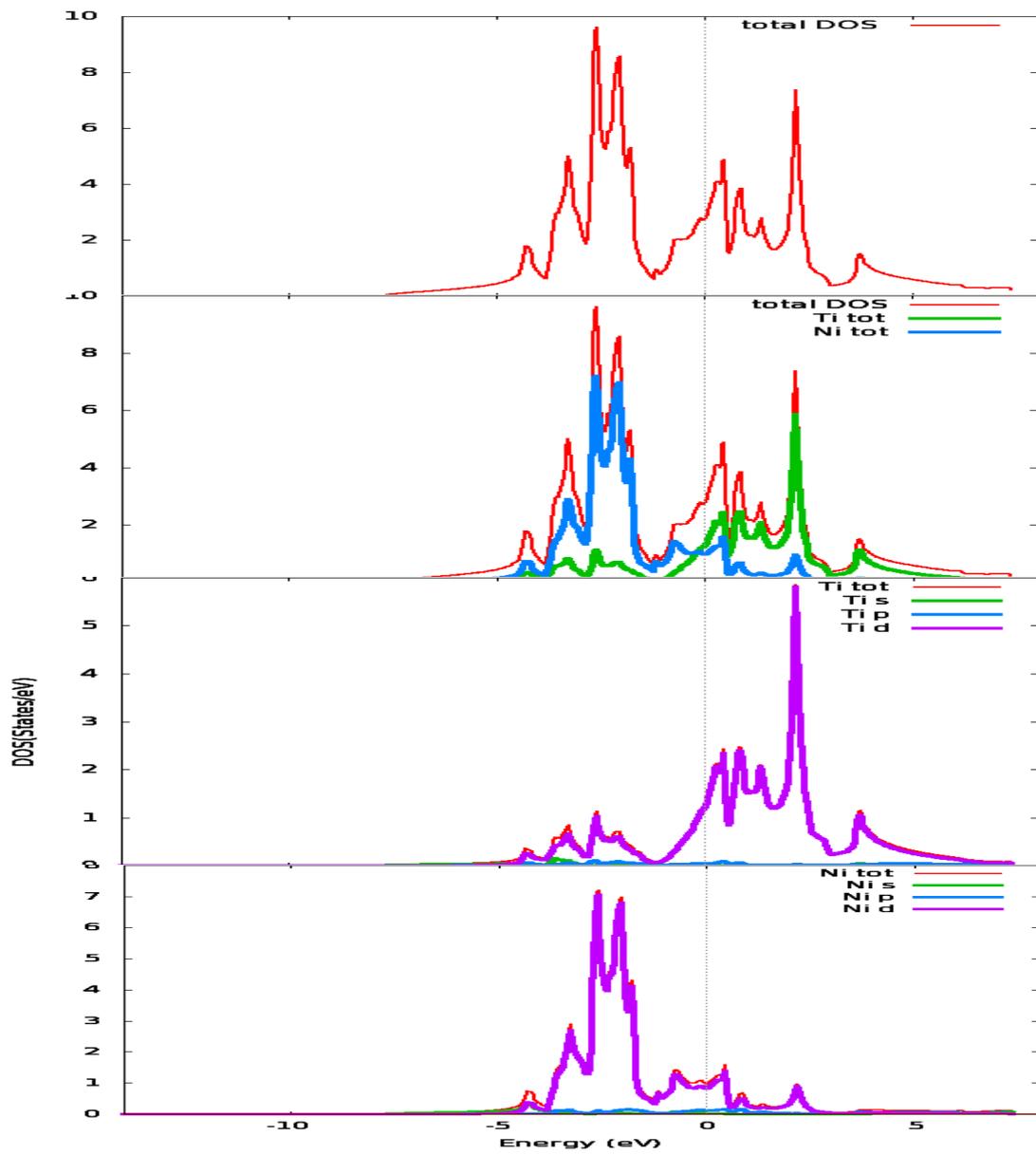


Figure III.5: Structure de bande de TiNi

### III.8 Densité d'états (DOS)

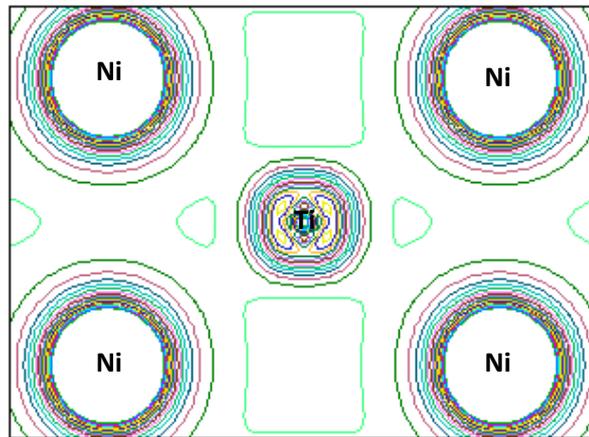
La figure III.6 représente les densités totales et partielles de la structure TiNi. On observe que les orbitales au-dessous du niveau de Fermi sont plus grandes que celles au-dessus ce qui indique que la structure de TiNi est une structure de forte stabilité. Au-dessous du niveau de Fermi les densités des orbitales Ni d sont prédominantes et puis, de façon graduelle et décroissante, les orbitales de Ti d jusqu'à les orbitales Ni s, Ni 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 Ni d et à partir de ce niveau là les densités de Ti sont prédominantes. Au-dessus du niveau de Fermi, les orbitales anti-liantes de Ti d sont majoritaires par rapport aux autres ce qui indique qu'il y a des électrons libre dans la structure TiNi dus au Ti. Le collecteur principal de la liaison est Ni.



**Figure III.6:** Densités totale et partielle des états de TiNi

### III.9 Densité électronique

La densité électronique de la structure TiNi sur le plan (110) est montrée dans la figure III.7. La densité électronique est forte dans la région d'extension de Ni à Ni selon la distance  $a=3.0143$  A. Cela indique qu'il existe une liaison covalente entre Ni et Ni et une liaison métallique entre Ni et Ti.



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

## Conclusion générale

Comme résultats, nous avons maîtrisé partiellement le code Wien2k en étudiant structurellement et électroniquement la phase austénite de TiNi. Pour séparer les états de cœur des états de valences nous avons choisi l'énergie de séparation de 8.5 Ry. Pour plus de précision sur le calcul, nous avons optimisé les paramètres Rmt.Kmax et nombre points k à 9.5 et 8000 respectivement.

L'optimisation de volume selon l'équation de Murnaghan a donné un paramètre de maille de  $a=3.0143 \text{ \AA}$  proche de la valeur expérimentale  $a_{\text{exp}}=3.015 \text{ \AA}$  [16]. Ce paramètre de maille (correspondant à l'état fondamental) est utilisé dans le calcul SCF pour déterminer les propriétés électroniques.

D'après la structure de bande et la densité des états, la structure TiNi a un caractère métallique de forte stabilité. Il est montré aussi que le collecteur principal de la liaison est le Ni puisqu'il est prédominant au-dessous du niveau de Fermi et la plupart des électrons libres sont dus au Ti.

La densité électronique de la structure TiNi sur le plan (110) montre une forte densité dans la région d'extension de Ni à Ni selon la distance  $a=3.0143 \text{ \AA}$ . Cela indique qu'il existe une liaison covalente entre Ni et Ni et une liaison métallique entre Ni et Ti.

## Références

- [1] X. Huang, G.J. Ackland, K.M. Rabe, *Nature Mater.* 2 (2003) 307.
- [2] Z.G. Wei, R. Sandström, S. Miyazaki, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 3743.
- [3] Y.Q. Fu, W.M. Huang, H.J. Du, X. Huang, J.P. Tan, X.Y. Gao, *Surf. Coat. Technol.* 145 (2001) 107.
- [4] H. Li, D.S. Grummon, *Scr. Metall.* 33 (1995) 989.
- [5] C.M. Wayman, *Prog. Mater. Sci.* 36 (1992) 203.
- [6] S. Miyazaki, A. Ishida, *Mater. Sci. Eng. A* 273–275 (1999) 106.
- [7] K. Yokoyama, S. Watabe, K. Hamada, J. Sakai, K. Asaoka, M. Nagumo, *Mater. Sci. Eng. A* 341 (2003) 91.
- [8] Y. Fu, H. Du, *Mater. Sci. Eng. A* 342 (2003) 236.
- [9] R. Dreizler, in *Relativistic Density Functional Theory*, edited by S. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques (Springer-Verlag, Berlin, 2003),
- [10] R. M. Dreizler and E. K. U. Gross, in *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem* (Springer-Verlag, Berlin, 1990).
- [11] R. Parr and W. Yang, in *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989).
- [12] M. Born and J. R. Oppenheimer, *Ann. der Phys.* 84 (1927)457
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, in *Comput. Phys. Commun.* 59(1990) 399
- [14] 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.
- [15] R. Dohmen, J. Pichlmeier , M. Petersen , F. Wagner et M. Scheffler, *Computing in Science et Engineering*, pp.18-28 (2001).
- [16] G. R. Purdy and J. O. Parr, *Trans. Met. Soc. AIME*, Vol. I 221(1961) 636
- [17] Y. Kudoh, M. Tokonami, S. Miyazaki, and K. Otsuka, *Acta metall.*, 33(1985)2049

## Résumé

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémenté dans le code WIEN2k est utilisée pour étudier structurellement et électroniquement le composé e TiNi. A l'état fondamental (état statique), nous avons optimisé le paramètre de maille  $a=3.0143 \text{ \AA}$  proche de la valeur expérimentale  $a_{\text{exp}}=3.015 \text{ \AA}$ . 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 TiNi et que le collecteur principal de la liaison est le Ni.

**Mots clés :** DFT, Wien2k, structure de bande.

## Abstract

The density functional theory (DFT) implemented in the WIEN2k code is used to study structurally and electronically the TiNi compound. In the ground state (static state), we optimized the lattice parameter  $a = 3.0143 \text{ \AA}$  close to the experimental value  $a_{\text{exp}} = 3.015 \text{ \AA}$ . The defined properties from Wien2k are the band structure, the density of states and the electron density. These properties show the metallic character of TiNi and the main collector connection which is Ni.

**Keywords:** DFT, WIEN2k, band structure.

## ملخص

تستخدم نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) في برنامج WIEN2k لدراسة المركب TiNi هيكلية وإلكترونية. في حالة التوازن (الاستقرار)، وقد قمنا بإيجاد حجم الخلية حيث  $a = 3.0143$  وهو قريب من القيمة التجريبية  $a = 3.015 \text{ \AA}$ . من خلال برنامج WIEN2K تمكنا من دراسة عصابات الطاقة و كثافة الحالات وكثافة الإلكترونات. وهذه الخصائص تظهر الطابع المعدني من TiNi والمجمع الرئيسي للروابط هو Ni.

كلمات مفتاحية: نظرية الكثافة الوظيفية، بنية العصابات، WIEN2K.